

Modellierung des Phasengleichgewichts bei der Quellung von ionischen und nichtionischen Hydrogelen in wässrigen Lösungen

vom Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik
der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Yury Orlov
aus Pyatigorsk, Russland

Kaiserslautern 2007

D 386

Modellierung des Phasengleichgewichts bei der Quellung von ionischen und nichtionischen Hydrogelen in wässrigen Lösungen

vom Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik
der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Yury Orlov
aus Pyatigorsk, Russland

Eingereicht am: 21.03.2007
Mündliche Prüfung am: 21.06.2007

Promotionskommission:
Vorsitzender: Prof. Dipl.-Ing. Dr. tech. H.-J. Bart
Referenten: Prof. Dr.-Ing. G. Maurer
Prof. Dr.-Ing. M. Kind

Dekan: Prof. Dr.-Ing. J. Aurich

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2002-2007 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter von Herrn Prof. Dr. Maurer am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Universität Kaiserslautern.

Herr Prof. Dr. Maurer hat die Arbeit angeregt und stand mir stets mit Rat und Tat zur Seite. Für die zahlreichen fruchtbaren und harmonischen Diskussionen, die über das rein fachliche Gebiet hinausgingen, sei ihm an dieser Stelle besonders gedankt.

Herrn Prof. Dr. Kind danke ich für die Übernahme des Koreferates und für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse. Herrn Prof. Dr. Bart danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Technische Thermodynamik bedanke ich mich für ein angenehmes Arbeitsklima und eine stets freundschaftliche Zusammenarbeit. Herrn Uhrig, mit dem ich während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter das Büro teilte, danke ich für die Unterstützung im Lehrstuhllalltag. Auch danke ich Frau Reim für ihre Hilfe in fachlichen und organisatorischen Fragen.

Besonders möchte ich mich bei meinen Eltern, meiner Schwester und meiner Freundin Katya Sahandzhieva bedanken, die mit großem Verständnis und Einfühlungsvermögen ein angenehmes und gut funktionierendes persönliches Umfeld geschaffen und somit entscheidend zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen haben.

Neustadt an der Weinstrasse im August 2007

Yury Orlov

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen, Abkürzungen und Indizes	VII
Abstract.....	XI
1 Einleitung.....	1
2 Hydrogele: Grundlagen, Einsatzmöglichkeiten und Quellungseigenschaften.....	3
2.1 Grundlagen	3
2.2 Einsatzmöglichkeiten von Hydrogelen	6
2.3 Quellung nichtionischer Hydrogele in wässrigen Lösungen.....	7
2.4 Quellung ionischer Hydrogele in wässrigen Lösungen.....	13
3 Thermodynamische Beschreibung von Quellungsgleichgewichten.....	18
3.1 Grundlagen der Mischphasenthermodynamik	18
3.1.1 Fundamentalgleichung und Gibbs-Duhem-Gleichung.....	18
3.1.2 Chemisches Potential, Referenzzustände und Exzessgrößen.....	19
3.2 Phasengleichgewichtsbedingungen für gelhaltige Systeme.....	22
4 Thermodynamische Modelle.....	25
4.1 VERS-Modell.....	25
4.2 UNIQUAC-Modell.....	28
4.3 Free-Volume-Beitrag	29
4.4 Modelle zur Beschreibung der Helmholtz-Energie des Netzwerks	31
5 Korrelation des Quellverhaltens von (IPAAm/NaMA)Gelen in wässrigen, salzhaltigen Lösungen.....	34
5.1 System (IPAAm/NaMA)Gel-Wasser-Natriumchlorid.....	34
5.2 System (IPAAm/NaMA)Gel-Wasser-Dinatriumhydrogenphosphat.....	40
6 Korrelation des Quellverhaltens von (VP/NaMA)Gelen in wässrigen salzhaltigen Lösungen.....	44
6.1 System (VP/NaMA)Gel-Wasser-Natriumchlorid	44
6.2 System (VP/NaMA)Gel-Wasser-Dinatriumhydrogenphosphat.....	48

7	Korrelation des Quellverhaltens von (IPAAm/NaMA)Gelen in wässrig/organischen Lösungen.....	52
7.1	Einfluss auf die Gibbssche Energie.....	52
7.2	Einfluss auf die Helmholtz-Energie des Netzwerks.....	54
7.3	System (IPAAm/NaMA)Gel-Wasser-Aceton	55
7.4	System (IPAAm/NaMA)Gel-Wasser-Ethanol	58
7.5	System (IPAAm/NaMA)Gel-Wasser-Essigsäure	60
7.6	Systeme (IPAAm/NaMA)Gel-Wasser-Butanol und (IPAAm/NaMA)Gel-Wasser-Methylisobutylketon	65
8	Korrelation des Quellverhaltens von (VP/NaMA)Gelen in wässrig/organischen Lösungen.....	70
8.1	System (VP/NaMA)Gel-Wasser-Ethanol	70
8.2	System (VP/NaMA)Gel-Wasser-Aceton	74
8.3	System (VP/NaMA)Gel-Wasser-Essigsäure.....	77
9	Zusammenfassung.....	82
	Literaturverzeichnis.....	85
A	Ergänzungen zu den Ergebnissen der Modellierung.....	92
A.1	Free-Volume-Beitrag	92
A.2	Ermittlung von Reinstoffparametern der Gelmatrix	95
A.3	Reinstoffdaten aller verwendeten Komponenten	96
A.4	VERS-Modell und erweitertes Netzwerkmodell.....	97
A.5	UNIQUAC-FV Modell und erweitertes Netzwerkmodell	99
A.6	UNIQUAC Modell und Netzwerkmodell	101
B	Ergebnisse der Berechnungen (auf beiliegender CD)	

Formelzeichen, Abkürzungen und Indizes

Lateinische Formelzeichen

a	Aktivität
A^m	Helmholtz-Energie
A_ϕ	Debye-Hückel-Parameter
A	binärer Wechselwirkungsparameter
A	Anpassungsparameter
b	Pitzer-Parameter
B	ternärer Wechselwirkungsparameter
c	beliebiges Konzentrationsmaß
c	Parameter zur Beschreibung des effektiven externen Freiheitsgrades
C_1	Netzwerkparameter
f	Funktion
f_1	Netzwerkparameter
f_{Korr}	Korrekturfaktor
G	Gibbssche Energie
I	Ionenstärke
k	empirischer Parameter
K_{diss}	Dissoziationsgleichgewichtskonstante
K_D	Gleichgewichtskonstante der Dimerisierung
l	Abkürzung im UNIQUAC-Modell
l_B	Bjerrumlänge
m	Masse
m	Molalität
M	Molmasse
n	Molzahl
N	Anzahl der Komponenten
N	Teilchenzahl
N_A	Avogadro-Zahl
$N_{K,i}$	Anzahl der Gruppen K in einem Molekül i
p	Druck
q	Oberflächenparameter einer Gruppe
q	Quellungsgrad

VIII

q	Beitrag zur Zustandssumme
Q	Oberflächenparameter eines Moleküls
Q	Zustandssumme der kanonischen Gesamtheit
r	Volumenparameter
R	universelle Gaskonstante
S	Entropie
T	Temperatur
u	Wechselwirkungsenergie
v	molares Volumen
\tilde{v}	reduziertes Volumen
v^*	Hartkugelvolumen
V	Volumen
x	Molenbruch
y	Molanteil in der Gasphase
z	Ladungszahl
z	Koordinationszahl im UNIQUAC-Modell

Griechische Formelzeichen

α	Konstante im Pitzer-Ansatz, bzw. im VERS-Modell
Δ	Differenzgröße
γ	Aktivitätskoeffizient
μ	chemisches Potential
θ	relativer Oberflächenanteil
ν	Teilchenverhältnis
ν	Anzahl der Segmente
ξ	Massenanteil
ϕ	Volumenanteil
φ	Funktionalität des Netzwerks
Λ	de Broglie Wellenlänge
σ	geometrischer Faktor
τ	Wechselwirkungsparameter

Abkürzungen

But	Butanol
Cl ⁻	Chlorid-Ion
Ess	Essigsäure (Monomere)
Ess ₂	Essigsäure (Dimere)
FV	Free Volume
GM	Gelmatrix
HAC	Essigsäure
HMA	Methacrylsäure
HPO ₄ ²⁻	Hydrogenphosphat-Ionen
IPAAm	N-Isopropylacrylamid
Ko	Komonomer
MBA	N-N'-Methylenbisacrylamid
MIBK	Methylisobutylketon
Na	Natrium
Na ⁺	Natrium-Ionen
NaMA	Natriummethacrylat
NaCl	Natriumchlorid
Na ₂ HPO ₄	Dinatriumhydrogenphosphat
PIPAAm	Poly-Isopropylacrylamid
PVP	Poly-Vinyl-2-pyrrolidon
Ref	Referenzzustand
Ver	Vernetzer
VP	N-Vinyl-2-pyrrolidon
W	Wasser
WW	Wechselwirkungen

Tiefgestellte Indizes

0	im ungespannten Zustand
Cl ⁻	Chlorid-Ion
D	Dimere
Diss	Dissoziation
exp	experimentell
ext.	extern
Eth	Ethanol
Ess	Essigsäure
f	freies Volumen
fl	flüssige Phase
FV	Free Volume
GEL	Gel
Ges	gesamt
GM	Gelmatrix
id.Gas	ideales Gas
int.	intern
i,j,k	Komponente i,j,k
ij	zwischen Komponente i und j
ijk	zwischen Komponente i und j und k
IPAAm	N-Isopropylacrylamid
Kette	Kette
Ko	Komonomere
Kug	Kugel
LM	Lösungsmittel
M	Monomere
MA ⁻	Methacrylat-Ionen
Mon	Monomer
Na ⁺	Natrium-Ionen
NaMA	Natriummethacrylat
org.LM	organisches Lösungsmittel
Poly	Polymer
r, v	Beitrag der Rotations-und Vibrationsfreiheitsgrade
rein liq.	reine flüssige Komponente

theor	theoretisch
Ver	Vernetzer
W	Wasser

Hochgestellte Indizes

I	Phase I, flüssige Phase
II	Phase II, Gelphase
*	Hartkugel
C	kombinatorischer Beitrag
D.H	Debye-Hückel
exp	experimentelle
E	Exzess
FV	Free Volume
ion	ionisches Gel
m	Membran
nichtion	nichtionisches Gel
real	reales Verhalten
R	residualer Beitrag
Ref	Referenzzustand
theor	theoretisch
tr	trocken

Abstract

Hydrogels are cross-linked macromolecules of predominantly hydrophilic monomers. The cross-linking results in an elastic network. Synthetic as well as natural hydrogels are used and discussed for various applications, e.g., for controlled drug delivery systems, for hygienic means as absorbing agents, for biosensors etc.. Hydrogels can absorb large amounts of liquid components when brought into contact with an appropriate liquid phase. Vice versa, under certain conditions they can release the formerly absorbed materials. These processes are called “swelling” and “shrinking”. The amount of absorbed solution is determined by the interplay of intermolecular forces and elastic forces acting on the cross-linked polymer chains. Such interplay sometimes results in a sudden volume change when the external environmental conditions (e.g., temperature, solvent composition or electromagnetic stimulus) are slightly changed.

The present work deals with the modelling of the equilibrium between a hydrogel phase and a surrounding liquid. It complements previous experimental work at the University of Kaiserslautern [1,2] on such phase equilibria in systems with synthetic, ionic as well as non-ionic hydrogels. These hydrogels were synthesized either from a single nonionic monomer (either N-isopropyl acrylamide (IPAAm) or N-vinylpyrrolidone (VP)) or they consisted of one of those non-ionic monomers and the ionic comonomer sodium methacrylate - all using the same cross-linking agent. Two thermodynamic models were used to correlate/predict the swelling equilibrium. The models separate the liquid mixture properties of the gel phase from its elastic properties. Each of these methods combines an equation for the Gibbs excess energy of an aqueous solution of non-cross-linked polymer chains with an equation for the Helmholtz energy of an elastic network. As there is no thoroughly tested method available to describe the Gibbs excess energy of aqueous solutions that contain simultaneously polymers, low molecular organic solvents and strong electrolytes, two different models for the Gibbs excess energy had to be used. The modelling of the swelling equilibrium in aqueous solutions of strong electrolytes was achieved with an osmotic virial equation (VERS model) whereas a combination of the UNIQUAC model with a “free-volume” correction (FV-model) was used to describe the Gibbs excess energy in aqueous/organic, but nonelectrolyte solvents. The elastic properties of the gel were described by an extended phantom network theory.

The swelling equilibrium of nonionic IPAAm hydrogels in aqueous solutions of two single salts (NaCl and Na₂HPO₄) was described. The extension to the swelling equilibrium of ionic

hydrogels additionally considered the dissociation equilibrium of the ionic comonomer sodium methacrylate and an empirical modification of the phantom network theory that accounts for the strong swelling of such ionic gels in aqueous solutions. Most model parameters (interaction parameters and dissociation constant of NaMA) were determined from independent experimental data. Only some model parameters (including one network parameter for each hydrogel) had to be fitted to the degree of swelling in pure water. The extension from nonionic to ionic hydrogels required some additional parameters which were adjusted to some of the experimental data from the doctoral dissertations of X. Xu [1] and A. Hüther [2] for the swelling of ionic hydrogels in aqueous solutions of sodium chloride. The resulting model allows for reliable predictions. In particular, it allows to predict quantitatively the changes that are observed when NaCl is replaced by Na₂HPO₄, and the effects of a variation of some characteristic properties (e.g., concentration of monomer, crosslinker, comonomer) of the hydrogel.

The swelling behaviours of nonionic VP hydrogels and ionic VP/NaMA hydrogels in aqueous solutions of the same single salts were also correlated/predicted using the VERS model together with the phantom network theory. The model reliably predicts the influence of some characteristic properties of the hydrogels (e.g., concentrations of crosslinker and comonomer during preparation) on the degree of swelling of VP/NaMA hydrogels in aqueous solutions of NaCl as well as in aqueous solutions of Na₂HPO₄.

A simplified thermodynamic model was used to describe the swelling behaviour of IPAAm/NaMA hydrogels in aqueous solutions of five single organic solvents (acetone, ethanol, acetic acid, butanol and MIBK). The liquid mixture properties of the gel phase were approximated by those of a mixture of polymer chains, water, organic solvent and counterions which dissociate from the ionic groups of the network. The Gibbs excess energy of that liquid was described by combining the UNIQUAC model for nonelectrolyte solutions with the free-volume theory (which is to account for the influence of the shape (length) of the polymer chains). The elastic properties of the gel are described through the phantom network theory. Although most parameters of the model are available from previous work [2] on the swelling of nonionic hydrogels in such aqueous solutions, some model parameters (e.g., dissociation constants for NaMA in the pure solvent components) had to be adjusted (or estimated). The model allows for a reliable description of the degree of swelling of IPAAm/NaMA hydrogels in the investigated aqueous solutions.

A modified UNIQUAC model (that neglects the combinatorial contributions) together with the phantom network theory was used for the calculation of the swelling of VP hydrogels in aqueous/organic liquid mixtures. The influence of NaMA on the swelling/shrinking of ionic hydrogels in aqueous-organic mixtures was also addressed. The prediction results for the degree of swelling agree with the experimental results for the swelling behaviour of VP/NaMA hydrogels in aqueous solutions of acetone or ethanol, if the influence of the organic solvent on the dissociation of NaMA is taken into account. There is a good agreement between prediction and experiment for the swelling equilibrium of VP/NaMA hydrogels in water-acetic acid mixtures. In such mixtures the ionic hydrogels swell stronger than the nonionic ones at low acetic acid concentrations whereas they curiously swell less at rather high acetic acid concentrations. The developed model predicts that behavior quantitatively when an ion exchange reaction is introduced (complete exchange of all sodium ions in the polymer network by hydrogenium ions from acetic acid).

Future work is to deal with an extension of the modeling to the swelling equilibrium of more complex hydrogels, for example, of hydrogels with polyampholytic comonomers or with amphoteric comonomers and to interpenetrating hydrophilic networks.

1 Einleitung

Ein Gel ist ein dreidimensionales makroskopisches Netzwerk aus Polymerketten, welche durch chemische Bindungen oder starke physikalische Kräfte verknüpft sind. Wenn die Segmente des Netzwerks überwiegend aus hydrophilen Monomeren bestehen, spricht man von einem Hydrogel. In wässrigen Lösungen quellen Hydrogele. Dabei kann ihre Masse stark zunehmen. Durch den hohen Flüssigkeitsgehalt und die Vernetzung weisen Hydrogele sowohl Eigenschaften von Flüssigkeiten als auch von Feststoffen auf.

In der Natur sind Gele weit verbreitet. So bestehen der Glaskörper des menschlichen Auges, die Hornhaut und der Knorpel aus Gel. Die Oberflächen von Magen und Lungen sind auch mit Gelschichten bedeckt. Aber die wohl bekanntesten natürlichen Gele sind die Götterspeise und das Eiweiß des gekochten Eis. Chemisch vernetzte synthetische Hydrogele gewinnen eine zunehmende Bedeutung in der Industrie und im täglichen Leben. Sie werden z.B. als Superabsorber in der Landwirtschaft, in der Lebensmitteltechnik und für medizinisch/hygienische Zwecke eingesetzt. Synthetische Hydrogele werden als weiche Kontaktlinsen oder als Implantate eingesetzt. In der Pharmazie und in der Biotechnologie sind so genannte „intelligente Gele“ von großem Interesse. Solche Gele bestehen aus vernetzten sensitiven Polymeren und können auf einen geringen physikalischen oder chemischen Stimulus mit drastischen Eigenschaftsänderungen reagieren. Außerdem ist es möglich, durch Kopolymerisation verschiedener Monomere mehrere Sensitivitäten im Gel zu vereinen. Diese Besonderheiten werden z.B. in „Drug-Delivery Systems“ zur kontrollierten Freisetzung von Medikamenten genutzt.

Die Kenntnis des Quellverhaltens ist eine wesentliche Voraussetzung für die Optimierung des Einsatzes von Hydrogelen. Daraus folgt, dass Modelle sowohl zur Korrelation als auch zur Vorhersage des Quellungsgleichgewichtes benötigt werden. Die Anwendung molekularstatistischer Methoden auf solche Systeme ist leider bisher wenig erfolgreich. Es gibt keine Methoden, die, ausgehend von den molekularen Charakteristiken der Komponenten, die quantitative Berechnung eines Quellungsgleichgewichtes erlauben. Deshalb erfolgt die Modellierung der Quellungseigenschaften gelhaltiger Systeme mit semiempirischen Methoden. Ziel der vorliegenden Arbeit ist, mit Hilfe solcher semiempirischer Modelle das Quellungsgleichgewicht synthetischer Gele in salzhaltigen,

bzw. wässrig/organischen Lösungen zu beschreiben. Dabei wurde besonderer Wert auf die Verwendung konsistenter thermodynamischer Ansätze gelegt, um das Verständnis der Effekte bei der Quellung des Gels soweit quantitativ zu erfassen, dass auch Vorhersagen zum Einfluss wichtiger Parameter gelingen. Die Modellierungsarbeiten basieren auf umfangreichen experimentellen Untersuchungen von Xu [1] und Hüther [2], die Quellungsgleichgewichte verschiedener synthetischer, chemisch vernetzter Hydrogele auf Basis von N-Isopropylacrylamid und Vinyl-2-pyrrolidon (sowohl mit, als auch ohne das ionische Komonomer Natriummethacrylat) vermessen haben.

2 Hydrogele: Grundlagen, Einsatzmöglichkeiten und Quellungseigenschaften

Im folgenden Kapitel werden einige Angaben zum Aufbau und zu den Einsatzgebieten synthetisch hergestellter Hydrogele gemacht. Danach wird ein phänomenologischer Überblick über das Quellverhalten von Hydrogelen in wässrigen Lösungen gegeben. Dabei wird zwischen nichtionischen und ionischen Hydrogelen unterschieden. Es werden überwiegend die Quellungseigenschaften von Hydrogelen auf Basis von N-Isopropylacrylamid erläutert, da diese Hydrogele in der Anwendung seit einigen Jahren immer mehr in den Vordergrund rücken und auch einen Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bilden.

2.1 Grundlagen

Ein polymeres Gel ist ein dreidimensionales, makroskopisches Netzwerk [3,4], bestehend aus Polymerketten, welche durch chemische Bindungen und/oder starke physikalische Kräfte bzw. Verknäulung verbunden sind. Besteht das Netzwerk überwiegend aus hydrophilen Komponenten, so spricht man von einem Hydrogel. Man unterscheidet zwischen natürlichen und synthetischen Hydrogelen. In der vorliegenden Arbeit werden ausschliesslich synthetische Hydrogele betrachtet.

Die Einteilung der synthetischen Hydrogele hängt von ihren physikalischen Eigenschaften und ihrer chemischen Zusammensetzung ab. Allgemein unterscheidet man zwischen homopolymeren, kopolymeren und interpenetrierenden Hydrogelen:

- Homopolymere Hydrogele sind aus einem Monomertyp aufgebaut.
- Kopolymere Hydrogele bestehen aus mindestens zwei Monomertypen. Die Anordnung der Monomere kann statistisch oder in „Blöcken“ erfolgen.
- Interpenetrierende Hydrogele bestehen aus zwei Netzwerken, die nicht durch gemeinsame chemische Vernetzung verbunden sind. Sie durchdringen sich gegenseitig und können nicht physikalisch getrennt werden [5].

Zudem werden Hydrogele nach der Ladung des Netzwerks kategorisiert:

- Nichtionische oder neutrale Hydrogele enthalten nur nichtionische Komponenten im Netzwerk. In der Tabelle 2.1 sind die am häufigsten verwendeten Monomere für die Herstellung solcher Hydrogele zusammengestellt.

- Bei ionischen Hydrogelen werden positiv geladene (kationische Hydrogele) oder negativ geladene (anionische Hydrogele) Komponenten in das Netzwerk eingebaut. Der gleichzeitige Einbau anionischer und kationischer Monomere führt zu ampholytischen Hydrogelen. Typische Beispiele für geladene Monomere sind in der Tabelle 2.1 angegeben [6].

Tabelle 2.1: Ausgewählte Monomere zur Herstellung von Hydrogelen

Name	Summenformel
<i>Neutrale Monomere</i>	
Acrylamid	$H_2C=CHCONH$
n-Isopropylacrylamid	$H_2C=CHCONHCH(CH_3)_2$
Methylmethacrylat	$H_2C=C(CH_3)COOCH_3$
(2-Hydroxyethyl) methacrylat	$H_2C=C(CH_3)COO(CH_2CH_2OH)$
N-Vinylpyrrolidon	$H_2C=CHN(C_3H_6)CO$
N-Vinylcaprolactam	$H_2C=CHN(C_7H_{14})CO$
Vinylacetat	$H_2C=CHCOOCH_3$
<i>Anionische Monomere</i>	
Acrylsäure	$H_2C=CHCOOH$
p-Styrolsulfonsäure	$H_2C=CHC_6H_4SO_3H$
Itaconsäure	$H_2C=C(COOH)CH_2COOH$
Crotonsäure	$CH_3CH=CHCOOH$
Natriumstyrolsulfonat	$H_2C=CHC_6H_4SO_3Na$
Natriumacrylat	$H_2C=CHCOONa$
Natriummethacrylat	$H_2C=C(CH_3)COONa$
<i>Kationische Monomere</i>	
Aminoethylmethacrylat	$H_2C=C(CH_3)COOCH_2CH_2NH_2$
N,N-dimethylaminoethylmethacrylat	$H_2C=C(CH_3)COOCH_2CH_2N(CH_3)_2$
Vinylbenzyltrimethylammonium chlorid	$H_2C=CHC_6H_4CH_2N(CH_3)_3Cl$

Bei der Herstellung synthetischer Hydrogele unterscheidet man zwei Synthesewege [7]. Einerseits erhält man Hydrogele durch gleichzeitige Polymerisation der Monomere und Vernetzung der Polymerketten, z.B. in einer radikalischen Lösungspolymerisation. Andererseits kann aber die Herstellung/Vernetzung auch zweistufig erfolgen. Zunächst werden definierte lineare oder verzweigte Polymere (precursor), die an Seitenketten freie funktionelle Gruppen tragen, synthetisiert. Danach werden die Seitenketten, z.B. durch Vulkanisation oder Bestrahlung chemisch oder photochemisch vernetzt. Bei solchen „end-linking“ Polymerisationsmethoden werden die erwünschten Netzwerkstrukturen durch eine Variation der Precursorarchitektur erreicht.

Die Kennzeichnung der Zusammensetzung eines polymeren Netzwerks erfolgt in der Regel durch sekundäre Angaben wie Art und Menge der Edukte, da die Polymerisation und die Vernetzung in hohem Maße unkontrollierbare Reaktionen sind. Häufig werden in der

Literatur zur Kennzeichnung der Hydrogele zusätzlich zu den Angaben zur Art des Monomers und des Vernetzers folgende Größen verwendet: die Gelmatrixkonzentration, der Vernetzeranteil und der Komonomeranteil [8-11].

Die Gelmatrixkonzentration ist der Massenanteil der netzwerkbildenden Komponenten, bezogen auf die Gesamtmasse der Polymerisationslösung:

$$\xi_{GM} = \frac{m_{Mon} + m_{Ko} + m_{Ver}}{m_{Ges}^0}. \quad (2.1)$$

Der Vernetzeranteil ist das Verhältnis der Molzahl des Vernetzers zur Summe der Molzahlen von Monomeren, Vernetzer und Komonomeren:

$$y_{Ver} = \frac{n_{ver}}{n_{ver} + n_{Mon} + n_{Ko}}. \quad (2.2)$$

Der Komonomeranteil ist das Verhältnis der Molzahl des Komonomeren zur Summe der Molzahlen von Monomeren und Komonomeren:

$$y_{Ko} = \frac{n_{Ko}}{n_{Mon} + n_{Ko}}. \quad (2.3)$$

Die wohl bekannteste Besonderheit von Hydrogelen ist ihre hohe Saugfähigkeit. Wenn ein nicht allzu stark vernetztes Hydrogel in Wasser gelegt wird, dringt das Lösungsmittel ins polymere Netzwerk ein. Die Masse der absorbierten Flüssigkeit kann mehr als hundertfach größer als die Masse des trocknen Hydrogels sein. Die damit verbundene Massenänderung des Hydrogels wird als Quellung bezeichnet. Quantitativ kann die Quellung mit dem massenbezogenen Quellungsgrad ausgedrückt werden. Dieser ist der Quotient aus der Masse des gequollenen (m_{GEL}) und der Masse des getrockneten (m_{GEL}^{tr}) Hydrogels:

$$q = \frac{m_{GEL}}{m_{GEL}^{tr}}. \quad (2.4)$$

Häufig wird auch in der Literatur der volumenbezogene Quellungsgrad als Maß für die Quellung benutzt [12]. Dieser ist das Verhältnis des Volumens des Hydrogels in gequollenem Zustand V_{GEL} zum Volumen des Hydrogels bei der Herstellung V_{GEL}^0 :

$$Q = \frac{V_{GEL}}{V_{GEL}^0}. \quad (2.5)$$

Eine interessante Besonderheit von Hydrogelen besteht darin, dass der gelförmige Zustand sich zwischen dem flüssigen und dem festen Zustand befindet [3,13]. Flüssigkeitseigenschaften resultieren aus der Tatsache, dass die überwiegende Komponente

eines hochgequollenen Hydrogels eine Flüssigkeit ist. Durch die Vernetzung erhält das Gel jedoch auch elastische Eigenschaften, die denjenigen von Festkörpern ähneln.

2.2 Einsatzmöglichkeiten von Hydrogelen

In vielen Verbraucherprodukten findet man synthetisch hergestellte Hydrogele. Die Fähigkeit der Hydrogele, große Mengen von Wasser zu absorbieren, bestimmt ihre Anwendung als „Superabsorber“ für hygienische Zwecke (z.B. in Babywindeln) [14]. In der Lebensmitteltechnik werden Hydrogele als den Wassergehalt steuernde Medien verwendet. Dünnere Gelschichten (Blätter) helfen Fisch und Fleisch frisch zu halten, da sie die Waren feucht halten und gleichzeitig überschüssige Flüssigkeit absorbieren. Hydrogele auf der Basis von Vinylalkohol werden zur Regulierung der Feuchtigkeit in Wundpflastern und Salben verwendet [15,16]. Vernetzte Polymere werden in der Landwirtschaft zur Wasserspeicherung (zur Verbesserung der Bodenqualität) eingesetzt [17-19]. Hydrogele sind in der Fototechnologie üblich, da sie lichtdurchlässig sind und lichtsensitive Stoffe aufnehmen können [4]. Die Trennungs- und Diffusionscharakteristiken von Hydrogelen werden in der Elektrophorese und in der Chromatographie genutzt [20]. Hydrogele besitzen ähnliche physikalische Eigenschaften wie menschliches Gewebe. Dank ihres hohen Wassergehaltes, ihrer Plastizität und ihrer Sauerstoffdurchlässigkeit finden Hydrogele Anwendung in der Ophthalmologie als weiche Kontaktlinsen [21,22] und in der Chirurgie als Implantate [23]. Zur gesteuerten Freisetzung von Medikamenten werden in der Pharmazie die Hüllen von Mikrokapseln, bzw. ganze Mikrokapseln aus temperatur-und/oder pH-sensitivem Hydrogel hergestellt. Diese so genannten „Drug-Delivery Systems“ können beim Erreichen der Wirkstelle im menschlichen Körper einen Wirkstoff (langsam oder augenblicklich) abgeben. Diese Wirkstelle wird durch Veränderungen der Temperatur und/oder des pH-Wertes um das Hydrogel angezeigt. Bei Hydrogelen auf Basis sensitiver Polymerer kann ein enormer Wechsel des Volumens durch kleine Veränderungen äußerlicher Bedingungen, (z.B. Temperatur, Zusammensetzung der Lösung, elektrische oder magnetische Felder) ausgelöst werden [28-30]. Dieses Prinzip wird in Sensoren, Schalteinheiten oder Mikroventilen genutzt [31,32].

Es ist unmöglich im Rahmen dieses Kapitels alle Einsatzgebiete von Hydrogelen zu erwähnen. Eine der vielversprechendsten zukünftigen Anwendungen ist der Einsatz von

Hydrogelen zur Umwandlung chemischer Energie in mechanische Arbeit [33,34]. In dem einfachsten chemisch-mechanischen Umwandler durchläuft das Hydrogel einen Kreisprozess bei der Bewegung eines Gewichtes im Schwerfeld. Die Bewegung des Gewichtes resultiert zunächst aus der Schrumpfung des Hydrogels bei Zugabe eines Fällmittels. Das Senken des Gewichtes wird durch Verdünnung des Fällmittels z.B. mit Wasser ausgelöst. Ein anderes zukünftiges Anwendungsgebiet der Hydrogele auf der Basis von Diblock-Kopolymeren ergibt sich aus der Fähigkeit solcher Polymere, sich zu regelmäßigen Mesostrukturen zu organisieren [35]. Die Morphologie und der Typ der Mesostruktur im Hydrogel lassen sich dabei über Änderungen äußerlicher Bedingungen einstellen. Diese Eigenschaften geben Anregungen z.B. für die Entwicklung von Mikroreaktoren, Nanosieben und neuen umgebungssensitiven Materialien.

2.3 Quellung nichtionischer Hydrogele in wässrigen Lösungen

In der Abbildung 2.1 ist das Quellverhalten einiger nichtionischer IPAAm-Hydrogele, die sich im Vernetzeranteil unterscheiden, in reinem Wasser bei 25 °C über der Gelmatrixkonzentration ξ_{GM} aufgetragen.

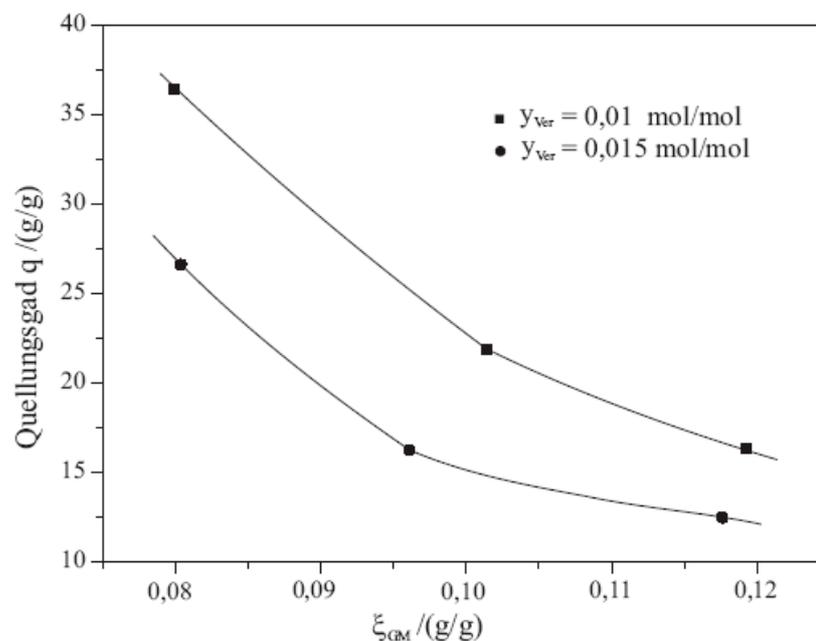


Abb. 2.1 Quellverhalten von IPAAm-Gelen in reinem Wasser bei 25 °C [1]

Man erkennt, dass der Quellungsgrad (bei festgehaltenem Vernetzeranteil) mit steigender Gelmatrixkonzentration abnimmt. Die Anzahl der Möglichkeiten für eine geometrische Verknäuelung der Polymerketten während der Polymerisation ist bei höherer Gelmatrixkonzentration größer, da die Konzentration der Monomere größer ist. Die Ketten können bei der Polymerisation sich gegenseitig durchdringen und sich verschlaufen. Dies führt zur Vergrößerung der Zahl der Vernetzungen und resultiert in einer Verringerung des Quellungsgrades. Außerdem sinkt mit abnehmender Gelmatrixkonzentration die Wahrscheinlichkeit, dass die Polymerketten chemisch vernetzt werden [36]. Bei festgehaltener Gelmatrixkonzentration nimmt mit steigendem Vernetzeranteil die Zahl der chemischen Vernetzungen und damit die Steifigkeit des Hydrogels zu. Dies hat wiederum eine Verringerung des Quellungsgrads zur Folge.

Der Einfluss der Temperatur auf die Quellung von Hydrogelen (sowie von linearen Polymerketten) wurde in der Literatur ausführlich untersucht [37,38]. Es kommen zwei Formen der Temperatursensitivität vor [9,39]. In Polymer/Lösungsmittelsystemen mit einer „Lower Critical Solution Temperature“ (LCST-Verhalten) sind die Polymere unterhalb einer kritischen Temperatur vollständig in einem Lösungsmittel löslich. Bei einer Temperatur oberhalb der LCST kann es jedoch zu einem Phasenzерfall kommen. Die umgekehrte Situation liegt bei Systemen mit „Upper Critical Solution Temperature“ (UCST-Verhalten) vor: mit sinkender Temperatur nimmt die Löslichkeit der Polymere ab und bei Temperaturen unterhalb einer UCST kann es zu einem Phasenzерfall kommen. Die meisten Polymerlösungen weisen ein LCST-Verhalten auf. Unter den Polymer/Wasser Systemen mit LCST-Verhalten wurden Polymere mit Amid-Gruppen (z.B. Poly-Isopropylacrylamid (PIPAAm) oder Poly-Acrylamid (PAAm)) am meisten untersucht. Im System PIPAAm-Wasser liegt die LCST zwischen ca. 32 °C und 35 °C (abhängig vom Polymerisationsgrad des Polymeren) [40]. Lösungen mit vernetzten Polymeren zeigen einen ähnlichen Einfluss der Temperatur, wie Lösungen der unvernetzten Polymere. Als Beispiel zeigt die Abbildung 2.2 Messwerte von Hirotsu [38] für das Quellverhalten zweier neutraler IPAAM-Hydrogele in reinem Wasser. Die Hydrogele unterscheiden sich nur in der Vernetzerkonzentration. Bei niedriger Temperatur sind diese Hydrogele gequollen. Mit steigender Temperatur nimmt zunächst das Volumen des Hydrogels nur wenig ab, bevor in einem schmalen Temperaturbereich (in der Nähe der LCST) ein Übergang der Hydrogele in den geschrumpften Zustand beobachtet wird. Wird die Temperatur weiter erhöht, ändert sich das

Volumen des Hydrogels nur geringfügig. Die Abbildung 2.2 stellt auch dar, dass das stark vernetzte Hydrogel einen kontinuierlichen Volumenübergang zeigt, während bei einem schwach vernetzten Hydrogel ein diskontinuierlicher Phasenübergang beobachtet wird.

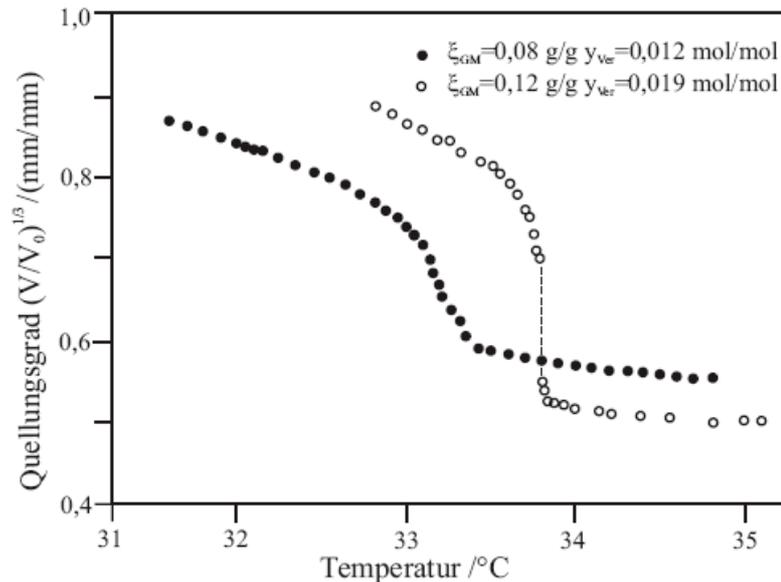


Abb. 2.2 Temperatureinfluss auf das Quellverhalten von IPAAm-Gelen in reinem Wasser [38]

Neben dem Einfluss der Temperatur wurden auch die Auswirkungen organischer Komponenten auf die Quellung von Hydrogelen in zahlreichen Arbeiten untersucht. Die Abbildung 2.3 zeigt als Beispiel typische experimentelle Ergebnisse für die Quellung von IPAAm-Hydrogelen in wässrigen Lösungen von Methanol bei drei Temperaturen [41].

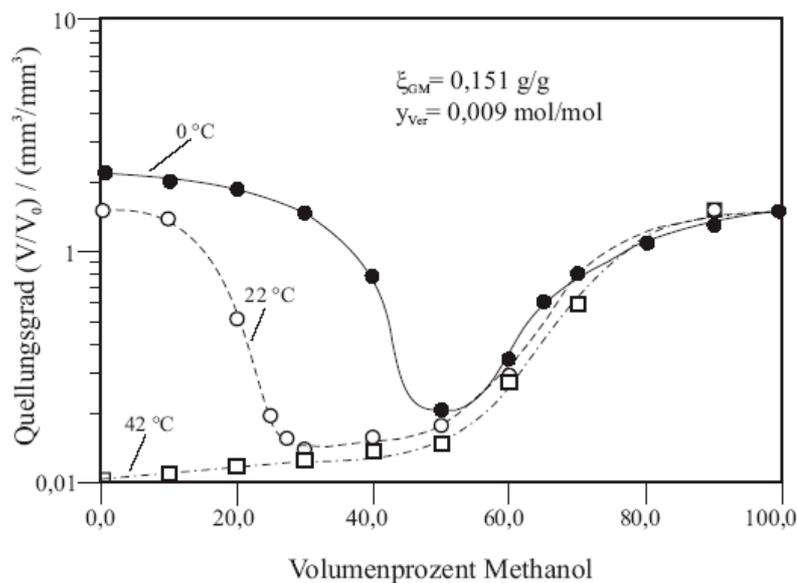


Abb. 2.3 Einfluss der Temperatur auf das Quellverhalten eines IPAAm-Gels in wässrigen Methanollösungen

Die untersuchten Hydrogele sind bei Temperaturen unter 30 °C sowohl in reinem Wasser als auch in reinem Methanol gequollen, jedoch werden in Mischungen aus Wasser und Methanol Übergänge vom gequollenen in den geschrumpften Zustand (und zurück) beobachtet. Bei Temperaturen über 30 °C liegt das Hydrogel in wasserreichen Lösungen geschrumpft vor. Ab einer Methanolkonzentration von etwa 55 Volumenprozent beginnt das Hydrogel zu quellen. In reinem Methanol ist der Quellungsgrad des Hydrogels kaum von der Temperatur abhängig. Der Einfluss der Methanolkonzentration auf die LCST des Systems (PIPAAm-Wasser-Methanol) ist in der Abbildung 2.4 gezeigt. Ist das Polymer in reinem Methanol gelöst, wird kein Phasenzfall beobachtet, da die LCST über der Siedepunkttemperatur von Methanol liegt. Bei Zugabe von Methanol zu einer wässrigen Polymerlösung sinkt die LCST. Bei etwa 55 Volumenprozent Methanol ist die LCST minimal (ca. -7,5 °C). Mit weiter steigendem Methanolgehalt nimmt die LCST rasch zu und beträgt bei etwa 70 Volumenprozent Methanol über 60 °C.

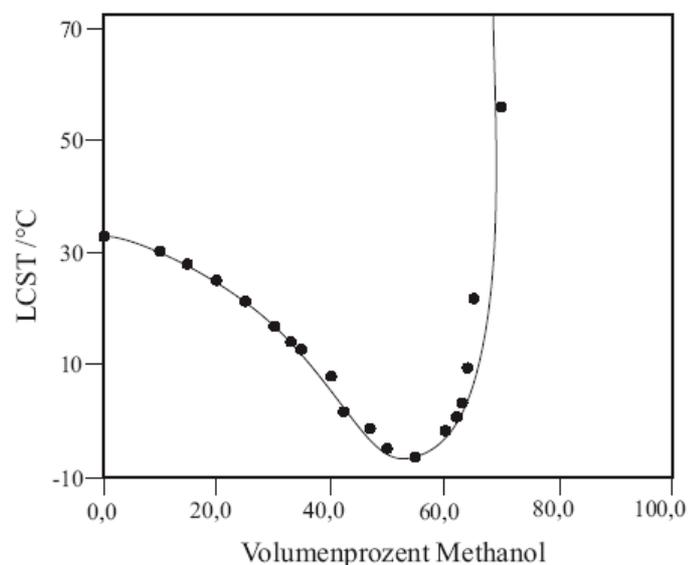


Abb. 2.4 Einfluss der Methanolkonzentration auf die LCST des Systems (PIPAAm-Wasser-Methanol) [42,43]

Vergleicht man die Abbildungen 2.3 und 2.4, dann erkennt man diese Abhängigkeit besser. Im Konzentrationsbereich von etwa 40 bis 63 Volumenprozent Methanol liegt die LCST unter 0 °C. Erwartungsgemäß sind die drei in der Abbildung 2.3 betrachteten Hydrogele geschrumpft. Sie sind gequollen, wenn die Methanolkonzentration größer als 72 Volumenprozent ist. Die (extrapolierten) Methanolkonzentrationen, bei denen eine sprunghafte Volumenänderung des Hydrogels auftritt, stimmen mit der Konzentration

überein, bei der die LCST erreicht wird. Analog zur Abbildung 2.2 bestätigt Hirotsu [44], dass bei einer Temperaturerhöhung - je nach Methanolkonzentration - das Volumen des Hydrogels kontinuierlich oder sprunghaft sinkt. In der Literatur sind einige Untersuchungen zum Einfluss anderer organischer Lösungsmittel wie z.B. Aceton, Ethanol, 1-Propanol und Dimethylsulfoxid auf die Quellung von IPAAm-Hydrogelen in wässrig/organischen Lösungen bekannt [45].

In der Literatur sind auch Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf die Quellung von Hydrogelen in salzhaltigen wässrigen Lösungen bekannt [46,47]. Part et al. [48] haben das Quellverhalten von IPAAm-Hydrogelen in wässrigen Lösungen von NaCl bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Abbildung 2.5 zeigt einige dieser Ergebnisse.

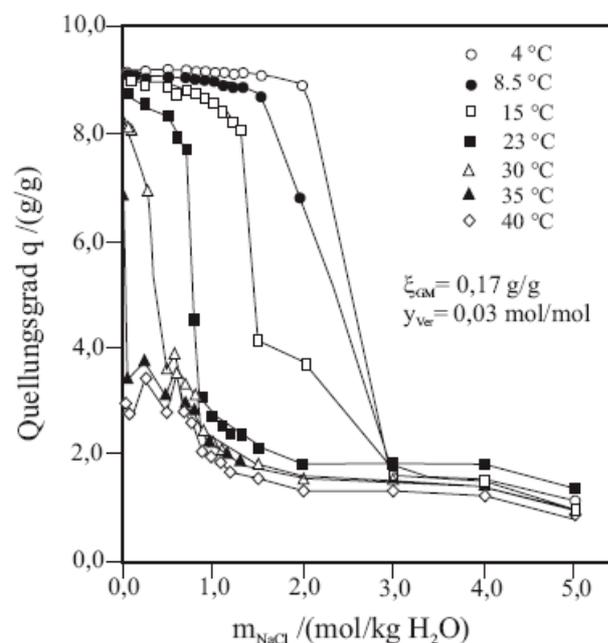


Abb. 2.5 Einfluss der Temperatur auf das Quellverhalten eines IPAAm-Gels in wässrigen Lösungen von NaCl [48]

Man erkennt, dass das Hydrogel bei 4 °C, bei Salzkonzentrationen bis zu etwa 2 Mol NaCl pro Kilogramm Wasser, im gequollenen Zustand vorliegt. Bei einer weiteren Erhöhung des Salzgehaltes sinkt der Quellungsgrad in einem schmalen Konzentrationsbereich von etwa 9 g/g auf etwa 2 g/g. In konzentrierten Salzlösungen ist das Hydrogel geschrumpft. Erwartungsgemäß ist der Quellungsgrad bei festgehaltener Salzkonzentration umso kleiner je größer die Temperatur ist. Der Quellungsgrad zeigt bei Temperaturen unterhalb 33 °C mit

zunehmender Salzkonzentration einen sprunghaften Verlauf, bei dem das Hydrogel vom gequollenen in den geschrumpften Zustand übergeht. In reinem Wasser sind bei Temperaturen über 33 °C die Hydrogele geschrumpft. Bei Zugabe von NaCl sinkt der Quellungsgrad von ca. 3 g/g auf 1,5 g/g. Bei den Untersuchungen zur LCST im System (PIPAAm-Wasser-NaCl) [48] wurde eine Minderung der kritischen Temperatur um mehr als 20 K beobachtet, wenn die Natriumchloridkonzentration von 0,1 mol/kg auf 1,5 mol/kg ansteigt. Der Zusatz von Natriumthiocyanat (NaSCN) dagegen bewirkt eine Abnahme der LCST in diesem Konzentrationsbereich um maximal 2 K. Erwartungsgemäß zeigen die Quellungsmessungen keine sprunghafte Volumenänderung des IPAAm-Hydrogels in wässrigen Natriumthiocyanatlösungen [48].

Über das Quellverhalten von IPAAm-Hydrogelen in wässrigen Polymerlösungen sind nur wenige Untersuchungen bekannt, z.B. [49,50]. Die Abbildung 2.6 zeigt Messwerte von Hüther [50] für den Quellungsgrad eines IPAAm-Hydrogels bei 25 °C als Funktion des Massenanteils verschiedener Poly-Ethylenglykole (PEG) mit Molmassen zwischen 400 g/mol und 35 000 g/mol.

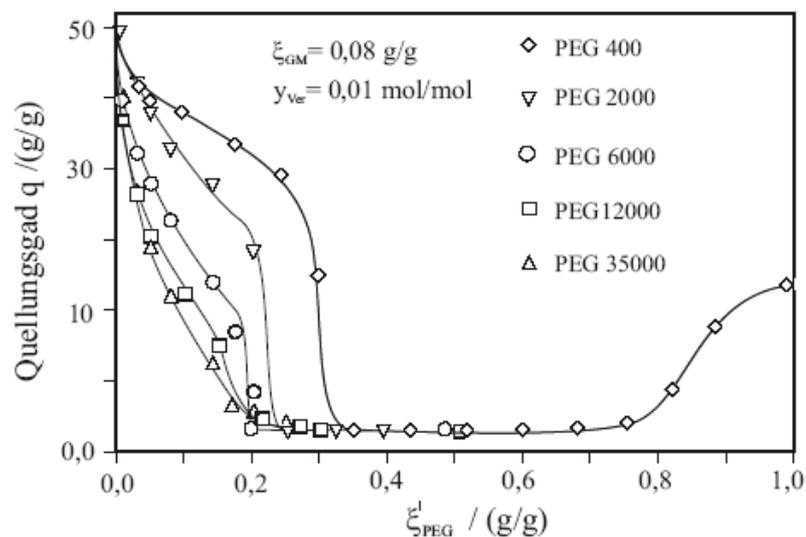


Abb. 2.6 Quellverhalten eines IPAAm-Gels in wässrigen Lösungen von PEG unterschiedlicher mittlerer Molmasse bei 25 °C [50]

Mit steigendem Massenanteil von (flüssigem) PEG 400 nimmt der Quellungsgrad zunächst langsam ab. Bei etwa 35 Massenprozent erfolgt ein Übergang in einen geschrumpften Zustand. Das Hydrogel bleibt über einen weiten Konzentrationsbereich geschrumpft und erhöht seinen Quellungsgrad erst wieder, wenn die PEG-Konzentration auf über 75 Massenprozent ansteigt. Die in diesen Untersuchungen eingesetzten höhermolekularen PEG-

Fraktionen sind fest und nur noch eingeschränkt in Wasser löslich. Mit steigender Molmasse des PEGs nimmt - bei konstantem Massenanteil des Polymeren in der wässrigen Lösung - der Quellungsgrad ab.

Dabei wurde auch der Einfluss der Molmasse des PEGs auf die Konzentrationsunterschiede zwischen einer wässrigen Polymerlösung und einer damit koexistierenden Hydrogelphase untersucht. Das niedrigmolekulare PEG 400 verteilt sich nahezu gleichmäßig auf die beiden koexistierenden Phasen. Die höhermolekularen PEG-Fractionen reichern sich dagegen in der das Gel umgebenden wässrigen Lösung an. Die Unterschiede in der Polymerkonzentration werden mit steigender Molmasse von PEG immer größer. Diesen Effekt bezeichnet man üblicherweise als „Größenausschluss“.

2.4 Quellung ionischer Hydrogele in wässrigen Lösungen

Der Einbau einer ionischen Komponente in ein neutrales, temperatursensitives Polymer führt zu interessanten Eigenschaften. Dazu zeigt die Abbildung 2.7 die Messwerte von Xu [1] für den Quellungsgrad einiger ionischer (IPAAm/NaMA)-Hydrogele in reinem Wasser. Die Gele unterscheiden sich im Komonomeranteil y_{K0} und im Vernetzeranteil y_{Ver} , jedoch nicht in der Gelmatrixkonzentration ξ_{GM} . Man erkennt den großen Einfluss von Natriummethacrylat auf die Quellung von Hydrogelen. Die Einführung ionischer Gruppen in ein ungeladenes Netzwerk vergrößert das Quellvermögen der Hydrogele im Wasser beträchtlich. Dies gilt auch, wenn der Anteil der ionischen Komonomere sehr gering ist. Ein (IPAAm/NaMA)-Hydrogel (mit $\xi_{GM} = 0,08$ g/g, $y_{Ver} = 0,015$ mol/mol und $y_{K0} = 0,03$ mol/mol) quillt in reinem Wasser viermal stärker als das nichtionische IPAAm-Hydrogel (mit gleicher Vernetzer- und Gelmatrixkonzentration). Die vom ionischen Hydrogel absorbierte Wassermenge beträgt das Hundertfache seiner trockenen Masse. Ähnlich wie bei nichtionischen Hydrogelen ist der Quellungsgrad ionischer Hydrogele umso größer, je kleiner der Vernetzeranteil ist. Auffallend ist die große Änderung des Quellungsgrades bei einer Änderung des Vernetzeranteils von $y_{Ver} = 0,015$ mol/mol auf $y_{Ver} = 0,02$ mol/mol (bei unveränderten Komonomer- und Gelmatrixkonzentrationen).

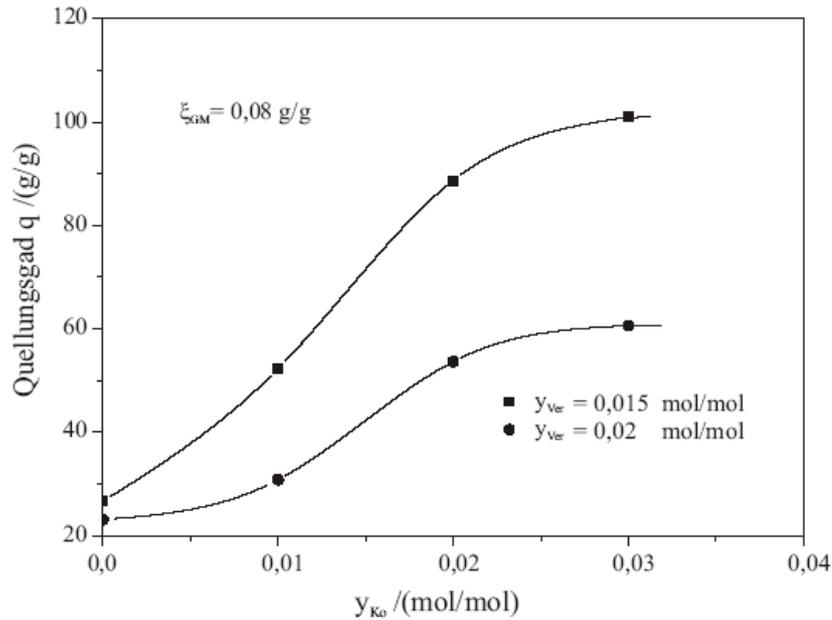


Abb. 2.7 Quellverhalten von (IPAAm-NaMA)Gelen in reinem Wasser bei 25 °C [1]

Die Abbildung 2.8 zeigt den Einfluss der Temperatur auf das Quellverhalten von (IPAAm/NaM)-Hydrogelen in reinem Wasser [51]. Der Quellungsgrad des nichtionischen Hydrogels nimmt mit steigender Temperatur kontinuierlich ab. Werden ionische Gruppen in das Hydrogel eingebaut, so sinkt der Quellungsgrad bei einer Temperaturerhöhung anfangs allmählich und später tritt ein diskontinuierlicher Phasenübergang auf.

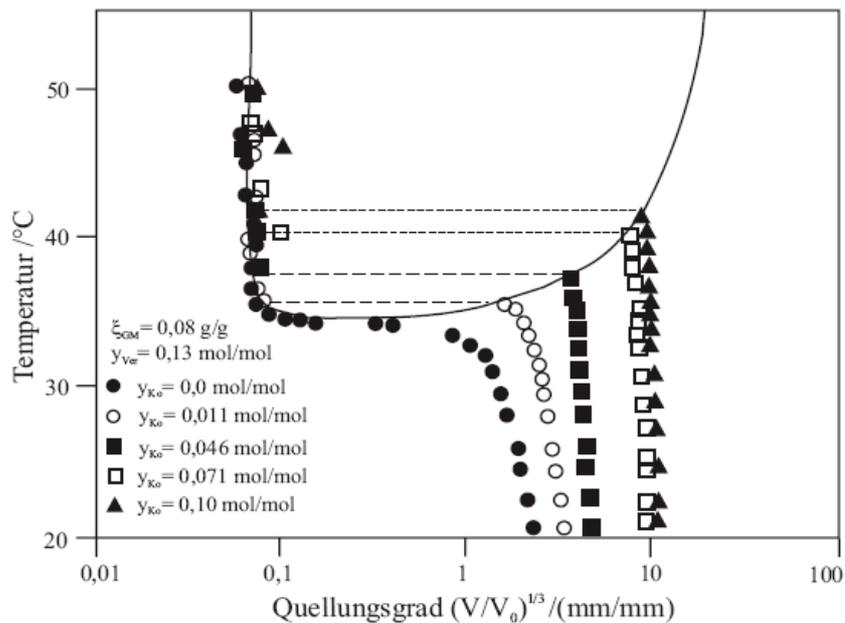


Abb. 2.8 Temperatureinfluss auf das Quellverhalten von (IPAAm-NaMA)Gelen in reinem Wasser

Die Breite des Phasenübergangs, sowie die Temperatur, bei der die abrupte Volumenänderung des Hydrogels auftritt, nehmen mit zunehmender Konzentration des ionischen Komonomeren im Netzwerk zu. Das Volumen des Hydrogels im kollabierten Zustand hängt dagegen nur geringfügig von der Konzentration der ionischen Gruppen ab.

In den letzten Jahrzehnten wurden zahlreiche Untersuchungen mit Hydrogelen, deren Quellverhalten vom pH-Wert abhängig ist, durchgeführt [52,53,54]. Die pH-Sensitivität von Hydrogelen tritt in der Regel dann auf, wenn im Netzwerk basische oder saure Komponenten eingebaut sind. Typische Vertreter basischer Komponenten sind Monomere mit Amino-Gruppen (z.B. Aminoethylmethacrylat oder N,N-dimethylaminoethylmethacrylat). Hydrogele, die nur saure Komonomere enthalten, liegen bei niedrigem pH-Wert im entquollenen Zustand vor, da die Säuregruppen ungeladen sind. Wird der pH-Wert erhöht (d.h. die Säuregruppe neutralisiert), deprotonieren die Säuregruppen. Die Gelmatrix wird geladen, da die Gegenionen dissoziieren und das Hydrogel quillt auf (siehe Abbildung 2.9). Das Hydrogel reagiert am empfindlichsten auf pH-Wert-Änderungen in einem pH-Bereich um den pK_s -Wert (K_s -Säurekonstante) [55]. Hydrogele mit basischen Komponenten zeigen das gegenläufige Verhalten. In sauren Medien sind die ionischen Gruppen geladen, was in hohen Quellungsgraden resultiert. Im basischen Bereich sind die ionischen Gruppen ungeladen. Dies führt zu niedrigen Quellungsgraden.

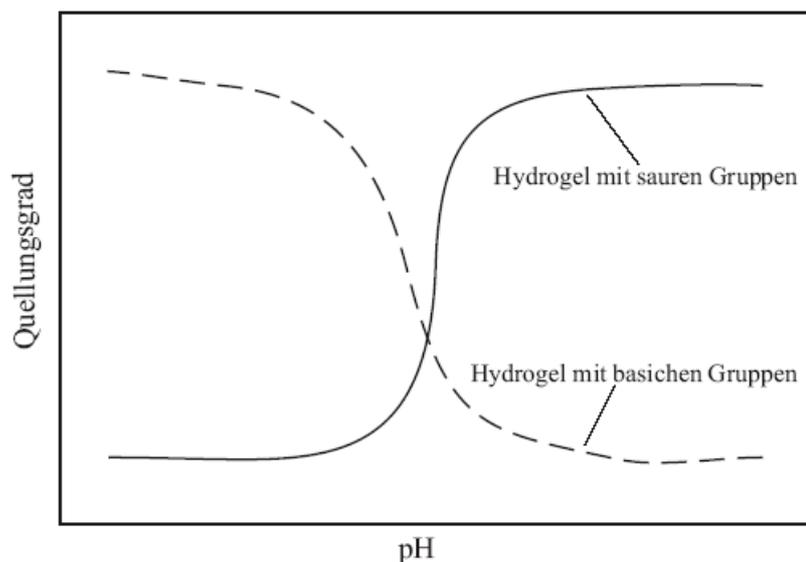


Abb. 2.9 Schema zum Einfluss des pH-Wertes der umgebenden Lösung auf die Quellung eines pH-sensitiven Gels [53]

In einer Übersicht zum Einfluss weiterer Parameter (wie z.B. Zusammensetzung des Netzwerks oder Umgebungsbedingungen) auf das Quellverhalten von pH-sensitiven Hydrogelen können die Ergebnisse von zahlreichen Autoren [55,56] zusammengefasst werden. Die Ergebnisse der Quellungsmessungen aus verschiedenen Veröffentlichungen können selten direkt quantitativ miteinander verglichen werden, da sich in der Regel die Zusammensetzungen der Netzwerke, die Herstellbedingungen und die Puffersysteme unterscheiden. Deshalb wird in der Tabelle 2.2 der Effekt verschiedener Faktoren auf die Quellung der Hydrogele nur qualitativ skizziert.

Tabelle 2.2: Wirkung einiger Faktoren auf das Quellen pH-sensitiver Hydrogele [55].

Faktor	Effekt
<i>Einfluss der Netzwerkzusammensetzung</i>	
pKs des ionischen Monomers	pKs $\uparrow \Rightarrow$ Verschiebung des Sprungs des Quellungsgrades bei hohem pH-Wert [58]
Konzentration der ionischen Monomeren im Netzwerk	Konzentration $\uparrow \Rightarrow$ Quellungsgrad \uparrow [59]
Konzentration des Vernetzers	Konzentration $\uparrow \Rightarrow$ Quellungsgrad \downarrow [58,59]
Hydrophilie des Monomers	Hydrophilie $\uparrow \Rightarrow$ Quellungsgrad \uparrow [55]
<i>Einfluss der Umgebungsbedingungen</i>	
pH-Wert	[59,61] Hydrogel mit sauren Komonomeren: pH $\uparrow \Rightarrow$ Quellungsgrad \uparrow Hydrogel mit basischen Komonomeren: pH $\uparrow \Rightarrow$ Quellungsgrad \downarrow
Ionenstärke	Ionenstärke $\uparrow \Rightarrow$ Quellungsgrad \downarrow [58,61]
Coion (zu den Ionen im Netzwerk)	Üblicherweise hat es keinen Einfluss auf den Quellungsgrad [62]
Gegenion (zu den Ionen im Netzwerk)	Der Effekt auf den Quellungsgrad hängt von der Art des Gegenions ab [62]
Valenz des Gegenions (zu den Ionen im Netzwerk)	Valenz $\uparrow \Rightarrow$ Quellungsgrad \uparrow [62,63]
Temperatur	Hydrogel mit LCST-Verhalten: Temperatur $\uparrow \Rightarrow$ Quellungsgrad \downarrow [53] Hydrogel mit UCST-Verhalten: Temperatur $\uparrow \Rightarrow$ Quellungsgrad \uparrow [53]

Bei der Quellung ionischer Hydrogele (mit nur einem ionischen Komonomeren) in salzhaltigen wässrigen Lösungen beobachtet man mit Zunahme des Salzgehalts zunächst eine stetige Abnahme des Quellungsgrades. Wird die Salzkonzentration weiter erhöht, so zeigt die Quellungskurve i.d.R. einen sprunghaften Übergang in einen geschrumpften Zustand. Eine

weitere Zunahme der Salzkonzentration führt nur noch zu geringen Änderungen im Quellungsgrad. In ampholytischen Hydrogelen beobachtet man i.d.R. dagegen ein anderes Verhalten. In konzentrierten Lösungen des Salzes kann eine Erhöhung des Salzgehaltes, ausgehend vom geschrumpften Zustand, wieder zum Quellen des Hydrogels führen.

Zum Einfluss organischer Lösungsmittel auf das Quellen ionischer Hydrogele in wässrig/organischen Mischungen existieren in der Literatur nur wenige Veröffentlichungen [64,65,66]. Es wurde gezeigt, dass mit steigender Konzentration des organischen Lösungsmittels der Quellungsgrad sinkt.

3 Thermodynamische Beschreibung von Quellungsgleichgewichten

3.1 Grundlagen der Mischphasenthermodynamik

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen erläutert, die zum Verständnis der Modellierung und der Berechnung von Quellungsgleichgewichten erforderlich sind.

3.1.1 Fundamentalgleichung und Gibbs-Duhem-Gleichung

Die Gibbsche Energie G in Abhängigkeit von der Temperatur T , dem Druck p und den Molzahlen der im System vorhandenen Komponenten ist eine Fundamentalgleichung:

$$G = G(p, T, n_i). \quad (3.1)$$

Die Gibbsche Fundamentalgleichung in differentieller Form lautet:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} dn_i. \quad (3.2)$$

Ist die Fundamentalgleichung für die Gibbsche Energie bekannt, so können die anderen thermodynamischen Gleichgewichtsgrößen, wie z.B. die Entropie S , das Volumen V und das chemische Potential einer Komponente μ_i , berechnet werden:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} = V \quad (3.3)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} = -S \quad (3.4)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \mu_i. \quad (3.5)$$

Damit folgt aus Gl. (3.2):

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i. \quad (3.6)$$

Die Gibbsche Energie ist eine homogene Funktion ersten Grades in den Molzahlen. Aus dem Theorem von Euler für homogene Funktionen folgt damit:

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad (3.7)$$

und für das vollständige Differential der Gibbsschen Energie:

$$dG = \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i . \quad (3.8)$$

Ein Vergleich der Gln. (3.6) und (3.8) führt zur Gibbs-Duhem-Gleichung für die intensiven Zustandsgrößen T, P und μ_i :

$$\sum_{i=1}^N n_i d\mu_i + SdT - Vdp = 0 . \quad (3.9)$$

Oft wird die Gl. (3.9) für einen isothermen, isobaren Prozess verwendet. Es folgt dann:

$$\left(\sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = 0 \right)_{T,p} . \quad (3.10)$$

Die Gibbs-Duhem-Gleichung (3.9) zeigt, dass in einem thermodynamischen System nicht alle intensiven Variablen unabhängig voneinander veränderlich sind. Nimmt man die Temperatur T und den Druck P als veränderlich an, so können nur noch (N-1) der N Komponenten voneinander unabhängige chemische Potentiale aufweisen.

3.1.2 Chemisches Potential, Referenzzustände und Exzessgrößen

Das chemische Potential μ_i einer Komponente i in einer Mischung spaltet man in das chemische Potential in einem Referenzzustand und einen Korrekturbeitrag auf:

$$\mu_i = \mu_i^{\text{Ref}} + \Delta\mu_i^{\text{Ref} \rightarrow \text{Mix}} . \quad (3.11)$$

Die Wahl des Referenzzustands ist prinzipiell beliebig. Jedoch werden häufig zur Beschreibung flüssiger Mischungen die Referenzzustände nach „Raoult“ oder nach „Henry“ gewählt. Bei der Normierung nach Raoult wird als Referenzzustand die reine flüssige Komponente bei der Temperatur und dem Druck der Mischung gewählt:

$$\mu_i^{\text{Ref}}(T, p) = \mu_i(T, p)_{\text{rein liq.}} . \quad (3.12)$$

Bei der Normierung nach Henry ist der Referenzzustand die „pseudoreine“ flüssige Komponente bei der Temperatur und dem Druck der Mischung. „Pseudorein“ heißt, die Konzentration der Komponente ist die Einheitskonzentration, aber die Komponente erfährt Wechselwirkungen wie in einer unendlichen Verdünnung in einer Flüssigkeit. Die

Zusammensetzung dieser Flüssigkeit ist im Prinzip ebenfalls willkürlich. In der Regel wählt man jedoch das reine Lösungsmittel.

$$\mu_i^{\text{Ref}}(T, p) = \mu_i \left(T, p, \underbrace{\text{Konz.} \rightarrow 1}_{\text{bzgl. Konzentration}}, \underbrace{\text{Konz.} \rightarrow 0}_{\text{bzgl. Wechselwirkung}} \right). \quad (3.13)$$

Werden die chemischen Potentiale aller Komponenten eines Systems nach Raoult normiert, so spricht man von einer symmetrischen Normierung. Wird für das Lösungsmittel der Referenzzustand nach Raoult und für alle gelösten Komponenten eine Normierung nach Henry gewählt, so spricht man von einer unsymmetrischen Normierung.

Die Abweichungen vom Referenzzustand werden mit Hilfe der Aktivität der Komponente i , a_i , beschrieben. Dabei lässt sich die Differenz des chemischen Potentials in einen Beitrag $\Delta\mu_i^{\text{Konz}}$, der nur eine Konzentrationsänderung (Verdünnung) berücksichtigt, und einen Beitrag $\Delta\mu_i^{\text{Real}}$, der die Unterschiede in den zwischenmolekularen Wechselwirkungen erfasst, aufteilen:

$$\Delta\mu_i^{\text{Ref} \rightarrow \text{Mix}} = RT \ln a_i = \Delta\mu_i^{\text{Konz}} + \Delta\mu_i^{\text{Real}}. \quad (3.14)$$

Eine Mischung mit $\Delta\mu_i^{\text{real}} = 0$ wird als ideale Mischung bezeichnet. Die Aktivität hängt nur von den Verdünnungseffekten ab. Den Term $\Delta\mu_i^{\text{Real}}$ nennt man der Exzessanteil μ_i^{E} des chemischen Potentials der Komponente i . Unter einer Exzessgröße versteht man den Unterschied zwischen einer Zustandsgröße der wirklichen (realen) Mischung und der gleichen Zustandsgröße der idealen Mischung (bei gleicher Temperatur, gleichem Druck und gleicher Zusammensetzung). So gilt z.B. für die Gibbssche Exzessenergie G^{E} :

$$G^{\text{E}} = G - G^{\text{id}} = \sum_{i=1}^N n_i (\mu_i - \mu_i^{\text{id}}). \quad (3.15)$$

Zwischen der Gibbsschen Exzessenergie und dem Exzessanteil des chemischen Potentials besteht folgender Zusammenhang:

$$\Delta\mu_i^{\text{Real}} = \mu_i^{\text{E}} = \left(\frac{\partial G^{\text{E}}}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}. \quad (3.16)$$

Anstelle von μ_i^{E} wird üblicherweise der Aktivitätskoeffizient γ_i einer Komponente i betrachtet:

$$\mu_i^{\text{E}} = RT \ln \gamma_i. \quad (3.17)$$

Die Zahlenwerte für die Aktivität a_i und den Aktivitätskoeffizient γ_i hängen sowohl vom Referenzzustand als auch vom gewählten Konzentrationsmaß ab. Allgemein gilt jedoch, dass beim Übergang zum Referenzzustand beide eins werden:

$$\lim_{\text{Mix} \rightarrow \text{Ref}} a_i = \lim_{\text{Mix} \rightarrow \text{Ref}} \gamma_i = 1. \quad (3.18)$$

In einer idealen Mischung ist per Definition der Aktivitätskoeffizient aller Stoffe gleich eins. Die Aktivität der Komponente i in der Mischung wird üblicherweise als Produkt aus der Konzentration c_i und dem Aktivitätskoeffizient γ_i dargestellt:

$$a_i = c_i \gamma_i. \quad (3.19)$$

Im Prinzip ist die Wahl des Konzentrationsmaßes c_i beliebig. Dennoch tritt eine Besonderheit bei der Wahl des Konzentrationsmaßes für das Lösungsmittel auf, wenn die Mischung unsymmetrisch normiert ist. Wird das Konzentrationsmaß für die gelösten Stoffe gewählt, so liegt - aus der Gibbs-Duhem-Gleichung - auch das Konzentrationsmaß für das Lösungsmittel fest. Wählt man als Konzentrationsmaß für die gelösten Stoffe deren Molanteil x_i :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i} \quad (3.20)$$

so erhält man für das chemische Potential eines gelösten Stoffes i :

$$\mu_i = \mu_i^{\text{Ref}} \left(T, p, \underbrace{x_i \rightarrow 1}_{\text{bzgl. Konzentration}}, \underbrace{x_i \rightarrow 0}_{\text{bzgl. Wechselwirkung}} \right) + RT \ln(x_i \gamma_i) \quad (3.21)$$

und für das Lösungsmittel:

$$\mu_{\text{LM}} = \mu_{\text{LM}}^{\text{Ref}}(T, p)_{\text{rein liq.}} + RT \ln(x_{\text{LM}} \gamma_{\text{LM}}). \quad (3.22)$$

Wählt man als Konzentrationsmaß für die gelösten Stoffe die Molalität m_i (Molzahl der Komponente i pro Kilogramm des Lösungsmittels):

$$m_i = \frac{1000}{M_{\text{LM}}} \frac{n_i}{n_{\text{LM}}} \quad (3.23)$$

so erhält man für das chemische Potential eines gelösten Stoffes i :

$$\mu_i = \mu_i^{\text{Ref}} \left(T, p, \underbrace{m_i \rightarrow 1}_{\text{bzgl. Konzentration}}, \underbrace{m_i \rightarrow 0}_{\text{bzgl. Wechselwirkung}} \right) + RT \ln(m_i \gamma_i) \quad (3.24)$$

und für das Lösungsmittel:

$$\mu_{LM} = \mu_{LM}^{\text{Ref}}(T, p)_{\text{rein liq.}} + RT \left(-\frac{M_{LM}}{1000} \sum_{i \neq LM}^N m_i + \ln \gamma_{LM} \right). \quad (3.25)$$

3.2 Phasengleichgewichtsbedingungen für gelhaltige Systeme

Bei der Behandlung des Phasengleichgewichtes zwischen einer Gelphase und einer damit koexistierenden Flüssigkeit müssen zwei Besonderheiten beachtet werden. Einerseits können Moleküle, die größer als die Maschenweite des Netzwerks sind, weder in das Netzwerk eindringen noch das Gel verlassen. Ebenso können die netzwerkbildenden Komponenten wegen kovalenter Bindungen nur in der Gelphase vorliegen. Damit werden Effekte ähnlich denjenigen bei der Osmose beobachtet. Andererseits wird das Netzwerk, im Gegensatz zu der Membran im osmotischen Experiment, nicht als „starr“ und unveränderlich (inert) betrachtet. Eine thermodynamisch konsistente Ableitung der Quellungsgleichgewichtsbedingungen wurde von Maurer und Prausnitz [67] angegeben. Auf die Ergebnisse dieser Betrachtung wird im Folgenden kurz eingegangen. Bei der Ableitung wurde davon ausgegangen, dass in der hydrogelhaltigen Phase die Mischungseffekte von den elastischen Eigenschaften separiert werden können. Dann kann die Gibbssche Energie der Gelphase als Summe der Gibbsschen Energie G^{II} einer flüssigen Mischung und der elastischen Energie des Netzwerks A^{m} (Helmholtz-Energie des Netzwerks) beschrieben werden.

Bei der Ableitung der Phasengleichgewichtsbedingungen wird die Gelphase als flüssige Mischung aus den Komponenten des polymeren Netzwerks und Komponenten der umgebenden Lösung angesehen, die von einer elastischen Membran umgeben ist (siehe Abbildung. 3.1). Die elastischen Eigenschaften der Gelphase werden ausschließlich der Membran zugeordnet. Die Membran ist undurchlässig für große Moleküle, die z.B. wegen sterischer Effekte nicht durch die Maschen des Netzwerks diffundieren können. Bei den aus dem Netzwerk stammenden Spezies handelt es sich um die Polymerketten zwischen den Vernetzungspunkten (deshalb wird das Netzwerk virtuell in den Vernetzungspunkten aufgeschnitten) und den eventuell (bei ionischen Gelen) dissoziierten Ionen.

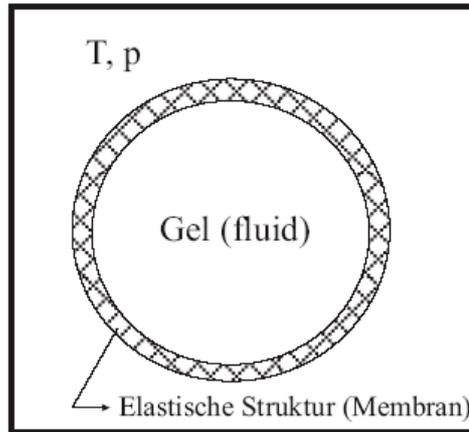


Abb. 3.1 Modell zur Herleitung der Gleichgewichtsbedingungen

Bei der Anwendung der thermodynamischen Grundlagen ergibt sich für einen konstanten äußeren Druck p bei einer festen Temperatur T , dass im thermodynamischen Gleichgewicht die Summe aus den Gibbsschen Energien der Gelphase und der koexistierenden flüssigen Phase und der Helmholtz-Energie des Netzwerks minimal ist:

$$G^I(T, p, n_j^I) + G^{II}(T, p, n_j^{II}) + A^m(T, V^m) = \text{Minimal} \quad \text{mit } (T, p) = \text{konst.} \quad (3.26)$$

Aus Gl. (3.26) lassen sich die Quellungsgleichgewichtsbedingungen für jede Komponente, die sich auf die Gelphase und auf die mit ihr koexistierenden flüssigen Phase verteilt, ableiten. Ausgangspunkt ist die notwendige Bedingung für das totale Differential im Extrempunkt:

$$d(G^I + G^{II} + A^m) = 0 \quad \text{mit } (T, p) = \text{konst.} \quad (3.27)$$

Für eine nichtionische Komponente i ergibt sich daraus folgender Zusammenhang:

$$\mu_i^I(T, p, n_j^I) = \mu_i^{II}(T, p, n_j^{II}) + v_i^{II} \left(\frac{\partial A^m}{\partial V^{II}} \right)_T. \quad (3.28)$$

Verwendet man für die Komponente i in der Gelphase und in der sie umgebenden (mit ihr koexistierenden) Flüssigkeit den gleichen Referenzzustand, so folgt daraus:

$$\ln a_i^I(T, p, n_j^I) = \ln a_i^{II}(T, p, n_j^{II}) + \frac{v_i^{II}}{RT} \left(\frac{\partial A^m}{\partial V^{II}} \right)_T. \quad (3.29)$$

Werden auch ionische Spezies auf beide Phasen verteilt, so muss bei der Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen beachtet werden, dass sowohl die flüssige Phase als auch die Gelphase elektrisch neutral sind [68]. Deshalb wird die Molzahl einer ausgewählten ionischen Komponente q nicht mehr als unabhängige Variable verstanden, sondern resultiert, unter der

Nebenbedingung für Elektroneutralität jeder Phase, aus den Molzahlen aller anderen Spezies. Die ionische Komponente q ist frei wählbar, aber sie muss in den koexistierenden Phasen auftreten und die Phasengrenzen müssen für diese Komponente transparent sein. Mit diesem Befund lässt sich die Gleichgewichtsbedingung für eine ionische Komponente i ($i \neq q$) ausdrücken:

$$\mu_i^I(T, p, n_j^I) = \mu_i^{II}(T, p, n_j^{II}) + v_i^{II} \left(\frac{\partial A^m}{\partial V^{II}} \right)_T + \frac{z_i}{z_q} \left\{ \mu_q^I(T, p, n_j^I) - \mu_q^{II}(T, p, n_j^{II}) - v_q^{II} \left(\frac{\partial A^m}{\partial V^{II}} \right)_T \right\}. \quad (3.30)$$

Wählt man auch hier die Referenzzustände in beiden Phasen gleich, so folgt für ionische Spezies ($i \neq q$):

$$\begin{aligned} \ln a_i^I(T, p, n_j^I) = \ln a_i^{II}(T, p, n_j^{II}) + \frac{v_i^{II}}{RT} \left(\frac{\partial A^m}{\partial V^{II}} \right)_T + \\ + \frac{z_i}{z_q} \left\{ \ln a_q^I(T, p, n_j^I) - \ln a_q^{II}(T, p, n_j^{II}) - \frac{v_q^{II}}{RT} \left(\frac{\partial A^m}{\partial V^{II}} \right)_T \right\}. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Für nichtionische Spezies gehen die Gln. (3.30) und (3.31) in die Gln. (3.28) und (3.29) über.

4 Thermodynamische Modelle

Die Anwendung der Gleichgewichtsbedingungen zur Berechnung des Quellungsgrades und der Verteilung der Spezies auf die koexistierenden Phasen erfordert ein Modell für die Gibbsche Exzessenergie sowohl der Flüssigkeit als auch der Gelphase und einen Ansatz für die Helmholtz-Energie des elastischen Netzwerks. Üblicherweise werden diese Modelle unabhängig voneinander entwickelt und erprobt. Solche Modelle sollen einerseits die wesentlichen Effekte mathematisch erfassen und damit sowohl extrapolationsfähig als auch vorhersagefähig sein und andererseits anschaulich interpretierbar sein, um für ingenieurmäßige Berechnungen von Quellungsgleichgewichten geeignet zu sein. In der vorliegenden Arbeit werden deshalb im Wesentlichen semi-empirische Modelle verwendet.

4.1 VERS-Modell

Das VERS-Modell von Großmann [69] wurde, in Anlehnung an die osmotische Virialgleichung von Pitzer [70] für wässrige Lösungen mit niedrigmolekularen Elektrolyten, für wässrige salzhaltige Polymerlösungen entwickelt. Wie im Pitzer-Ansatz setzt sich die Gibbsche Exzess-Energie der Lösung aus drei Termen zusammen:

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{n_w RT M_w} = & -A_\phi \frac{4I}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) + \left(\frac{1000}{M_w}\right)^2 \sum_{i \neq w} \sum_{j \neq w} \frac{\Theta_i}{\Theta_w} \frac{\Theta_j}{\Theta_w} A_{ij} + \\ & + \left(\frac{1000}{M_w}\right)^3 \sum_{i \neq w} \sum_{j \neq w} \sum_{k \neq w} \frac{\Theta_i}{\Theta_w} \frac{\Theta_j}{\Theta_w} \frac{\Theta_k}{\Theta_w} B_{ijk} \end{aligned} \quad (4.1)$$

mit: Θ_i : relativer Oberflächenanteil der Komponente i:

$$\Theta_i = \frac{m_i q_i}{\sum_j m_j q_j} \quad (4.2)$$

m_i : Molalität der Komponente i:

$$m_i = \frac{n_i}{n_w} \frac{1000}{M_w} \quad (4.3)$$

q_i : Oberflächenparameter der Komponente i

A_{ij} : binärer Wechselwirkungsparameter

B_{ijk} : ternärer Wechselwirkungsparameter

A_ϕ : Debye-Hückel-Parameter von Wasser ($A_\phi = 0,3915$ bei 298 K)

b : Konstante (nach Vorschlag von Pitzer ist $b = 1,2$)

I : Ionenstärke:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 . \quad (4.4)$$

Der erste Beitrag in Gl. (4.1) repräsentiert einen erweiterten Debye-Hückel-Term zur Berücksichtigung der langreichweitigen, unspezifischen elektrostatischen Wechselwirkungen. Im zweiten Term erfassen die binären Parameter A_{ij} die kurzweitigen Wechselwirkungen zwischen Spezies i und j , während die ternären Parameter B_{ijk} im letzten Summand solche Wechselwirkungen zwischen Spezies i , j und k berücksichtigen. Der Unterschied zum Modell von Pitzer liegt in der Wahl des Konzentrationsmaßes. Anstatt der Molalität wurde ein relativer Oberflächenanteil in Gl. (4.2) verwendet, in dem die Größen der einzelnen Spezies Berücksichtigung finden. Sind die Oberflächenparameter q_i gleich für alle Spezies, geht das VERS-Modell in das Modell von Pitzer über.

Im VERS-Modell werden zur Berechnung des Einflusses der zwischenmolekularen Wechselwirkungen die Polymere in Gruppen (in der Regel in ihre Monomereinheiten) zerlegt und die Wechselwirkungsparameter A_{ij} und B_{ijk} zwischen den Molekülen, sowie die Oberflächenparameter q_i , mit einer Gruppenbeitragsmethode berechnet:

$$A_{ij} = \sum_{\substack{\text{alle} \\ \text{Gruppen} \\ l}} \sum_{\substack{\text{alle} \\ \text{Gruppen} \\ m}} \Theta_\ell^{(i)} \Theta_m^{(j)} a_{\ell m} \quad (4.5)$$

$$B_{ijk} = \sum_{\substack{\text{alle} \\ \text{Gruppen} \\ \ell}} \sum_{\substack{\text{alle} \\ \text{Gruppen} \\ m}} \sum_{\substack{\text{alle} \\ \text{Gruppen} \\ n}} \Theta_\ell^{(i)} \Theta_m^{(j)} \Theta_n^{(k)} b_{\ell mn} \quad (4.6)$$

mit $\Theta_\ell^{(i)}$: relativem Oberflächenanteil der Gruppe l in der Komponente i :

$$\Theta_\ell^{(i)} = \frac{v_\ell^{(i)} Q_\ell}{q_i} \quad (4.7)$$

$$q_i = \sum_{\substack{\text{alle} \\ \text{Gruppen} \\ \ell}} v_\ell^{(i)} Q_\ell . \quad (4.8)$$

$v_\ell^{(i)}$ ist die Anzahl der Gruppen l in einem Molekül i , Q_l ist der Oberflächenparameter der Gruppe l . $a_{\ell m}$ und $b_{\ell mn}$ sind Wechselwirkungsparameter zwischen den jeweiligen Gruppen. Wie im Pitzer-Modell hängen die binären Wechselwirkungsparameter $a_{\ell m}$ von der Ionenstärke ab:

$$a_{\ell m} = a_{\ell m}^{(0)} + a_{\ell m}^{(1)} \frac{2}{\alpha^2 I} \left[1 - (1 + \alpha\sqrt{I}) \exp(-\alpha\sqrt{I}) \right] \quad (4.9)$$

mit: $a_{\ell m}^{(0)}, a_{\ell m}^{(1)}$: binäre Wechselwirkungsparameter zwischen Gruppen

α : Konstante (nach Vorschlag von Pitzer: $\alpha = 2,0$).

Alle Wechselwirkungsparameter werden als symmetrisch angenommen:

$$a_{\ell m}^{(v)} = a_{m \ell}^{(v)} \quad \text{mit: } v = 0, 1 \quad (4.10)$$

$$b_{lmn} = b_{lml} = b_{mnl} = b_{mln} = b_{nlm} = b_{nml} \quad (4.11)$$

Dem VERS-Modell liegt eine asymmetrische Normierung zugrunde. Das chemische Potential von Wasser ist nach Raoult auf die reine Komponente, und das chemische Potential einer gelösten Spezies nach Henry auf die pseudoreine Flüssigkeit, jeweils bei der Temperatur und dem Druck der Mischung, normiert. Unter Berücksichtigung dieser Normierungen der chemischen Potentiale von allen Komponenten liefert der G^E -Ansatz folgende Beziehungen für die Aktivität einer gelösten Spezies i :

$$\begin{aligned} \ln a_{i \neq W} = & \ln m_i - A_\phi z_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \right] + 2 \left(\frac{1000}{M_{LM}} \right) \frac{q_i}{q_W} \sum_{j \neq W} \frac{\Theta_j}{\Theta_W} \left[A_{ij}^{(0)} + A_{ij}^{(1)} f_2(I) \right] - \\ & - z_i^2 f_3(I) \left(\frac{1000}{M_W} \right)^2 \sum_{j \neq W} \sum_{k \neq W} \frac{\Theta_j}{\Theta_W} \frac{\Theta_k}{\Theta_W} A_{jk}^{(1)} + 3 \left(\frac{1000}{M_W} \right)^2 \frac{q_i}{q_W} \sum_{j \neq W} \sum_{k \neq W} \frac{\Theta_j}{\Theta_W} \frac{\Theta_k}{\Theta_W} B_{ijk} \end{aligned} \quad (4.12)$$

mit:

$$f_2(I) = \frac{2}{\alpha^2 I} \left[1 - (1 + \alpha\sqrt{I}) \exp(-\alpha\sqrt{I}) \right] \quad (4.13)$$

$$f_3(I) = \frac{1}{\alpha^2 I^2} \left[1 - \left(1 + \alpha\sqrt{I} + \frac{\alpha^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha\sqrt{I}) \right]. \quad (4.14)$$

Die Aktivität des Wassers wird mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Gleichung (3.10) berechnet:

$$\begin{aligned} \ln a_W = & - \frac{M_W}{1000} \sum_{i \neq W} m_i + \frac{M_W}{1000} 2 A_\phi \frac{I^{1.5}}{1 + b\sqrt{I}} - \left(\frac{1000}{M_W} \right) \sum_{i \neq W} \sum_{j \neq W} \frac{\Theta_i}{\Theta_{LM}} \frac{\Theta_j}{\Theta_{LM}} \left[A_{ij}^{(0)} + A_{ij}^{(1)} \exp(-\alpha\sqrt{I}) \right] \\ & - 2 \left(\frac{1000}{M_W} \right)^2 \sum_{i \neq W} \sum_{j \neq W} \sum_{k \neq W} \frac{\Theta_i}{\Theta_W} \frac{\Theta_j}{\Theta_W} \frac{\Theta_k}{\Theta_W} B_{jki}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Bei allen in dieser Arbeit mit dem VERS-Modell durchgeführten Berechnungen wird Wasser und allen aus der Dissoziation von Salzen entstehenden ionischen Spezies der gleiche Oberflächenparameter zugewiesen.

4.2 UNIQUAC-Modell

Die von Abrams und Prausnitz [71] angegebene, von Maurer und Prausnitz [72] theoretisch fundierte UNIQUAC-Gleichung beruht auf dem Konzept der lokalen Zusammensetzung. Dabei wird angenommen, dass sich die Zusammensetzung in unmittelbarer Umgebung eines Moleküls aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen den Spezies gleicher und unterschiedlicher Sorten von der Gesamtzusammensetzung unterscheidet. Der Ansatz für die Gibbssche Exzessenergie setzt sich aus zwei Anteilen zusammen:

$$G^E = G^{E,C} + G^{E,R}. \quad (4.16)$$

Der erste Term - der kombinatorische Anteil - berücksichtigt Unterschiede in der Größe und der Form der Teilchen:

$$\frac{G^{E,C}}{RT n_{\text{ges}}} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i x_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i}. \quad (4.17)$$

Der relative Oberflächenanteil θ_i und der relative Volumenanteil ϕ_i der Komponente i werden aus der Zusammensetzung der Mischung (Molenbrüche x_i) und den Volumenparametern r_i , sowie den Oberflächenparametern q_i , berechnet:

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^n x_j q_j} \quad (4.18)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^n x_j r_j}. \quad (4.19)$$

Die Gitterkoordinationszahl z wird üblicherweise gleich zehn gesetzt.

Die Größen r_i und q_i sind Reinstoffparameter, die nach Bondi [80] ermittelt werden können.

Der zweite Term - der residuale Anteil – resultiert aus den kurzreichenden Wechselwirkungen zwischen den Spezies:

$$\frac{G^{E,R}}{RT n_{\text{ges}}} = - \sum_i x_i q_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (4.20)$$

mit τ_{ji} : die anpassbaren Binärparameter:

$$\tau_{ji} = \exp \left[- \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \right]. \quad (4.21)$$

u_{ji} und u_{ii} sind charakteristische Wechselwirkungsenergien zwischen den Spezies j und i , bzw. i und i . Für den Aktivitätskoeffizienten der Komponente i erhält man:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (4.22)$$

mit (bei einer Näherung nach Raoult):

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j l_j \quad (4.23)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - \frac{\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (4.24)$$

worin l_i eine Abkürzung bedeutet:

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1). \quad (4.25)$$

4.3 Free-Volume-Beitrag

Durch ihr Eigenvolumen versperren Moleküle anderen Molekülen Platz, d.h es ist anderen Teilchen nicht möglich, jeden Punkt des Volumens zu erreichen. Dadurch kommt es bei hohen Dichten und nicht kugelförmigen Molekülen zu einer Einschränkung der Translationsbewegung. Als „Free Volume“ wird das Volumen verstanden, das ein Massenpunkt in einem System einnehmen kann, wenn alle Moleküle des Systems festgehalten werden. Mit anderen Worten ist „Free Volume“ ein Maß für den Bewegungsspielraum der Moleküle eines Systems.

Im Gegensatz zu Lösungen mit niedrigmolekularen Stoffen versagt das UNIQUAC-Modell üblicherweise, wenn die thermodynamischen Eigenschaften (bzw. Exzessgrößen) von Polymerlösungen zu beschreiben sind. Dies wird im Wesentlichen auf den bei Polymerlösungen größeren Einfluss von Free-Volume-Effekten zurückgeführt. Bei der Übertragung auf Polymerlösungen wird deshalb der Free-Volume-Term [73,74,75] eingeführt, bzw. man ersetzt den kombinatorischen Term durch einen modifizierten Beitrag [69]. Der erste Weg hat sich bei der Berechnung des Quellungsgleichgewichtes von IPAAM-Gelen in wässrig/organischen Gemischen [2] bewährt und wurde deshalb zunächst als geeigneter Ausgangspunkt für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit betrachtet. Das Vorgehen von Hüther [2] zur Beschreibung der Free-Volume-Effekte wird im Folgenden kurz skizziert (ausführliche Bemerkungen befinden sich im Anhang A.1 und in [2,69]).

Die Ableitung eines Free-Volume-Beitrags zum chemischen Potential basiert auf der kanonischen Zustandssumme Q für Mischungen. Unter Berücksichtigung der Annäherung von Prigogine [76] lässt sich die Zustandssumme Q so umformen, dass neben Beiträgen des idealen Gases auch Free-Volume-Beiträge auftreten (wobei weitere Beiträge nicht betrachtet werden):

$$Q(T, V, N) = \frac{1}{\prod_i N_i!} q_{\text{id. Gas}}^N q_{\text{FV}}^N \underbrace{\quad}_{\text{Beiträge nicht berücksichtigt}} \quad (4.26)$$

Die Ableitung von $\ln Q$ nach der Teilchenzahl N_i führt zum chemischen Potential μ_i :

$$\mu_i = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} \quad (4.27)$$

Das chemische Potential besteht dann, wie auch die Zustandssumme, aus einem Anteil des idealen Gases, aus einem Anteil infolge von Verdünnungseffekten und einem Anteil, der Free-Volume-Effekte berücksichtigt:

$$\mu_i = \mu_{i, \text{id. Gas}} + \Delta\mu_i^{\text{Konz}} + \Delta\mu_i^{\text{FV}} \quad (4.28)$$

Den Free-Volume-Beitrag zum chemischen Potential, der zur Modifikation bekannter G^E -Modelle benötigt wird, erhält man aus Gl. (4.28) über folgenden Zusammenhang¹:

$$\mu_i^{\text{E, FV}} = \Delta\mu_i^{\text{FV}} - \Delta\mu_{i, \text{rein liq}}^{\text{FV}} = RT \ln \gamma_i^{\text{FV}} \quad (4.29)$$

mit: $\Delta\mu_{i, \text{rein liq}}^{\text{FV}}$: Free-Volume-Beitrag des chemischen Potentials der reinen Komponente i .

Für die Ermittlung des Free-Volume-Beitrags verwendet Hüther [2,75] einen Ansatz von Flory, Orwoll und Vrij [77,78]. Mit dieser Annahme und den Gln. (4.26-4.29) erhält man für den Aktivitätskoeffizienten:

$$\ln \gamma_i^{\text{FV}} = v_i c_i \left[\ln \left(\frac{\sigma_i \tilde{v}}{\sigma \tilde{v}_i} \right) + 3 \ln \left(\frac{\tilde{v}_i^{1/3} - 1}{\tilde{v}^{1/3} - 1} \right) \right] - v c \frac{v_i}{\sum_j x_j v_j} \left(1 - \frac{\tilde{v}}{\tilde{v}_i} \right) \frac{1}{\tilde{v}^{1/3} - 1} - v_i c \left(\frac{\sigma_i}{\sigma} - 1 \right) \quad (4.30)$$

mit v_i, v : Segmentzahl der Komponente i , bzw. der Mischung

c_i, c : Parameter, der die externen Freiheitsgrade einer Komponente i , bzw. der Mischung berücksichtigt

\tilde{v}_i, \tilde{v} : reduziertes Volumen der Komponente i , bzw. der Mischung

σ_i, σ : geometrischer Faktor der Komponente i , bzw. der Mischung

¹ Der Referenzzustand ist die reine flüssige Komponente i bei T und p der Mischung.

v_i : molares Volumen der Komponente i .

Das reduzierte Volumen \tilde{v}_i einer Komponente i wird mit Hilfe des Hartkugelvolumens eines Segments v_i^* und der Anzahl der Segmente v_i berechnet:

$$\tilde{v}_i = \frac{v_i}{v_i v_i^*}. \quad (4.31)$$

Das Hartkugelvolumen v_i^* wird mit Gl. (4.32) korreliert:

$$v_i^* = \frac{15,17}{b_i c_i} \quad (4.32)$$

mit b_i : Proportionalitätsfaktor, wird für jede Komponente i an Messwerte angepasst

r_i : relativer Volumenanteil der Komponente i (siehe Kap. 4.2).

Die Parameter \tilde{v} , v , c und σ sind als Mittelwerte betrachtet:

$$\tilde{v} = \frac{\sum_i x_i v_i}{\sum_j x_j v_j v_j^*} \quad (4.33)$$

$$v = \sum_i x_i v_i \quad (4.34)$$

$$c = \frac{\sum_i x_i v_i c_i}{v} \quad (4.35)$$

$$\sigma = \frac{\sum_i x_i v_i \sigma_i}{v}. \quad (4.36)$$

In der vorliegenden Arbeit wird in Anlehnung an Hüther [2] auch das UNIQUAC-Modell mit der Gl. (4.30) kombiniert, so dass der Aktivitätskoeffizient der Komponente i aus drei Beiträgen besteht:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R + \ln \gamma_i^{FV}. \quad (4.37)$$

4.4 Modelle zur Bestimmung der Helmholtz-Energie des Netzwerks

Die wichtigste Eigenschaft eines Netzwerks bei der Behandlung von Quellungsgleichgewicht ist seine Elastizität. Sie ist eine direkte Folge der Knäuelkonformation der Makromoleküle. Ausgehend von der Deformation einer einzelnen Polymerkette kann ein Zusammenhang zwischen einer einwirkenden makroskopischen Kraft und der daraus resultierenden Deformation abgeleitet und auf ein Netzwerk mit vielen elastischen Ketten übertragen

werden. Zu den bekanntesten Ansätzen für die Beschreibung des elastischen Verhaltens des Gels gehören die „Affine-Netzwerktheorie“ [46] und das Phantom-Netzwerk-Modell [79]. Beide Modelle gehen davon aus, dass die Polymermoleküle ihre statistisch wahrscheinlichste verknäuelte Form annehmen möchten. Jede durch eine äußere Beanspruchung erzwungene gestreckte Form der Moleküle entspricht einem weniger wahrscheinlichen Zustand und daher einer geringeren Entropie. Diese Entropieänderung bewirkt eine rücktreibende Kraft.

Um das elastische Verhältnis eines polymeren Netzwerks quantitativ zu erfassen, geht die „Affine-Netzwerktheorie“ davon aus, dass

- 1) die Deformation keine Änderungen der inneren Energie bewirkt,
- 2) die Polymerketten zwischen jeweils zwei Vernetzungspunkten gleich lang sind und der End-zu-End Abstand der Ketten durch die Gaußsche Kettenstatistik beschrieben werden kann,
- 3) die End-zu-End Abstandsvektoren der Ketten sich linear (affin) bei einer Deformation des Netzes verändern und
- 4) die Fluktuation der Vernetzungspunkte unterdrückt ist.

Für die Änderung der Helmholtz-Energie des Netzwerks ΔA^m zwischen einem spannungsfreien und einem gequollenen Zustand wurde von Flory [46] folgende Gleichung abgeleitet:

$$\frac{\Delta A^m}{RT} = \frac{3}{2} n_{\text{Kette}} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3} - 1 \right]. \quad (4.38)$$

Dabei ist: n_{Kette} die Molzahl der Polymerketten

V das Volumen des Gels im gequollenen Zustand

V_0 das Volumen des Gels im spannungsfreien Zustand

(üblicherweise wird V_0 als Volumen des Gels direkt nach der Polymerisation angenähert).

Im Phantom-Netzwerk-Modell werden im Gegensatz zur „Affine-Netzwerktheorie“ die Fluktuationen der Vernetzungsstellen berücksichtigt. Dabei ergibt das Modell, dass die Veränderungen der Vernetzungspunkte aus ihrer mittleren Position lediglich von der Funktionalität des Vernetzers abhängig sind, jedoch unabhängig von der makroskopischen Deformation. Nach dem Phantom-Netzwerk-Modell erhält man für die Änderung der Helmholtz-Energie des Netzwerks bei der Quellung eines Gels [79]:

$$\frac{\Delta A^m}{RT} = \frac{3}{2} \frac{\varphi - 2}{\varphi} n_{\text{Kette}} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3} - 1 \right] \quad (4.39)$$

mit: φ : Funktionalität des Netzwerks (Anzahl der Polymerketten in einem

Vernetzungspunkt, z.B. bei einem tetrafunktionalen Netzwerk: $\varphi = 4$).

Die Gln. (4.38) und (4.39) unterscheiden sich nur im „Vorfaktor“, der für das „Affine-Netzwerktheorie“ $\frac{3}{2}$ beträgt und für das Phantom-Netzwerk-Modell $\frac{3}{2} \frac{\varphi - 2}{\varphi}$.

Bei der Entwicklung beider Modelle [46,79] wurde auch davon ausgegangen, dass die Gelmatrix aus einem perfekten Netzwerk besteht. Es sollen keine Netzwerkfehler, wie geschlossene Schleifen oder freie Kettenenden, auftreten. Diese Annahme ist eine Näherung für ein reales Netzwerk. Deshalb wird in der Gl. (4.39) üblicherweise der „Vorfaktor“ durch einen Korrekturfaktor f_1 ersetzt, der gleichzeitig den Fehler in der Molzahl der elastisch aktiven Ketten n_{Kette} , sowie in der Ermittlung des Volumens im spannungsfreien Zustand korrigiert. Zur Beschreibung von Quellungsgleichgewichten (siehe Gl. (3.28-3.31)) benötigt man die partielle Ableitung der Helmholtzenergie des Netzwerks nach dem Volumen der Gelphase:

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial A^m}{\partial V} \right)_T = \frac{2}{3} \frac{f_1 n_{\text{Kette}}}{V} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3} \cdot \quad (4.40)$$

5 Korrelation des Quellverhaltens von (IPAAm/NaMA)Gelen in wässrigen, salzhaltigen Lösungen

Im folgenden Abschnitt werden die theoretischen Untersuchungen zum Quellverhalten von (IPAAm/NaMA)Gelen in wässrigen Lösungen eines Salzes (NaCl, bzw. Na_2HPO_4) besprochen. Ziel dieser Untersuchungen war, mit Hilfe eines thermodynamischen Modells den Einfluss des Salzes und des Komonomeren auf das Quellungsgleichgewicht zu beschreiben, bzw. weiterzuentwickeln. Die Phänomene beim Quellen/Schrumpfen solcher Gele wurden mit dem VERS-Modell interpretiert, weil darin gleichzeitig sowohl weitreichende elektrostatische als auch kurzreichende Wechselwirkungen explizit berücksichtigt werden. Außerdem konnten einige der benötigten Parameter dieses Modells aus unabhängig von den Quellungsmessungen erhaltenen, anderen experimentellen Angaben (z.B. aus isopiesticen Untersuchungen) bestimmt werden. Die detaillierte Ergebnisse der Berechnungen sind im Anhang B (auf beiliegender Compact Disk) zusammengestellt.

5.1 System (IPAAm/NaMA)Gel-Wasser-Natriumchlorid

In der Abbildung 5.1 sind die experimentellen Ergebnisse von Xu [1] für das Quellverhalten von vier nichtionischen Gelen in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration in der flüssigen Phase dargestellt. Nichtionische Gele quellen bei niedriger Salzkonzentration wie in reinem Wasser. Erst bei einer NaCl-Konzentration ab etwa 0,04 g/g nimmt bei allen untersuchten Gelen der Quellungsgrad deutlich ab. Bei noch höherer Salzkonzentration sind die untersuchten Gele geschrumpft, d.h. der Quellungsgrad liegt in der Größenordnung von eins. Das Quellverhalten ist, solange die Gele gequollen sind, deutlich vom Vernetzeranteil abhängig. Der Quellungsgrad ist erwartungsgemäß umso kleiner, je größer der Vernetzeranteil ist, da bei ansonsten gleichen Herstellbedingungen durch eine Erhöhung des Vernetzergehaltes die Anzahl der Polymersegmente zwischen den Vernetzungspunkten abnimmt. Folglich wird die Steifigkeit des Netzwerks erhöht.

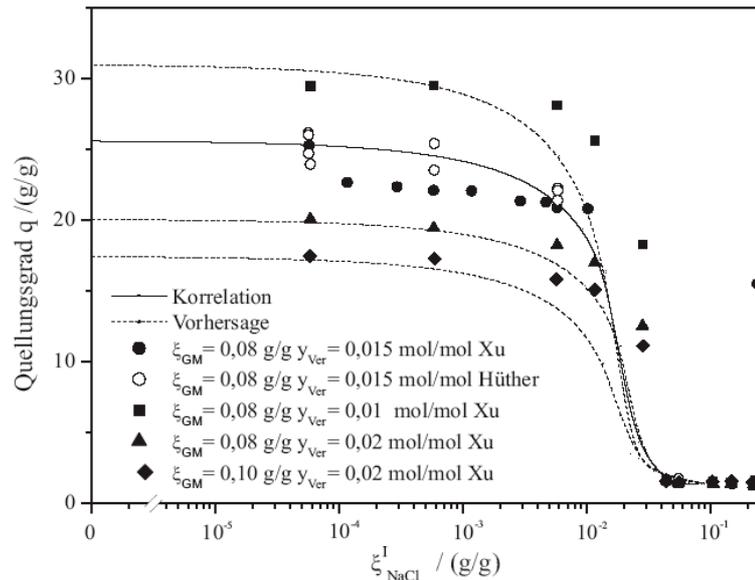


Abb. 5.1 Einfluss der Gelmatrixkonzentration und des Vernetzeranteils auf das Quellverhalten von nichtionischen IPAAm-Gelen in wässrigen NaCl-Lösungen [1]

Das Quellverhalten von (IPAAm/NaMA)Gelen in NaCl-Lösungen ist in der Abbildung 5.2 für zwei Gele dargestellt, die sich bei gleicher Vernetzungsdichte und gleicher Gelmatrixkonzentration im Komonomeranteil unterscheiden.

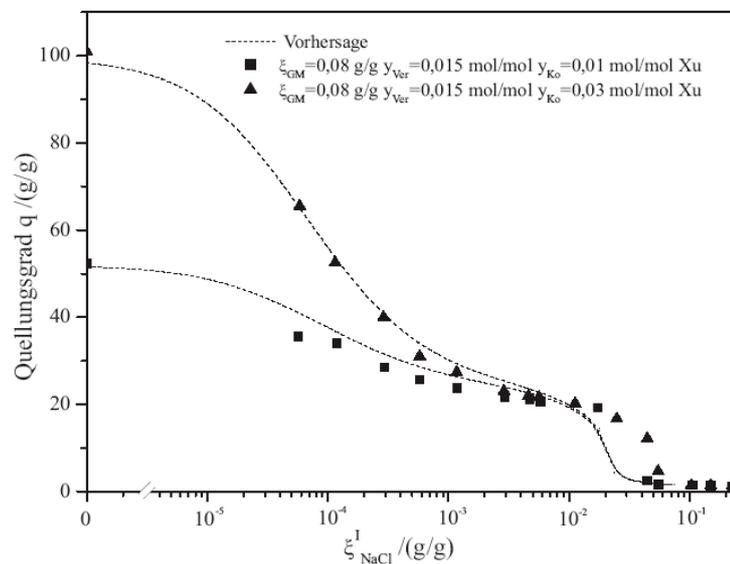


Abb. 5.2 Einfluss des Komonomeranteils auf das Quellverhalten von ionischen (IPAAm/NaMA)Gelen in wässrigen NaCl-Lösungen [1]

Man erkennt einen wesentlichen Einfluss ionischer Gruppen im Netzwerk auf das Quellgleichgewicht. Durch den Einbau einer geringen Menge von NaMA in dem ansonsten ungeladenen Gel vergrößert sich das Quellvermögen dieser Gele zum Teil beträchtlich. Z.B quillt ein Gel (mit $\xi_{GM} = 0,08$ g/g, $y_{Ver} = 0,015$ mol/mol und $y_{Ko} = 0,03$ mol/mol) zirka vierfach mehr ($q^{ion} \approx 100$ g/g) als das entsprechende nichtionische Gel ($q^{nichtion} \approx 27$ g/g). Im Vergleich zu den nichtionischen Gelen reicht bei den ionischen Gelen schon eine geringe Salzkonzentration aus, um eine starke Schrumpfung hervorzurufen. Der Quellungsgrad eines ionischen Gels in höher konzentrierten Salzlösungen gleicht sich dem des nichtionischen an. Mit weiter steigender Salzkonzentration wird der Unterschied zwischen dem Quellungsgrad eines ionischen und des entsprechenden nichtionischen Gels geringer und verschwindet, bevor das ionische Gel (bei hoher Salzkonzentration) in den geschrumpften Zustand übergeht.

Bei der Modellierung des Quellverhaltens von nichtionischen IPAAm-Gelen in wässrigen NaCl-Lösungen wird folgendermaßen vorgegangen:

1. NaCl wird als vollständig dissoziiert angenommen.
2. Die Oberflächenparameter q_i von Wasser und IPAAm wurden nach der Methode von Bondi [80] berechnet. Der Oberflächenparameter einer ionischen Spezies wurde durch den Wert von Wasser angenähert.
3. Zur Beschreibung des binären Systems H_2O -NaCl wurden die drei Parameter $A_{Na^+,Cl^-}^{(0)}$, $A_{Na^+,Cl^-}^{(1)}$, B_{Na^+,Na^+,Cl^-} von Pitzer [70] übernommen.
4. Die drei binären Wechselwirkungsparameter $A_{IPAAm,IPAAm}^{(0)}$, $A_{IPAAm,IPAAm}^{(1)}$ und $A_{IPAAm,Na^+}^{(0)}$ wurden auch aus der Dissertation von Hüther [2] übernommen.
5. Aus den Herstellbedingungen und der Quellung des Gels in reinem Wasser wurden unter Annahme perfekter tetrafunktionaler Netzwerke die Netzwerkparameter f_1 bestimmt. Die Wechselwirkungs- und Netzwerkparameter sind in den Tabellen A.4.1 und A.4.2 (im Anhang A.4) zusammengestellt.

In der Abbildung 5.1 sind als typisches Beispiel die experimentellen Ergebnisse von Xu [1] zum Quellverhalten eines IPAAm-Gels ($\xi_{GM} = 0,08$ g/g, $y_{Ver} = 0,015$ mol/mol) mit den Ergebnissen der Korrelation verglichen. Man erkennt, dass der Quellungsgrad sowohl bei niedriger als auch bei hoher Salzkonzentration gut wiedergegeben wird. Auch der bei den experimentellen Untersuchungen aufgetretene Übergang im Quellungsgrad wird beschrieben, allerdings bei einer etwas geringeren NaCl-Konzentration als im Experiment

beobachtet. Mit diesem Modell ist es möglich, das Quellungsgleichgewicht von Gelen vorherzusagen, wenn sich die Gelmatrixkonzentration, bzw. der Vernetzeranteil ändert. Der Netzwerkparameter f_1 eines Gels muss dabei an Quellungsdaten in reinem Wasser angepasst werden. Die Abbildung 5.1 zeigt solche Vorhersagen für das Quellverhalten zweier Gele mit einem Vernetzeranteil von 0,01 mol/mol und 0,02 mol/mol.

Im Vergleich zu neutralen Gelen bereitet die Modellierung des Quellverhaltens ionischer Gele größere Schwierigkeiten. Dies liegt im Wesentlichen an den weitreichenden Coulombschen Wechselwirkungen. Wird der Abstand zwischen zwei dissoziierten Gruppen in der Polymerkette kleiner als die Bjerrumlänge l_B (in Wasser $l_B \approx 0,7135$ nm), dann muss aufgrund dieser Wechselwirkungen ein Teil der Gegenionen am Polymerskelett kondensieren [81,82]. Bei der Abschätzung der Komonomerkonzentration, bei der die Gegenionkondensation auftritt, werden zunächst die Komonomere als Kugeln mit dem Radius $0,5l_B$ angenähert. Auch wird angenommen, dass die Komonomere im Gel statistisch verteilt sind. Man kann annehmen, dass die Gegenionkondensation dann bedeutend wird, wenn diese Kugeln sich berühren, d.h. wenn die Packungsdichte der Kugeln im Gel sich der dichtesten, zufälligen Kugelpackung [83,84] annähert:

$$\frac{N_{\text{Kug}} V_{\text{Kug}}}{V_{\text{Gel}}} \approx 0,633. \quad (5.1)$$

Aus dieser Näherung ergibt sich der minimale Komonomeranteil, bei dem Gegenionkondensation zu erwarten ist:

$$y_{\text{Ko}}^{\text{min}} = \frac{0,633 \frac{V_{\text{IPAAm}}}{V_{\text{Kug}}}}{1 + 0,633 \frac{V_{\text{IPAAm}}}{V_{\text{Kug}}}} \approx 0,359 \text{ mol/mol} \quad (5.2)$$

(darin bedeuten v_{IPAAm} und v_{Kugel} die molaren Volumina von IPAAm, bzw. der Kugel ($v_{\text{IPAAm}} = 101,38 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $v_{\text{Kugel}} = 114,49 \text{ cm}^3/\text{mol}$)). Da in den untersuchten ionischen Gelen der Komonomeranteil um einen Faktor zehn kleiner als dieser abgeschätzte Wert ist, wird auf die Berücksichtigung der Gegenionkondensation verzichtet [81,82].

Bei der Erweiterung der Modellierung des Quellungsgleichgewichts von nichtionischen auf ionische IPAAm-Gele wurden die bei der Modellierung der Eigenschaften nichtionischer Gele bestimmten Wechselwirkungs- und Netzwerkparameter übernommen. In der Abbildung 5.3 sind die berechneten Quellungsgrade für ein ionisches ($y_{\text{Ko}} = 0,02 \text{ mol/mol}$) Gel dargestellt.

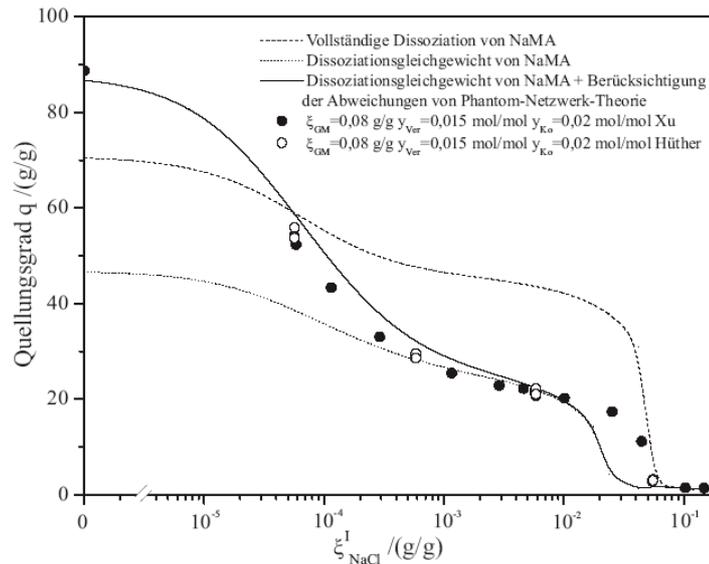


Abb. 5.3 Korrelation des Quellverhaltens von (IPAAm/NaMA)Gel in NaCl-Lösungen [1]

Bei der Beschreibung des Quellungsgleichgewichts wurde zunächst eine vollständige Dissoziation des NaMA angenommen. Damit kann der Verlauf des Quellungsgrades zwar qualitativ richtig, aber nicht quantitativ befriedigend vorhergesagt werden. Die berechnete Kurve zeigt, dass das ionische Gel zirka 3 - 4 mal mehr Wasser absorbiert als das nichtionische Gel. Durch die Zugabe von NaCl treten beim ionischen Gel Entquellungs effekte auf, die allerdings bei sehr geringer Salzkonzentration zu groß und bei mittleren bis hohen Salzkonzentrationen zu gering ausfallen. Im ersten Korrelations schritt wird deshalb bei solchen Berechnungen für NaMA ein Dissoziationsgleichgewicht angenommen. Die Aktivitäten der reagierenden Komponenten werden mit Hilfe der Molalität m_i ausgedrückt (Molzahl der Komponente i in einem Kilogramm Lösungsmittel). Die Konzentrationen sowohl der dissoziierten als auch der undissoziierten NaMA-Monomeren im Gel wurden mit Gl. (5.3) ermittelt:

$$K_{\text{diss}} = \frac{a_{\text{Na}^+} a_{\text{MA}^-}}{a_{\text{NaMA}}} = \frac{m_{\text{Na}^+} m_{\text{MA}^-}}{m_{\text{NaMA}}} \frac{\gamma_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{MA}^-}}{\gamma_{\text{NaMA}}} \quad (5.3)$$

Die Dissoziationskonstante wurde als anpassbarer Parameter gewählt. Sie wurde an Messwerte des Quellungsgrades eines Gels ($\xi_{\text{GM}} = 0,08 \text{ g/g}$, $y_{\text{Ver}} = 0,015 \text{ mol/mol}$ und $y_{\text{Ko}} = 0,02 \text{ mol/mol}$) in konzentrierten Lösungen des Salzes angepasst ($K_{\text{diss}} = 2,222 \cdot 10^{-3}$). Wie die Abbildung 5.3 zeigt, nimmt bei Berücksichtigung der Dissoziation von NaMA die Übereinstimmung der berechneten mit den experimentell bestimmten Quellungsgraden im Bereich mittlerer NaCl-Konzentrationen deutlich zu. Jedoch erhält man bei sehr niedrigen

NaCl-Konzentrationen noch geringere Rechenwerte für den Quellungsgrad. Der bei der Korrelation erhaltene Zahlenwert für K_{diss} ist ca. 160 mal größer als der einer schwacher Säure (z.B. Methacrylsäure $K_{\text{diss}} = 1,41 \cdot 10^{-5}$ [85]). Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass bei der Herstellung des Gels das Komonomer nicht vollständig in das Netzwerk eingebunden wurde. Bei Verwendung des VERS-Modells für stark gequollene ionische Gele darf auch nicht vergessen werden, dass eventuelle Mängel der Phantom-Netzwerk-Theorie bei der Beschreibung des elastischen Verhaltens des Netzwerks eine erhebliche Bedeutung haben können. Das zeigt sich insbesondere bei der Beschreibung des Quellverhaltens der ionischen Gele im Bereich niedriger Salzkonzentrationen. Deshalb wird bei der Erweiterung der Modellierung auf ionische Gele auch der Ansatz für die Helmholtz-Energie variiert. Um viele zusätzliche Parameter zu vermeiden, wurde ein einfaches empirisches Modell gewählt, bei dem die Phantom-Netzwerk-Theorie mit einem zusätzlichen empirischen Faktor f_{Korr} modifiziert wurde:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V^{\text{II}}} \right) = RT \frac{2}{3} \frac{n_{\text{Kette}}}{V} f_1 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} f_{\text{Korr}} \quad (5.4)$$

Testrechnungen zur Beschreibung der Messwerte zeigten, dass der Korrekturfaktor f_{Korr} von der Konzentration der dissoziierenden Komonomeren abhängig sein soll. In der vorliegenden Arbeit wurde dieser Faktor wie folgt gewählt:

$$f_{\text{Korr}} = 1 - k_i \frac{n_{\text{MA}^-}^{\text{Diss}}}{n_{\text{Mono}} + n_{\text{MA}^-}^{\text{Diss}}} \quad (5.5)$$

Der empirische Parameter k_i wurde aus dem Quellungsgrad eines ionischen Gels ($\xi_{\text{GM}} = 0,08$ g/g, $y_{\text{Ver}} = 0,015$ mol/mol und $y_{\text{Ko}} = 0,02$ mol/mol) in reinem Wasser bestimmt. Aus der Abbildung 5.3 ist ersichtlich, dass bei gleichzeitiger Berücksichtigung des Korrekturfaktors und des Dissoziationsgleichgewichts von NaMA das vorgestellte Modell die Quellung von (IPAAm/NaMA)Gelen im ganzen untersuchten Konzentrationsbereich von NaCl gut beschreibt. Mit diesem Modell ist es auch möglich, das Quellungsgleichgewicht von Gelen mit unterschiedlichem Komonomeranteil vorherzusagen. Allerdings gelingt das nur dann, wenn der Netzwerkparameter k_i eines ionischen Gels, der sich mit dem Gehalt der ionischen Komonomeren ändert, an die Quellung des Gels in reinem Wasser angepasst wird. Die Abbildung 5.2 zeigt eine solche Vorhersage für das Quellverhalten zweier Gele mit einem Komonomeranteil von 0,01 mol/mol, bzw. 0,03 mol/mol (bei gleichem Vernetzeranteil $y_{\text{Ver}} = 0,015$ mol/mol und gleicher Gelmatrixkonzentration $\xi_{\text{GM}} = 0,08$ g/g). Das Quellungsgleichgewicht kann auch dann zuverlässig vorhergesagt werden, wenn sich die

Gelmatrixkonzentration, bzw. der Vernetzeranteil ändern. Die Abbildung 5.4 zeigt eine solche Vorhersage für Gele (mit konstantem Komonomeranteil $y_{Ko} = 0,02 \text{ mol/mol}$) und mit einem Vernetzeranteil von $0,01 \text{ mol/mol}$, bzw. $0,02 \text{ mol/mol}$ und einer Gelmatrixkonzentration von $0,1 \text{ g/g}$.

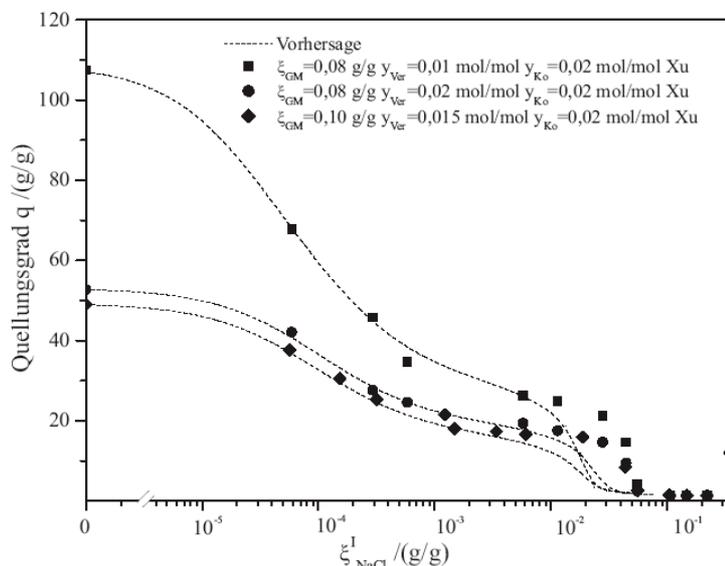


Abb. 5.4 Einfluss der Gelmatrixkonzentration und des Vernetzeranteils auf das Quellverhalten von ionischen (IPAAm/NaMA)Gelen in wässrigen NaCl-Lösungen [1]

5.2 System (IPAAm/NaMA)Gel-Wasser-Dinatriumhydrogenphosphat

Das Quellverhalten von IPAAm-Gelen wurde von Xu [1] auch in wässrigen Lösungen von Dinatriumhydrogenphosphat bestimmt. In der Abbildung 5.5 sind für vier nichtionische Gele die Ergebnisse dieser experimentellen Untersuchungen gezeigt. Der Einfluss von Na_2HPO_4 auf die Quellung solcher IPAAm-Gele ist qualitativ der gleiche wie derjenige von NaCl. Der Quellungsgrad eines nichtionischen IPAAm-Gels ist im Bereich geringer Salzkonzentration vom Salzgehalt nahezu unabhängig. Bei weiterer Steigerung der Salzkonzentration wird ein Übergang vom gequollenen in den geschrumpften Zustand beobachtet. Bei noch höheren Salzkonzentrationen bleibt der Quellungsgrad bis zur Löslichkeitsgrenze des Salzes in Wasser nahezu unverändert. Wie erwartet, nimmt der Quellungsgrad eines nichtionischen Gels in verdünnten Lösungen mit Zunahme des Vernetzeranteils ab.

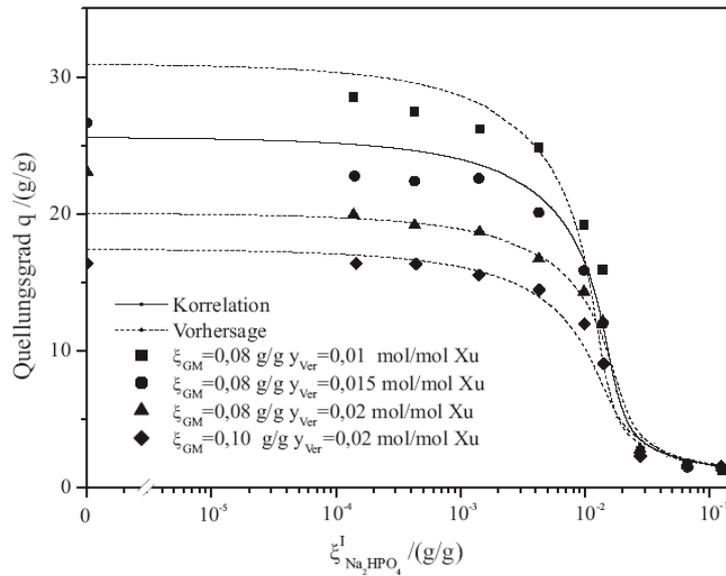


Abb. 5.5 Einfluss der Gelmatrixkonzentration und des Vernetzeranteils auf das Quellverhalten von nichtionischen IPAAm-Gelen in wässrigen Na_2HPO_4 -Lösungen [1]

Der Quellverlauf ionischer (IPAAm/NaMA)Gele in wässrigen Lösungen von Na_2HPO_4 ähnelt ebenfalls weitgehend dem Verlauf des Quellungsgrads solcher Gele in wässrigen NaCl-Lösungen. In der Abbildung 5.6 ist beispielhaft der Einfluss von Na_2HPO_4 auf den Quellungsgrad dreier ionischer (IPAAm/NaMA)Gele (mit gleicher Gelmatrixkonzentration und gleichem Vernetzeranteil) dargestellt.

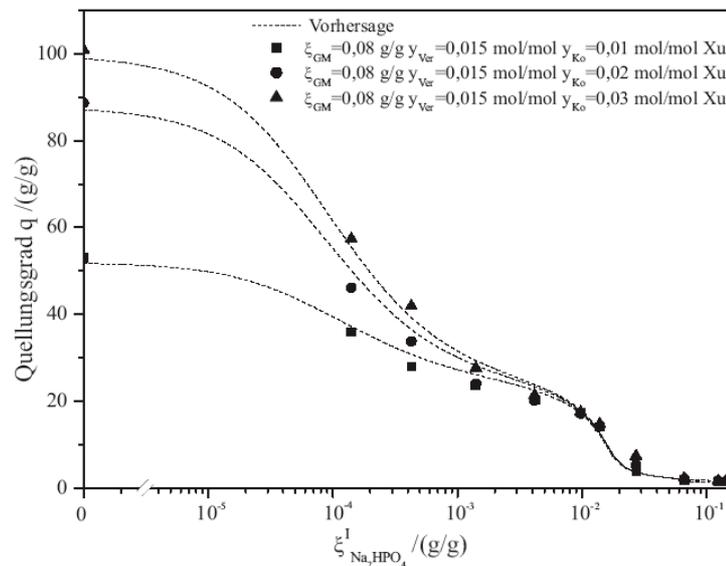


Abb. 5.6 Einfluss des Komonomeranteils auf das Quellverhalten von ionischen (IPAAm/NaMA)Gelen in wässrigen Na_2HPO_4 -Lösungen [1]

In verdünnten wässrigen Lösungen von Salzen quellen die ionischen Gele bekanntermaßen stärker als die entsprechenden nichtionischen Gele. Mit steigender Salzkonzentration nimmt der Quellungsgrad drastisch ab. Bei hohen Salzkonzentrationen liegen die Gele im geschrumpften Zustand vor.

Das Vorgehen bei der Korrelation des Quellungsgleichgewichtes in wässrigen Lösungen von Na_2HPO_4 unterscheidet sich nicht wesentlich von dem in wässrigen NaCl -Lösungen. Bei der Übertragung der zuvor beschriebenen Methode wurden folgende Annahmen getroffen:

1. Na_2HPO_4 wird als vollständig dissoziiert angenommen.
2. Die drei Modellparameter $A_{\text{Na}^+, \text{HPO}_4^{2-}}^{(0)}$, $A_{\text{Na}^+, \text{HPO}_4^{2-}}^{(1)}$, $B_{\text{Na}^+, \text{Na}^+, \text{HPO}_4^{2-}}$ des Pitzer Ansatzes wurden an die von Robinson und Stokes et al. [86] angegebenen experimentell bestimmten osmotischen Koeffizienten von Wasser, bzw. an Aktivitätskoeffizienten von Na_2HPO_4 in Wasser angepasst (siehe Tabelle A.4.1 im Anhang).
3. Zur Abschätzung der Wechselwirkungen zwischen Na_2HPO_4 einerseits und IPAAm andererseits wurden bis auf den Parameter $A_{\text{IPAAm Na}}^0$ alle Parameter vernachlässigt. $A_{\text{IPAAm, HPO}_4^{2-}}^{(0)}$ wurde an den Quellungsgrad eines Gels ($\xi_{\text{GM}} = 0,08 \text{ g/g}$, $y_{\text{Ver}} = 0,015 \text{ mol/mol}$ und $y_{\text{Ko}} = 0,02 \text{ mol/mol}$) angepasst (siehe Tabelle A.4.1 im Anhang).

Die Abbildung 5.5 zeigt die Ergebnisse der Korrelation der experimentellen Ergebnisse der Quellung eines nichtionischen Gels und darauf aufbauend die Ergebnisse der entsprechenden Vorhersage für drei weitere nichtionische Gele unterschiedlicher Herstellbedingungen. Man erkennt, dass das VERS-Modell zusammen mit der Phantom-Netzwerk-Theorie die Messwerte von Xu [1] zuverlässig wiedergibt. Bei der Beschreibung des Quellungsgleichgewichtes der ionischen Gele in wässrigen Na_2HPO_4 -Lösungen wurde sowohl das Dissoziationsgleichgewicht von NaMA (vgl. vorgehenden Abschnitt 5.1) als auch die Korrelation (vgl. Gl. (5.5)) für den Netzwerkparameter k_i übernommen. In der Abbildung 5.6 sind die Vorhersagen für das Quellverhalten dreier (IPAAm/NaMA)Gele ($\xi_{\text{GM}} = 0,08 \text{ g/g}$, $y_{\text{Ver}} = 0,015 \text{ mol/mol}$ und mit y_{Ko} von $0,01 \text{ mol/mol}$ bis $0,03 \text{ mol/mol}$) in salzhaltigen wässrigen Lösungen von Na_2HPO_4 gezeigt. Ergänzend dazu zeigt die Abbildung 5.7 einen Vergleich von Vorhersagen für den Quellungsgrad mit Messwerten, wenn sich die ionischen Gele in der Gelmatrixkonzentration, bzw. im Vernetzeranteil (bei gleicher Komonomerkonzentration) unterscheiden. Die Vorhersagen für den Quellungsgrad stimmen zuverlässig mit den experimentellen Ergebnissen überein.

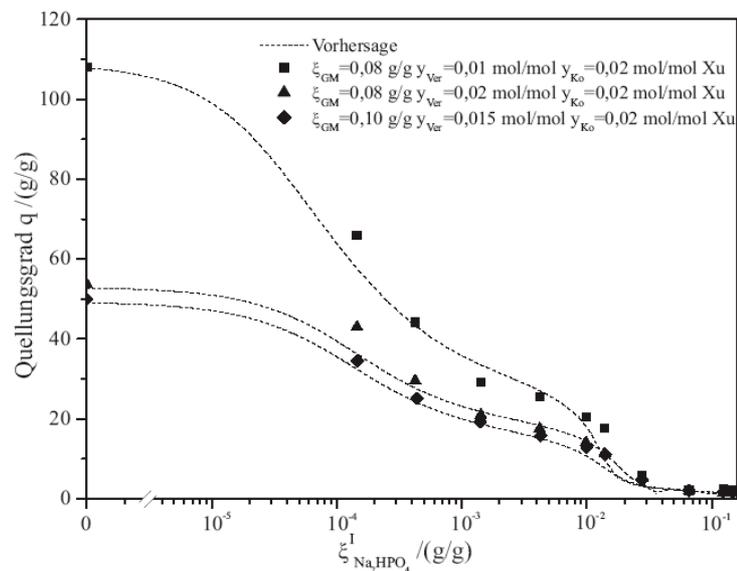


Abb. 5.7 Einfluss der Gelmatrixkonzentration und des Vernetzeranteils auf das Quellverhalten von ionischen (IPAAm/NaMA)Gelen in wässrigen Na_2HPO_4 -Lösungen [1]

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das VERS-Modell in Kombination mit der Phantom-Netzwerk-Theorie das Quellverhalten nichtionischer IPAAm-Gele in NaCl-, bzw. Na_2HPO_4 -haltigen wässrigen Lösungen gut beschreibt. Die gute Vorhersage des Quellverhaltens von Hydrogelen unterschiedlicher Herstellbedingungen stützt diese Aussage. Bei der Erweiterung dieses Modells auf ionische Gele erzielt man eine ähnlich gute Beschreibung nur dann, wenn sowohl das Dissoziationsgleichgewicht des ionischen Komonomers (NaMA) als auch eine Korrektur im Phantom-Netzwerk-Modell berücksichtigt werden. Auch wenn beide Korrekturen allein aus wenigen experimentellen Daten für die Quellung ionischer Gele in wässrigen Lösungen von NaCl bestimmt wurden, gelingt nicht nur eine gute Korrelation für den Quellungsgrad, sondern auch zuverlässige Vorhersagen (sowohl eine Erweiterung auf andere (IPAAm/NaMA)Gele als auch bei Verwendung von Na_2HPO_4 anstelle von NaCl).

6 Korrelation des Quellverhaltens von (VP/NaMA)Gelen in wässrigen salzhaltigen Lösungen

Im folgenden Kapitel wird ein Vergleich der experimentellen Daten von Xu [1] mit den theoretischen Untersuchungen für das Quellverhalten von Gelen aus N-Vinyl-2-pyrrolidon und Natriummethacrylat in wässrigen Lösungen der Salze NaCl und Na₂HPO₄ vorgestellt. Bei den theoretischen Arbeiten wurde insbesondere Wert darauf gelegt, möglichst viele Modellparameter unabhängig von den Ergebnissen der Quellungsmessungen zu bestimmen. Aus diesem Grund wurde für die Modellierung des Quellungsgleichgewichts von (VP/NaMA)Gelen auch das VERS-Modell in Kombination mit der Phantom-Netzwerk-Theorie verwendet. Die detaillierten Ergebnisse der Berechnungen sind im Anhang B (auf beiliegender Compact Disk) zusammengestellt.

6.1 System (VP/NaMA)Gel-Wasser-Natriumchlorid

In der Abbildung 6.1 ist der Quellungsgrad von vier nichtionischen Gelen aus N-Vinyl-2-pyrrolidon über dem Massenanteil von NaCl in der flüssigen Phase aufgetragen.

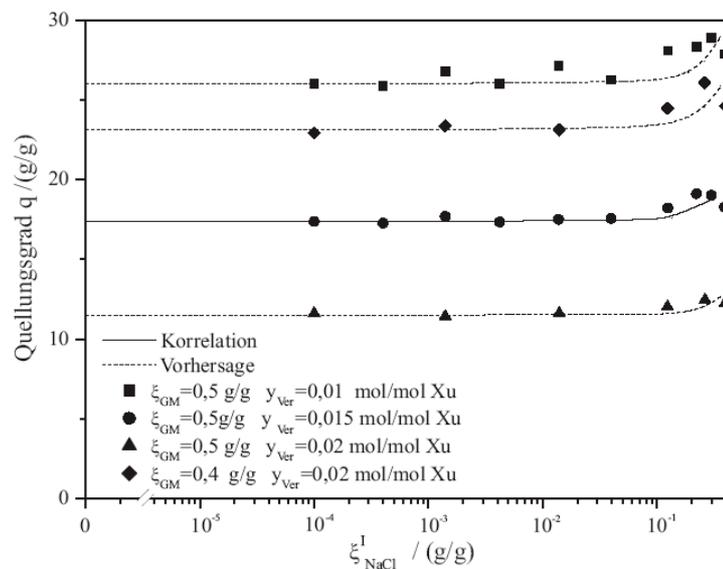


Abb. 6.1 Einfluss der Gelmatrixkonzentration und des Vernetzeranteils auf das Quellverhalten von nichtionischen VP-Gelen in wässrigen NaCl-Lösungen [1]

Im Vergleich zu den zuvor diskutierten Gelen auf Basis von IPAAm ist die Gelmatrixkonzentration der untersuchten VP-Gele deutlich größer (ca. 40÷50 im Vergleich zu 8÷10 Massenprozent). Wie erwartet, nimmt der Quellungsgrad solcher Gele mit Zunahme des Vernetzeranteils deutlich ab. Bei niedrigen Salzkonzentrationen sind die Gele gequollen und es werden nur geringe Auswirkungen des Salzes auf das Quellverhalten der Gele beobachtet. Im Gegensatz zu nichtionischen IPAAm-Gelen quellen jedoch die VP-Gele bei höherer NaCl-Konzentration (über etwa 0,4 g/g) geringfügig weiter auf. Der Quellungsgrad durchläuft ein schwach ausgeprägtes Maximum und nimmt mit weiter steigender Salzkonzentration wieder ab. In der Abbildung 6.2 ist beispielhaft das Quellverhalten dreier ionischer (VP/NaMA)Gele mit konstantem Vernetzeranteil ($y_{\text{Ver}} = 0,015 \text{ mol/mol}$) und konstanter Gelmatrixkonzentration ($\xi_{\text{GM}} = 0,5 \text{ g/g}$) dargestellt. Die VP-Gele quellen in Wasser nicht so stark wie die zuvor diskutierten IPAAm-Gele. Mit steigendem Anteil des ionischen Komonomeren im Netzwerk nimmt der Quellungsgrad in reinem Wasser zu; diese Zunahme ist jedoch deutlich geringer als bei den IPAAm-Gelen.

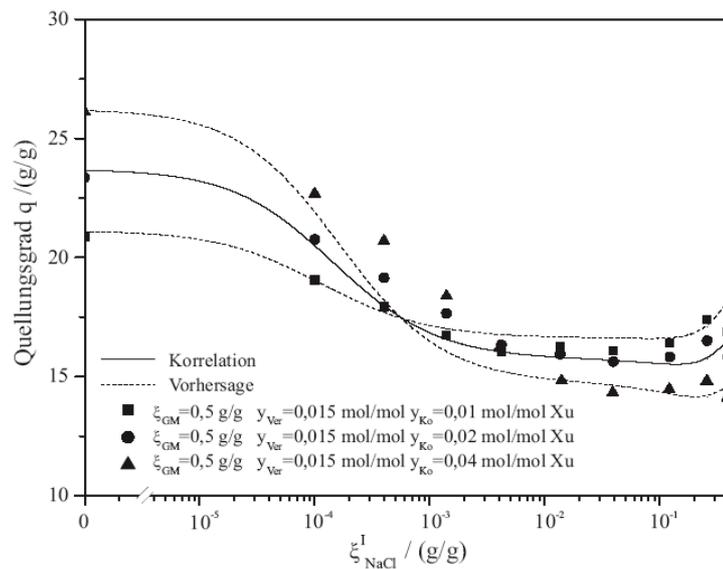


Abb. 6.2 Einfluss des Komonomeranteils auf das Quellverhalten von ionischen (VP/NaMA)Gelen in wässrigen NaCl-Lösungen [1]

Mit steigender Salzkonzentration ändert sich der Quellungsgrad der ionischen (VP/NaMA)Gele schon ab etwa 10^{-5} g/g deutlich. Allerdings wird kein Phasenübergang beobachtet. Bei einer Salzkonzentration über etwa 10^{-3} g/g nimmt mit steigendem Komonomeranteil der Quellungsgrad ab.

Das Vorgehen bei der Modellierung des Quellverhaltens von VP-Gelen in NaCl-haltigen, wässrigen Lösungen unterscheidet sich nicht wesentlich von demjenigen im System (IPAAm-Gel-Wasser-NaCl).

1. Der Oberflächenparameter q_{VP} des Monomers VP wurde nach einer von Bondi [80] vorgeschlagenen Methode berechnet.
2. Die Oberflächenparameter von Wasser und den ionischen Spezies, sowie die drei Wechselwirkungsparameter $A_{Na^+,Cl^-}^{(0)}$, $A_{Na^+,Cl^-}^{(1)}$, B_{Na^+,Na^+,Cl^-} wurden aus der zuvor erwähnten Modellierung übernommen.
3. Der Netzwerkparameter f_l (siehe Gl. (4.40)) wurde an die experimentell bestimmten Quellungsgrade in reinem Wasser [1] angepasst.

Die zusätzlichen Wechselwirkungsparameter $A_{VP,VP}^{(0)}$ und $A_{VP,Na}^{(0)}$ wurde simultan an Quellungsdaten [1] eines Gels ($\xi_{GM} = 0,5$ g/g und $y_{Ver} = 0,015$ mol/mol) und an isopiestic Daten eines PVP-Wasser-NaCl Systems [2] angepasst. In der Anpassungsprozedur wurde $A_{VP,VP}^{(0)}$ als freier Parameter gewählt und der Parameter $A_{VP,VP}^{(1)}$ wurde an dieser Stelle aus dem von Ninni et al. [87] angegebenen Term $A_{VP,VP}$ abgeleitet: $A_{VP,VP}^{(0)} + A_{VP,VP}^{(1)} = A_{VP,VP}$. Die Testrechnungen zeigten, dass durch die Verwendung von $A_{VP,Na}^{(0)}$ die Ergebnisse der isopiestic Untersuchungen des ternären Systems PVP-Wasser-NaCl [2] gut beschrieben werden können. In der Abbildung 6.1 erkennt man, dass das VERS-Modell in Kombination mit der Phantom-Netzwerk-Theorie die experimentellen Daten für den Quellungsgrad des nichtionischen VP-Gels gut beschreibt, allerdings nicht den (kleinen) Extremwert bei hohen Salzkonzentrationen wiedergibt. Das Modell sagt zuverlässig den Einfluss der Gelmatrixkonzentration und des Vernetzeranteils auf den Quellungsgrad voraus. Bei der Korrelation der Quellung der ionischen (VP/NaMA)Gele wurde die Anwesenheit der ionischen Komonomeren in analoger Weise wie im System (IPAAm/NaMA)Gel-Wasser-NaCl berücksichtigt. Bei der Parametrisierung wurde davon ausgegangen, dass NaMA in konzentrierten wässrigen NaCl-Lösungen nahezu undissoziiert vorliegt (vgl. Gl. 5.3 und $K_{diss} = 2,222 \cdot 10^{-3}$) und das Quellverhalten des ionischen Gels sich demjenigen des nichtionischen Gels nähert. Es wurde angenommen, dass die Ursache für die Abnahme des Quellungsgrades mit steigender Komonomerkonzentration bei hohen Salzkonzentrationen in starken Wechselwirkungen zwischen undissoziiertem NaMA und VP-Segmenten in den Polymerketten liegt. Zur Berechnung der Quellung von (VP/NaMA)Gelen wurde der Wert

des Oberflächenparameters q_{NaMA} aus der Dissertation von Lammertz [88] übernommen und der neue Parameter $A_{\text{VP,NaMA}}^{(0)}$ an die Ergebnisse der Quellungsuntersuchungen von Xu [1] an einem ionischen Gel ($\xi_{\text{GM}} = 0,5 \text{ g/g}$, $y_{\text{Ver}} = 0,015 \text{ mol/mol}$ und $y_{\text{Ko}} = 0,02 \text{ mol/mol}$) angepasst. Die Dissoziationskonstante von NaMA wurde aus den Untersuchungen der (IPAAm/NaMA)Gele übernommen (vgl. Kapitel 5). Da ionische (VP/NaMA)Gele in reinem Wasser nicht deutlich stärker als die entsprechenden nichtionischen Gele quellen, wurden die Abweichungen von der Phantom-Netzwerk-Theorie vernachlässigt (d.h. der Korrekturfaktor f_{Korr} in Gl. (5.4) wurde gleich eins gesetzt). Alle Modellparameter sind in den Tabellen A.4.1 und A.4.3 im Anhang angegeben. Die Abbildung 6.2 zeigt die Ergebnisse der Anpassung. Der Verlauf des Quellungsgrades wird durch das Modell im Rahmen der Messgenauigkeit über den gesamten Konzentrationsbereich des Salzes wiedergegeben. Mit dem bei der Korrelation erhaltenen Parametersatz ist es auch möglich, Quellungsgleichgewichte von Gelen mit unterschiedlichem Komonomeranteil vorherzusagen. Wie in der Abbildung 6.2 ebenfalls gezeigt ist, gelingt damit auch eine zuverlässige Vorhersage für die Quellung solcher Gele mit geringerem Komonomeranteil ($y_{\text{Ko}} = 0,01 \text{ mol/mol}$). Die Vorhersagen für den Quellungsgrad des Gels mit einem Komonomeranteil von $0,04 \text{ mol/mol}$ liegen in verdünnten Lösungen etwas höher und in konzentrierten Lösungen etwas unter den experimentellen Daten. Rechenergebnisse für ein Gel mit einem Komonomeranteil $y_{\text{Ko}} = 0,03 \text{ mol/mol}$ stimmen mit den Messwerten für das Gel mit $y_{\text{Ko}} = 0,04 \text{ mol/mol}$ dagegen gut überein. Deshalb wird vermutet, dass bei der Herstellung dieser Gele die Komonomeren nicht vollständig in das Netzwerk eingebaut wurden.

Mit den zuvor bestimmten Netzwerkparametern nichtionischer Gele (mit anderen Herstellbedingungen) kann das Quellverhalten ionischer Gele vorhergesagt werden. Die Ergebnisse einer solchen Vorhersage sind beispielhaft für zwei (VP/NaMA)Gele mit unterschiedlicher Gelmatrixkonzentration, bzw. unterschiedlichem Vernetzeranteil in der Abbildung 6.3 dargestellt. Da der vom Modell berechnete Wert für den Quellungsgrad des Gels (mit $\xi_{\text{GM}} = 0,5 \text{ g/g}$, $y_{\text{Ver}} = 0,01 \text{ mol/mol}$, $y_{\text{Ko}} = 0,02 \text{ mol/mol}$) in reinem Wasser etwas überschätzt wird, wurde der Komonomeranteil durch Anpassung an den experimentellen Wert des Quellungsgrades in Wasser korrigiert ($y_{\text{Ko}}^{\text{theor}} = 0,01 \text{ mol/mol}$). Damit zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Vorhersagen und Messwerten für den Quellungsgrad der Gele über einen weiteren Konzentrationsbereich des Salzes.

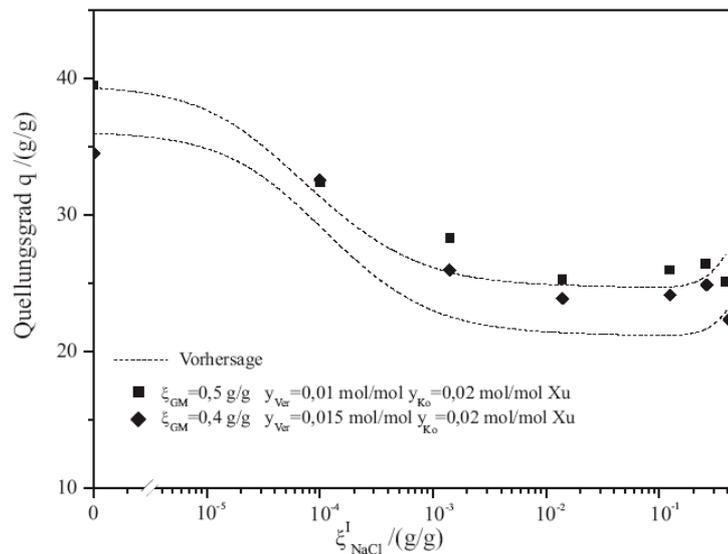


Abb. 6.3 Einfluss der Gelmatrixkonzentration und des Vernetzeranteils auf das Quellverhalten von ionischen (VP/NaMA)Gelen in wässrigen NaCl-Lösungen [1]

Die Abnahme des Quellungsgrades des anderen Gels (mit $\xi_{\text{GM}} = 0,4$ g/g, $y_{\text{Ver}} = 0,015$ mol/mol, $y_{\text{Ko}} = 0,02$ mol/mol) ab einer Salzkonzentration von etwa 0,001 g/g wird etwas überschätzt, obwohl der Unterschied zwischen berechnetem und gemessenem Quellungsgrad in reinem Wasser gering ist. Dennoch können, insbesondere in Anbetracht der Tatsache, dass nur ein Parameter an das Quellungsgleichgewicht eines einzigen (VP/NaMA)Gels angepasst wurde, die Vorhersagen des Modells als zufriedenstellend bezeichnet werden.

6.2 System (VP/NaMA)Gel-Wasser-Dinatriumhydrogenphosphat

Die Abbildung 6.4 gibt einen Überblick über die experimentellen Ergebnisse von Xu [1] zum Quellverhalten von vier nichtionischen VP-Gelen in wässrigen Lösungen von Dinatriumphosphat (Na_2HPO_4). Man erkennt das bei nichtionischen Gelen übliche Verhalten, dass geringe Salzkonzentrationen das Quellverhalten kaum verändern. Die Besonderheit im Vergleich zur Quellung solcher Gele in (Wasser+NaCl) liegt darin, dass der Quellungsgrad bei Salzkonzentrationen über etwa 0,2 g/g stets abnimmt und ein kontinuierlicher Übergang vom gequollenen in den geschrumpften Zustand auftritt. Wie erwartet, nimmt der Quellungsgrad eines Gels (wenn es im gequollenen Zustand vorliegt) bei konstanter Na_2HPO_4 -Konzentration sowohl mit steigendem Vernetzergehalt als auch mit steigender Gelmatrixkonzentration deutlich ab.

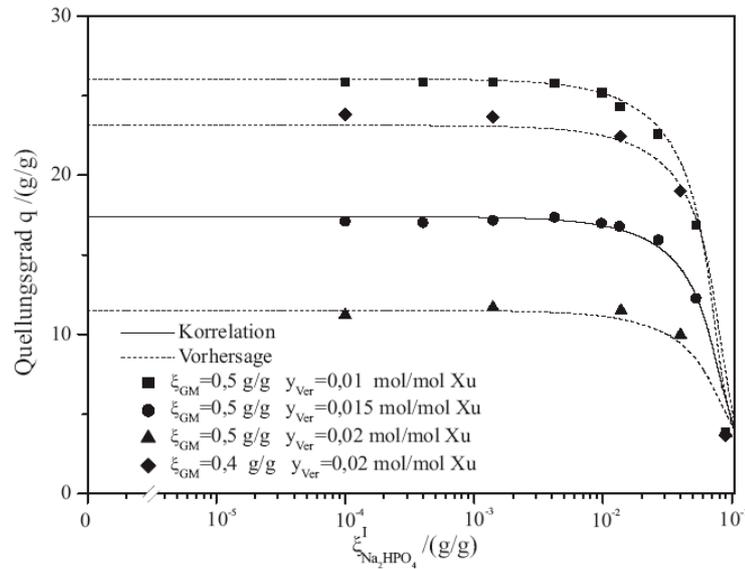


Abb. 6.4 Einfluss der Gelmatrixkonzentration und des Vernetzeranteils auf das Quellverhalten von nichtionischen VP-Gelen in wässrigen Na_2HPO_4 -Lösungen [1]

Der Quellverlauf von ionischen (VP/NaMA)Gelen in verdünnten wässrigen Lösungen von Na_2HPO_4 ähnelt weitgehend dem Verlauf in wässrigen NaCl -Lösungen. Dazu zeigt die Abbildung 6.5 den Einfluss dieses Salzes auf den Quellungsgrad dreier ionischer (VP/NaMA)Gele (mit konstanter Gelmatrixkonzentration $\xi_{\text{GM}} = 0,5 \text{ g/g}$ und konstantem Vernetzeranteil $y_{\text{Ver}} = 0,015 \text{ mol/mol}$, jedoch mit unterschiedlichem Komonomeranteil).

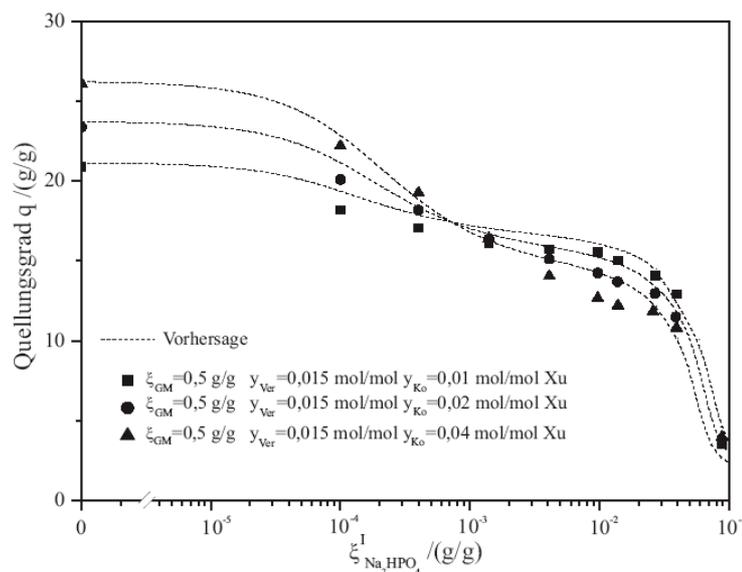


Abb. 6.5 Einfluss des Komonomeranteils auf das Quellverhalten von ionischen (VP/NaMA)-Gelen in wässrigen Na_2HPO_4 -Lösungen[1]

Wie erwartet, quellen die ionischen Gele in wässrigen Lösungen bei kleinen Salzkonzentrationen stärker als die entsprechenden nichtionischen Gele. Ab einer Salzkonzentration von etwa $8 \cdot 10^{-4}$ g/g beobachtet man, dass der Quellungsgrad eines Gels mit hohem Komonomeranteil geringer ist als der des entsprechenden nichtionischen Gels. Mit weiterer Zunahme der Salzkonzentration nimmt der Quellungsgrad stets ab und in salzgesättigten Lösungen liegen die Gele geschrumpft vor.

Für die Berechnung des Quellungsgleichgewichtes wurden die Oberflächenparameter der Komponenten für das VERS-Modell aus dem Kapitel 5 übernommen. Der Oberflächenparameter des HPO_4^{2-} -Ions wurde wie alle Oberflächenparameter von Ionen durch den Zahlenwert für Wasser approximiert. Es wurde angenommen, dass Na_2HPO_4 vollständig in Na^+ und HPO_4^{2-} dissoziiert. Sowohl die Protonierung von HPO_4^{2-} als auch die Dissoziation zu PO_4^{3-} und die Bildung neutraler Phosphorsäure wurde vernachlässigt. Die chemische Gleichgewichtskonstante für die Dissoziation von NaMA wurde ebenfalls aus der in Kapitel 5.1 beschriebenen Modellierung übernommen. Damit konnten die Parameter des VERS-Modells für Wechselwirkungen zwischen Na^+ -Ionen und HPO_4^{2-} -Ionen ($A_{\text{Na}^+, \text{HPO}_4^{2-}}^{(0)}$, $A_{\text{Na}^+, \text{HPO}_4^{2-}}^{(1)}$ und $B_{\text{Na}^+, \text{Na}^+, \text{HPO}_4^{2-}}$) aus dem Kapitel 5.2 übernommen werden. Aus der Modellierung des Quellungsgleichgewichts von (VP/NaMA)Gelen in wässrigen Lösungen von NaCl sind die Parameter im Ansatz für die elastische Energie des Netzwerks bekannt. Ebenso sind, mit Ausnahme von Wechselwirkungen zwischen HPO_4^{2-} und den netzwerkbildenden Komponenten, alle Wechselwirkungsparameter des VERS-Modells bekannt. Einer dieser Parameter ($A_{\text{VP}, \text{HPO}_4^{2-}}^{(0)}$) wurde an die Quellung eines nichtionischen VP-Gels ($\xi_{\text{GM}} = 0,5$ g/g, $y_{\text{Ver}} = 0,015$ mol/mol) angepasst. Dieser Parameter ist in der Tabelle A.4.1 im Anhang angegeben. Alle anderen nicht in der Tabelle A.4.1 erwähnten Wechselwirkungsparameter wurden vernachlässigt.

In der Abbildung 6.4 sind einerseits die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen von Xu [1] zum Quellungsgleichgewicht der zuvor erwähnten Gele und andererseits die Vorhersagen für den Quellungsgrad dreier weiterer nichtionischer VP-Gele mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Man erkennt, dass der Einfluss von Na_2HPO_4 auf das Quellverhalten gut beschrieben wird. Auch die Entquellung bei hohen Salzkonzentrationen wird korrekt beschrieben. Das Quellungsgleichgewicht der ionischen

Gele kann mit dem Modell vorhergesagt werden. Die Vorhersagen für den Quellungsgrad sind in der Abbildung 6.5 mit den experimentellen Ergebnissen für drei (VP/NaMA)Gele verglichen, die sich nur im Komonomeranteil y_{K_0} unterscheiden. Die Vorhersagen stimmen sehr gut mit den Messwerten überein. Ergänzend dazu zeigt die Abbildung 6.6 einen Vergleich zwischen Mess- und Rechenergebnissen zweier (VP/NaMA)Gele, die sich in den drei gelcharakteristischen Parametern (ξ_{GM} , y_{Ver} und y_{K_0}) unterscheiden. Auch für diese Gele liefert das Modell zuverlässige Vorhersagen für den Quellungsgrad.

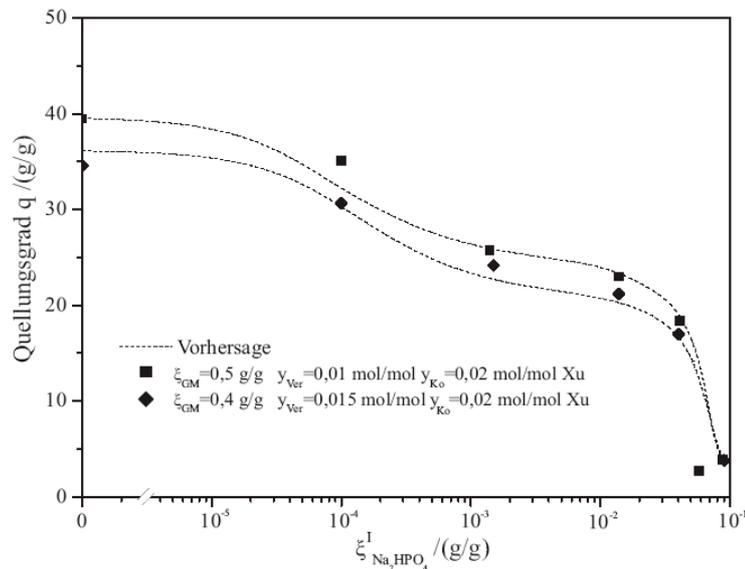


Abb. 6.6 Einfluss der Gelmatrixkonzentration und des Vernetzeranteils auf das Quellverhalten von ionischen (VP/NaMA)Gelen in wässrigen Na_2HPO_4 -Lösungen [1]

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass mit der vorgestellten Modellierung die Einflüsse der untersuchten Salze ($NaCl$, bzw. Na_2HPO_4) auf das Quellverhalten nichtionischer VP-Gele gut beschrieben werden kann. Es soll darauf hingewiesen werden, dass die meisten der verwendeten Modellparameter aus unabhängig von den Quellungsmessungen erhaltenen experimentellen Angaben bestimmt wurden. Bei der Modellierung des Quellungsgleichgewichts von ionischen (VP/NaMA)Gelen in wässrigen Salzlösungen wurde festgestellt, dass die bei höheren Salzkonzentrationen beobachtete überraschende Abnahme des Quellungsgrades mit Zunahme der Komonomerkonzentration eine Folge von Wechselwirkungen zwischen den ionischen Monomeren und der VP-Gruppe im Gel ist. Die vorgeschlagene Methode zur Beschreibung des Quellungsgleichgewichts liefert für (VP/NaMA)Gele in wässrigen Lösungen von $NaCl$, bzw. Na_2HPO_4 eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung.

7 Korrelation des Quellverhaltens von (IPAAm/NaMA)Gelen in wässrig/organischen Lösungen

Im Kapitel 5 wurde gezeigt, dass die Quellung von (IPAAm/NaMA)Gelen durch verschiedene Faktoren, wie z.B. die Konzentration freier Ionen in der Gelphase, die Abhängigkeit der elastischen Eigenschaften des Netzes von der Anwesenheit der dissoziierten Ionen in den Polymerketten und die Zusammensetzung der das Gel umgebenden Flüssigkeit beeinflusst wird. Dazu kommen weitere Effekte, die das Quellverhalten von Gelen beeinflussen, z.B. chemische Reaktionen und Größenausschlussphänomene. Bei einer systematischen Vorgehensweise beginnt man mit Untersuchungen an vergleichsweise einfachen Modellsystemen und erweitert das Modell schrittweise. Deshalb können Modelle, die die Quellung von nichtionischen Gelen zuverlässig beschreiben, als Ausgangspunkt zur Modellierung der Eigenschaften der entsprechenden ionischen Gele dienen.

Im Folgenden werden zunächst einige Methoden zur Erweiterung der Modellierung der Gibbsschen Energie auf Systeme mit ionischen Gelen und der Helmholtz-Energie des Netzwerks beschrieben und diskutiert, bevor auf die Erprobung der Methoden beim Übergang von salzhaltigen, wässrigen Lösungen auf wässrig/organische Lösungen am Beispiel von Systemen ((IPAAm/NaMA)Gel-Wasser-organisches Lösungsmittel) eingegangen wird. Die detaillierten Ergebnisse der Berechnungen sind im Anhang B (auf beiliegender Compact Disk) zusammengestellt.

7.1 Einfluss auf die Gibbssche Energie

Der Einfluss von ionischen Komonomeren im Gel auf die Gibbssche Energie wird durch die Dissoziation von NaMA berücksichtigt. Die Dissoziationsgleichgewichtskonstante von NaMA wird unter Verwendung der Molalitätskala definiert. Die Aktivitäten der reagierenden Komponenten werden durch die Molalitäten m_i (Molzahl der Komponente i in einem Kilogramm Lösungsmittelsgemisch) angenähert:

$$K_{\text{diss}}^{(m)}(T, \bar{x}_{\text{org.LM}}) = \frac{m_{\text{Na}^+} m_{\text{MA}^-}}{m_{\text{NaMA}} m^0}, \text{ mit } m^0 = 1 \text{ mol/kg.} \quad (7.1)$$

m_{Na^+} , m_{MA^-} und m_{NaMA} sind die Molalitäten von Natriumionen, Methacrylationen und undissoziiertem Natriummethacrylat in der Gelphase. Die Komponenten des Lösungsmittels sind Wasser und das jeweilige organische Lösungsmittel. Bei konstanter Temperatur hängt die Dissoziationskonstante nur von der Zusammensetzung der Gelphase ab. Diese Abhängigkeit wird mit einer empirischen Gleichung (7.2) von Pérez-Salado Kamps [89] beschrieben:

$$\ln K_{\text{diss}}^{(m)}(T, \bar{x}_{\text{org.LM}}) = (1 - \bar{x}_{\text{org.LM}}) \ln K_{\text{diss,w}}^{(m)} + \bar{x}_{\text{org.LM}} \ln K_{\text{diss,org.LM}}^{(m)} - \frac{(1 - \bar{x}_{\text{org.LM}}) \bar{x}_{\text{org.LM}}}{RT} \sum_{n=0}^{\infty} A_{K_{\text{diss},n}} (1 - 2\bar{x}_{\text{org.LM}})^n \quad (7.2)$$

$K_{\text{diss,w}}^{(m)}$ und $K_{\text{diss,org.LM}}^{(m)}$ sind die Dissoziationsgleichgewichtskonstanten von NaMA in reinem Wasser und in dem jeweiligen reinen organischen Lösungsmittel. $A_{K_{\text{diss},n}}$ sind temperaturabhängige Koeffizienten. $\bar{x}_{\text{org.LM}}$ ist der Molanteil des organischen Lösungsmittels in der binären Mischung aus Wasser und dem organischen Lösungsmittel:

$$\bar{x}_{\text{org.LM}} = \frac{n_{\text{org.LM}}}{n_{\text{w}} + n_{\text{org.LM}}} \quad (7.3)$$

Durch die Dissoziation von NaMA entstehen Methacrylationen in den Polymerketten und in der Gelphase gelöste Natriumionen. Im Modell werden jedoch die Methacrylatanionen aus den Polymerketten herausgeschnitten und in der Gelphase gelöst. Die Gelphase wird demnach als Mischung aus Wasser, organischem Lösungsmittel, neutralen Polymerketten, Natriumionen, Methacrylatanionen und neutralen NaMA-Monomeren betrachtet. Da der Anteil von NaMA im Vergleich zu IPAAm klein ist, wird jedoch die Konzentration der undissoziierten ionischen Komonomeren NaMA bei der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten vernachlässigt.

Im ersten Schritt werden die Aktivitätskoeffizienten der Lösungsmittelkomponenten γ_i unter Annahme, dass das (IPAAm/NaMA)Gel eine nichtionische Mischung ist, berechnet. Der Einfluss der dissoziierten Ionen wird nur im Verdünnungsterm (durch die Gl. (7.6)) berücksichtigt:

$$a_{\text{w}}^{\text{II}} = x_{\text{w}}^{\text{II}} \gamma_{\text{w,nichtion}}^{\text{II}} \quad (7.4)$$

$$a_{\text{org.LM}}^{\text{II}} = x_{\text{org.LM}}^{\text{II}} \gamma_{\text{org.LM,nichtion}}^{\text{II}} \quad (7.5)$$

mit

$$x_i^{\text{II}} = \frac{n_i^{\text{II}}}{n_w^{\text{II}} + n_{\text{org.LM}}^{\text{II}} + n_{\text{Kette}}^{\text{II}} + n_{\text{Na}^+} + n_{\text{MA}^-}} \quad (\text{für } i = \text{W and org.LM}). \quad (7.6)$$

Die beiden Aktivitätskoeffizienten ($\gamma_{\text{W,nichtion}}^{\text{II}}$ und $\gamma_{\text{org.LM,nichtion}}^{\text{II}}$) hängen (bei konstanter Temperatur) nur von der Zusammensetzung der virtuellen Lösung aus Wasser, organischem Lösungsmittel und nichtionischen Polymerketten (die durch das virtuelle Zerschneiden des Netzwerks an den Vernetzungspunkten entstehen) ab. Zur Berechnung dieser Aktivitätskoeffizienten wird das UNIQUAC-FV Modell verwendet. Der Free-Volume-Beitrag wird dabei zur Beschreibung der Größenunterschiede (Polymerkette \leftrightarrow Lösungsmittelmoleküle) benötigt.

Diese Methode ist nur bedingt auf ionische Gele übertragbar, da das aus elektrostatischen Wechselwirkungen resultierende nichtideale Verhalten vernachlässigt wird. Allerdings zeigten Testrechnungen, dass bei Berücksichtigung eines Debye-Hückel Terms sich nur geringe Unterschiede in den Rechenwerten für den Quellungsgrad eines (IPAAm/NaMA)Gels (Kapitel 5) in reinem Wasser ergeben. Die ausschließende Berücksichtigung nur entropischer Beiträge (durch Vergrößerung der Zahl der Teilchen im dissoziierten System), reicht offenbar für die Beschreibung der Effekte bei schwach geladenen Gelen aus.

7.2 Einfluss auf die Helmholtz-Energie des Netzwerks

Zur Korrelation des Quellverhaltens ist es auch notwendig, die Phantom-Netzwerk-Theorie zu modifizieren. Der Einfluss der ionischen Komonomere auf die Helmholtz-Energie des Netzwerks wird durch einen empirischen Korrekturfaktor f_{Korr} beschrieben (vgl. Gl. (7.7)). Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, diesen Faktor in zwei Beiträge aufzuteilen. Ein Beitrag, f_0 , berücksichtigt den großen Einfluss der ionischen Komonomere auf die elastischen Eigenschaften des Gels in reinem Wasser. Die Zunahme des Komonomeranteils verringert die Steifigkeit des Netzwerks (deshalb nimmt der Parameter f_0 ab). In einem reinen organischen Lösungsmittel unterscheiden sich die elastischen Eigenschaften eines ionischen und eines nichtionischen Gels nur wenig (beide Gele quellen etwa gleich stark). Der zweite Beitrag beschreibt die Abhängigkeit der Elastizität des Gels von der Konzentration des organischen Lösungsmittels. Empirisch wurde folgender Ansatz für f_{Korr} gefunden:

$$f_{\text{Korr}} = f_0 + (1 - f_0) \left(1 - \exp\left(-\frac{\bar{\xi}_{\text{org.LM}}}{k_0}\right) \right)^2. \quad (7.7)$$

$\bar{\xi}_{\text{org.LM}}$ ist der Massenanteil der organischen Komponente in der Lösungsmittelmischung:

$$\bar{\xi}_{\text{org.LM}} = \frac{m_{\text{org.LM}}^{\text{II}}}{m_{\text{org.LM}}^{\text{II}} + m_{\text{W}}^{\text{II}}} \quad (7.8)$$

k_0 ist ein anpassbarer Parameter.

Aus Gl. (7.7) ergibt sich, dass für $k_0 \ll 1$, f_{Korr} mit Zunahme von $\bar{\xi}_{\text{org.LM}}$ schnell zu $f_{\text{Korr}} = 1$ konvergiert.

7.3 System (IPAAm/NaMA)Gel-Wasser-Aceton

Die Abbildung 7.1 zeigt die experimentellen Ergebnisse von Xu [1] für das Quellverhalten eines nichtionischen IPAAm-Gels ($\xi_{\text{GM}} = 0,08 \text{ g/g}$, $y_{\text{Ver}} = 0,015 \text{ mol/mol}$) und eines ionischen (IPAAm/NaMA)Gels ($\xi_{\text{GM}} = 0,08 \text{ g/g}$, $y_{\text{Ver}} = 0,015 \text{ mol/mol}$ und $y_{\text{Ko}} = 0,02 \text{ mol/mol}$) in Mischungen aus Wasser und Aceton.

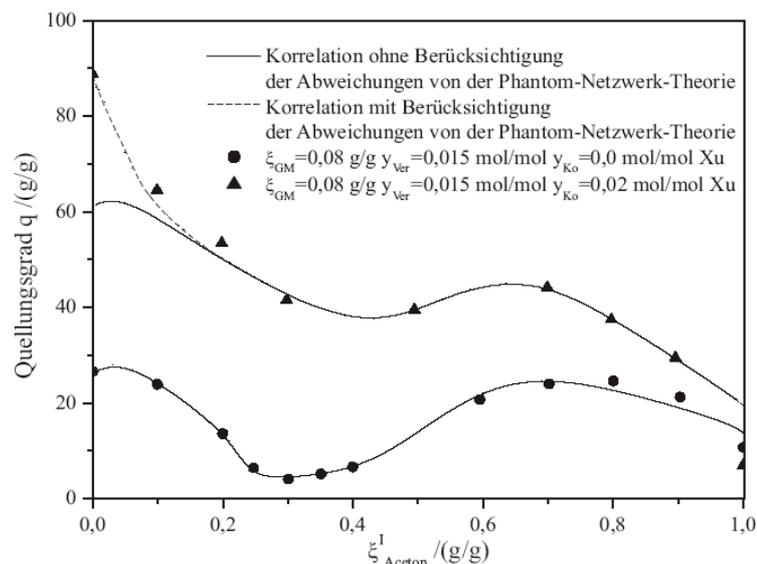


Abb. 7.1 Korrelation des Quellverhaltens eines nichtionischen und eines ionischen (IPAAm/NaMA)Gels in wässrigen Acetonlösungen [1]

In den reinen Lösungsmitteln quellen beide Gele auf. Der Quellungsgrad des nichtionischen Gels nimmt bei Zugabe von Aceton zu Wasser zunächst langsam ab und steigt danach wieder an. Bei einer Acetonkonzentration von etwa 30 Massenprozent wird im Quellungsgrad ein Minimum und bei etwa 80 Massenprozent Aceton ein Maximum erreicht. Beim ionischen Gel bildet sich bei etwa 40 Massenprozent Aceton (Abbildung 7.1) ein schwaches Minimum und

bei etwa 70 Massenprozent Aceton ein Maximum aus. In reinem Aceton quellen beide Gele etwa gleich stark. Eine Erhöhung des Komonomeranteils im Gel ändert die Form der Abhängigkeit des Quellverhaltens von der Acetonkonzentration. Wie die Abbildung 7.2 zeigt, durchläuft der Quellungsgrad eines (IPAAm/NaMA)Gels mit vergleichsweise hohem Komonomeranteil keine Extremwerte, sondern nimmt mit steigender Acetonkonzentration stetig ab.

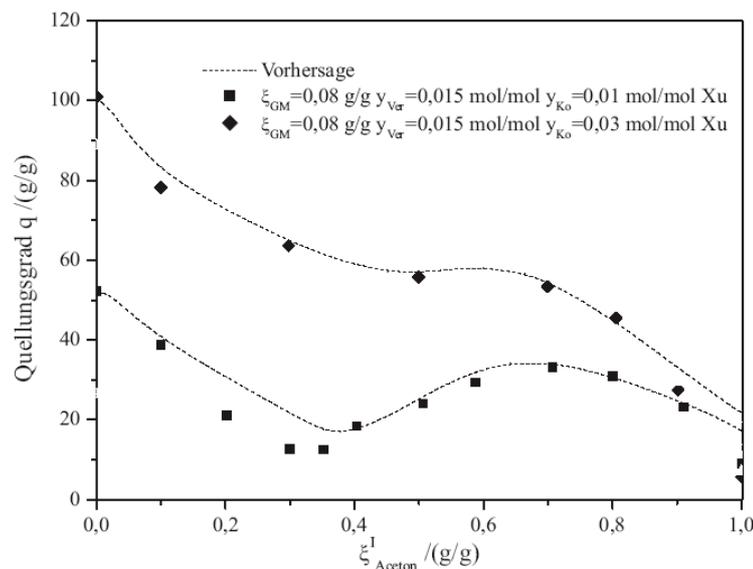


Abb. 7.2 Einfluss des Komonomeranteils auf das Quellverhalten von (IPAAm/NaMA)Gelen in wässrigen Acetonlösungen [1]

Zur Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften des Systems (IPAAm/NaMA)Gel-Wasser-Aceton wurden folgende Annahmen getroffen:

1. Aus den Herstellbedingungen wurden unter Annahme eines perfekten tetrafunktionalen Netzwerks die Reinstoffparameter der Gelmatrix (Molmasse M_{Kette} und Molzahl n_{Kette} der Polymerketten zwischen Vernetzungsstellen) bestimmt.
2. Das Volumen des Gels im ungespannten Zustand V_0 wurde dem Volumen nach der Polymerisation gleich gesetzt.
3. Die benötigten Free-Volume- und Wechselwirkungsparameter für das UNIQUAC-FV Modell wurden von Hüther et al. [2,75] übernommen (vgl. Tabellen A.5.1 und A.5.2).
4. Der das Netzwerk kennzeichnende Parameter f_1 wurde als proportional zur Anzahl der Polymerketten im Netzwerk betrachtet.

$$C_1 = f_1 n_{\text{Kette}} \quad (7.9)$$

Die Zahlenwerte für den Netzwerkparameter C_1 für nichtionische IPAAm-Gele mit unterschiedlichen Kennzeichnungen wurden von Hüther et al. [2] zusammengestellt. Die für die Modellierung benutzten Parameter sind in den Tabellen A.5.1 bis A.5.4 im Anhang angegeben. Die Abbildung 7.1 zeigt den Vergleich zwischen Mess- und Rechenwerten für die Quellung eines nichtionischen und eines ionischen (IPAAm/NaMA)Gels. Es ist zu erkennen, dass der Quellungsgrad des nichtionischen Gels vom Modell richtig wiedergegeben wird. Bei der Erweiterung der Modellierung auf ionische Gele wurde folgendermaßen vorgegangen. Zunächst wurde die Dissoziationskonstante von NaMA in reinem Wasser und in reinem Aceton, sowie die Parameter $A_{K_{\text{diss},n}}$ in Gl. (7.2) an den Quellungsgrad eines (IPAAm/NaMA)Gels im mittleren und hohen Konzentrationsbereich des organischen Lösungsmittels angepasst. Die Dissoziationskonstante für NaMA in reinem Wasser konnte nicht aus den Ergebnissen für die Quellung der (IPAAm/NaMA)Gele in wässrigen Salzlösungen übernommen werden, da bei der Behandlung dieses Quellungsgleichgewichtes ein anderer Ansatz für die Gibbssche Exzessenergie verwendet wurde und die Modellparameter (leider) nicht vollständig unabhängig voneinander sind. Weil in diesem Konzentrationsbereich sowohl die Konzentration von dissoziierten Ionen als auch der Quellungsgrad nicht sehr groß ist, wurden die elastischen Eigenschaften des polymeren Netzes mit Gl. (4.40) beschrieben. In diesem Fall reichten zwei Parameter ($\ln K_{\text{diss},W}^{(m)} = -3,6023$ und $\ln K_{\text{diss},Aceton}^{(m)} = -7,7312$) aus, um die Messwerte gut zu beschreiben (vgl. Abbildung 7.1). Wie erwartet, beobachtet man dann nur eine unbefriedigende Wiedergabe der Messwerte für den Quellungsgrad bei niedrigen Acetonkonzentrationen. Im zweiten Schritt wurde deshalb der Netzwerkparameter f_0 (vgl. Gl. (7.7)) an den Quellungsgrad des ionischen Gels in reinem Wasser angepasst. Schließlich wurde der restliche Parameter k_0 (vgl. Gl. (7.7)) aus einer Anpassung an das Quellverhalten des (IPAAm/NaMA)Gels in wässrigen Lösungen bei niedrigen Acetonkonzentrationen bestimmt. Die Abbildung 7.1 zeigt beispielhaft, dass die Berücksichtigung des empirischen Faktors f_{Korr} (also von f_0 und k_0) nur für die Modellierung der Quellung von (IPAAm/NaMA)Gelen in verdünnten wässrigen Lösungen notwendig ist, und schon bei über 15 Massenprozent Aceton die elastischen Eigenschaften des Netzes ausreichend genau mit der Phantom-Netzwerk-Theorie beschrieben werden. Das so parametrisierte Modell bietet die Möglichkeit, das Quellverhalten von (IPAAm/NaMA)Gelen verschiedener Kennzeichnung vorherzusagen. In der Abbildung 7.2 sind gemessene und berechnete (vorhergesagte) Quellungsgleichgewichte für zwei ionische

Gele (gleicher Gelmatrixkonzentration $\xi_{GM} = 0,08 \text{ g/g}$ und gleiches Vernetzeranteils $y_{Ver} = 0,015 \text{ mol/mol}$) dargestellt. Diese Gele unterscheiden sich im Molanteil des Komonomers ($y_{Ko} = 0,01 \text{ mol/mol}$, bzw. $0,03 \text{ mol/mol}$). Der fehlende Parameter f_0 wurde an die Quellung dieser Gele in reinem Wasser angepasst (vgl. Tabelle A.5.3). Das Modell gibt das Quellverhalten gut wieder, wobei der Quellungsgrad in reinem Aceton etwa überschätzt wird. Es wurde auch getestet, ob das Modell die Quellungsgleichgewichte von (IPAAm/NaMA)Gelen mit unterschiedlicher Gelmatrixkonzentration, bzw. unterschiedlichem Vernetzeranteil zuverlässig vorhersagt. Die Abbildung 7.3 zeigt, dass der Quellverlauf für zwei der untersuchten drei Gele zuverlässig wiedergegeben wird.

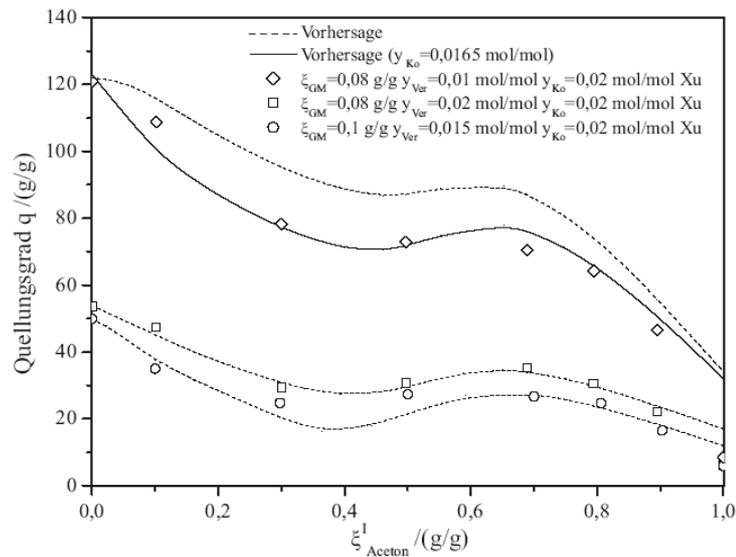


Abb. 7.3 Einfluss der Gelmatrixkonzentration und des Vernetzeranteils auf das Quellverhalten von (IPAAm/NaMA)Gelen in wässrigen Acetonlösungen [1]

Für das dritte Gel ($\xi_{GM} = 0,08 \text{ g/g}$, $y_{Ver} = 0,01 \text{ mol/mol}$, $y_{Ko} = 0,02 \text{ mol/mol}$) beobachtet man eine etwas größere Abweichung zwischen den experimentell bestimmten und den berechneten Ergebnissen. Allerdings erhält man auch für dieses Gel eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Vorhersage, wenn bei den Rechnungen der Molanteil des Komonomers etwas unter die experimentelle Angabe verringert wird. Das deutet auf eine nicht vollständige Polymerisation von NaMA im Netzwerk während der Herstellung des Gels hin.

7.4 System (IPAAm/NaMA)Gel-Wasser-Ethanol

Die Abbildung 7.4 zeigt experimentelle Ergebnisse von Xu [1] für das Quellverhalten eines nichtionischen und eines ionischen Gels in flüssigen Mischungen aus Wasser und Ethanol.

Der Vernetzeranteil $y_{\text{Ver}} = 0,015 \text{ mol/mol}$ und die Gelmatrixkonzentration $\xi_{\text{GM}} = 0,08 \text{ g/g}$ waren bei der Herstellung beider Gele gleich.

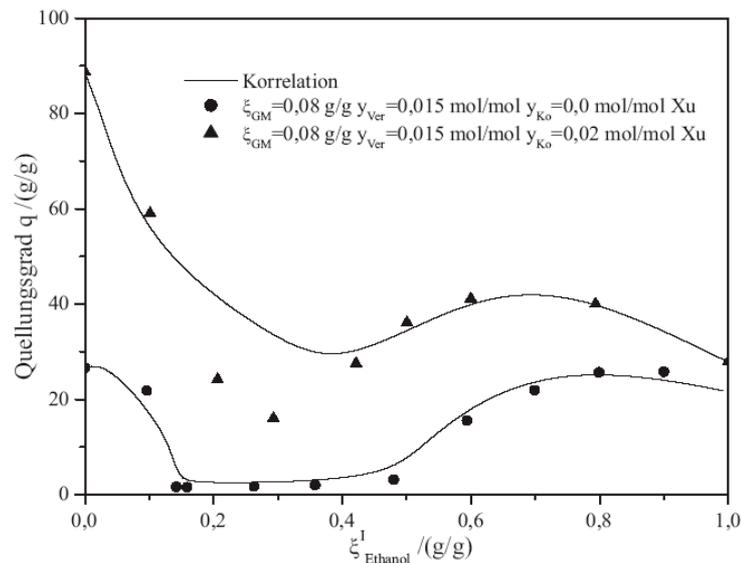


Abb. 7.4 Quellverhalten von (IPAAm/NaMA)Gel in wässrigen Ethanolösungen [1]

In Wasser und in Ethanol quellen beide Gele auf. Der Quellungsgrad des nichtionischen Gels nimmt mit steigender Ethanolkonzentration ab. Im Konzentrationsbereich von 10 bis 50 Massenprozent beträgt der Quellungsgrad nur etwa 1,5 g/g. Bei höheren Ethanolkonzentrationen quillt das Gel wieder auf. Der Quellungsgrad des ionischen Gels ist in reinem Wasser am größten (ca. 90 g/g) und in reinem Ethanol nur etwa ein Drittel so groß wie in reinem Wasser. Der Verlauf des Quellungsgrades des ionischen Gels durchläuft bei etwa 25 Massenprozent Ethanol ein Minimum und bei etwa 60 Massenprozent ein schwach ausgeprägtes Maximum.

Bei der Erweiterung des Modells auf die Quellung von (IPAAm/NaMA)Gelen in wässrigen Lösungen von Ethanol wurden die Free-Volume-Parameter (b_{Eth} , c_{Eth}) für Ethanol, die Wechselwirkungsparameter zwischen Wasser und Ethanol ($\tau_{\text{W,Eth}}$, $\tau_{\text{Eth,W}}$), sowie die Wechselwirkungsparameter zwischen IPAAm-Segmenten und Ethanol ($\tau_{\text{IPAAm,Eth}}$, $\tau_{\text{Eth,IPAAm}}$) aus der Modellierung für die Quellung der nichtionischen Gele [75] übernommen. Diese Parameter sind in der Tabelle A.5.1 angegeben. Die Abbildung 7.4 zeigt, dass das Modell die experimentellen Ergebnisse für den Quellungsgrad nichtionischer IPAAm-Gele im Rahmen der Messgenauigkeit beschreibt. Beim Übergang zu ionischen Gelen wurde (wie zuvor bei dem System (IPAAm/NaMA)Gel-Wasser-Aceton beschrieben) eine lineare Abhängigkeit von $\ln K_{\text{diss}}^{(m)}$ für NaMA von der Ethanolkonzentration in der Gelphase angenommen. Die benötigte

Dissoziationskonstante von NaMA in Ethanol ($\ln K_{\text{diss, Ethanol}}^{(m)} = -7,50$) wurde an den experimentell bestimmten Quellungsgrad eines ionischen Gels ($\xi_{\text{GM}} = 0,08 \text{ g/g}$, $y_{\text{Ver}} = 0,015 \text{ mol/mol}$, $y_{\text{Ko}} = 0,02 \text{ mol/mol}$) angepasst. Wie die Abbildung 7.4 zeigt, werden die Messwerte in wasserreichen und in ethanolreichen Lösungen gut wiedergegeben. Im mittleren Bereich der Ethanolkonzentration (zwischen 20 und 45 Massenprozent) liegen die Rechenwerte für den Quellungsgrad über den experimentellen Angaben. Testrechnungen ergaben, dass die Abweichungen durch die Berücksichtigung vernachlässigter Parameter $A_{K_{\text{diss},n}}$ in der Gl. (7.2) nicht wesentlich verringert werden können. In der Abbildung 7.5 sind die experimentellen Ergebnisse für vier ionische (IPAAm/NaMA)Gele unterschiedlicher Polymerisationsbedingungen mit den Vorhersagen verglichen.

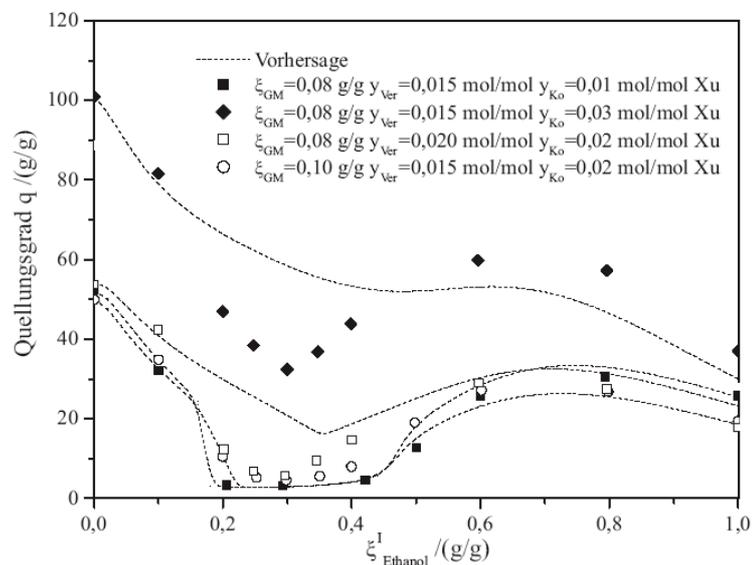


Abb. 7.5 Einfluss der Gelmatrixkonzentration und des Vernetzeranteils auf das Quellverhalten von (IPAAm/NaMA)Gelen in wässrigen Ethanolösungen [1]

Wiederum zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Rechen- und Messwerten bei niedrigen und hohen Ethanolkonzentrationen, während bei mittleren Ethanolkonzentrationen in der flüssigen Phase der Quellungsgrad systematisch überschätzt wird.

7.5 System (IPAAm/NaMA)Gel-Wasser-Essigsäure

In der Abbildung 7.6 sind die experimentellen Ergebnisse von Xu [1] für den Quellungsgrad von vier nichtionischen IPAAm-Gelen als Funktion des Massenanteils von Essigsäure in der flüssigen Phase aufgetragen. Nichtionische IPAAm-Gele quellen in wässrigen

Essigsäurelösungen ähnlich wie in wässrigen Ethanolösungen, jedoch ist der Konzentrationsbereich, in dem die Gele geschrumpft vorliegen, deutlich breiter.

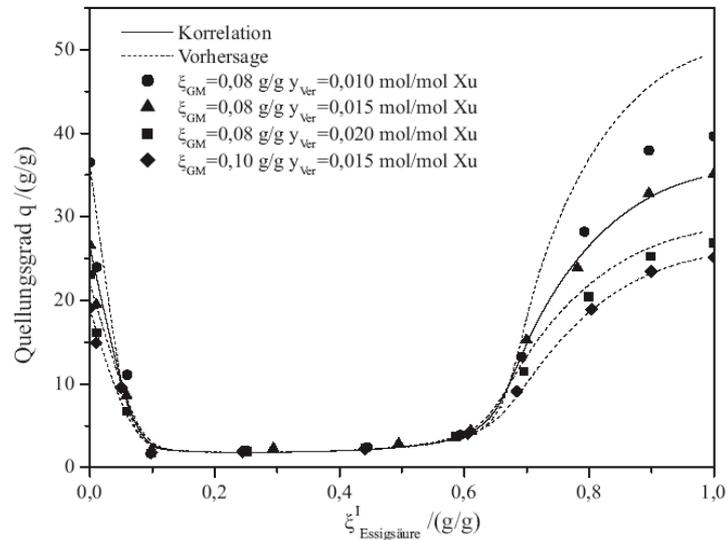


Abb. 7.6 Einfluss der Gelmatrixkonzentration und des Vernetzeranteils auf das Quellverhalten von nichtionischen IPAAm-Gele in wässrigen Essigsäurelösungen [1]

Bei ionischen Gelen ist der Quellungsgrad in wässrigen Lösungen von Essigsäure (im Vergleich zu den entsprechenden nichtionischen Gelen) geringer. Aus der Abbildung 7.7 erkennt man, dass der Unterschied im Quellungsgrad eines ionischen und eines nichtionischen Gels in reiner Essigsäure maximal ist.

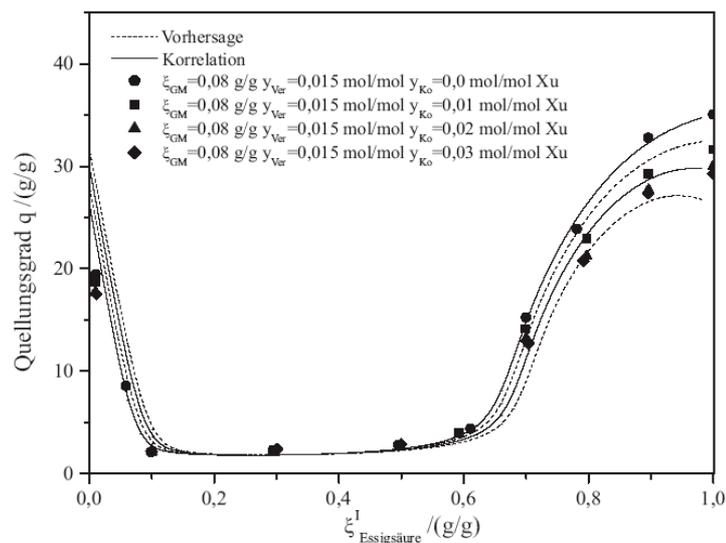


Abb. 7.7 Einfluss des Komonomeranteils auf das Quellverhalten von (IPAAm/NaMA)Gelen in wässrigen Essigsäurelösungen [1]

Zur Korrelation des Quellungsgrades der nichtionischen IPAAm-Gele in wässrigen Essigsäurelösungen wurden die Free-Volume-Parameter von Wasser und IPAAm, sowie die Wechselwirkungsparameter zwischen Wasser und den Monomeren des Polymeren aus der Literatur [2,75] übernommen. Die restlichen sechs unbekanntenen Modellparameter (zwei Free-Volume-Parameter (b_{Ess} , c_{Ess}) für Essigsäure, zwei Wechselwirkungsparameter zwischen Wasser und Essigsäure ($\tau_{\text{W,Ess}}$, $\tau_{\text{Ess,W}}$) und zwei Wechselwirkungsparameter zwischen IPAAm-Segmenten und Essigsäure ($\tau_{\text{IPAAm,Ess}}$, $\tau_{\text{Esss,IPAAm}}$)) wurden durch Anpassung an experimentelle Daten des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts des binären Systems Wasser-Essigsäure [90] und an Messdaten der Quellung eines IPAAm-Gels in Essigsäurelösungen [1] bestimmt. Bei der Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts des Systems Wasser-Essigsäure wurde davon ausgegangen, dass in der flüssigen Phase die Essigsäure nur in Form von Dimeren vorliegt. Darüber hinaus wurde das Dissoziationsgleichgewicht vernachlässigt. Die Dampfphase wurde als eine ideale Mischung aus Wasser, Monomeren und Dimeren der Essigsäure behandelt. Das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht wird durch das erweiterte Raoult'sche Gesetz beschrieben:

$$p_{\text{W}}^{\text{s}} \cdot x_{\text{W}} \cdot \gamma_{\text{W}} = p \cdot y_{\text{W}} \quad (7.10)$$

$$p_{\text{D}}^{\text{s}} \cdot x_{\text{D}} \cdot \gamma_{\text{D}} = p \cdot y_{\text{D}} \quad (7.11)$$

mit

$$x_{\text{W}} + x_{\text{D}} = 1 \quad (7.12)$$

$$y_{\text{W}} + y_{\text{D}} + y_{\text{M}} = 1. \quad (7.13)$$

Dabei sind p_{W}^{s} und p_{D}^{s} der Dampfdruck des reinen Wassers, bzw. der Dimeren der Essigsäure. x_{W} und x_{D} sind die Molanteile von Wasser, bzw. der Dimeren in der flüssigen Phase. Mit y_{M} , y_{D} und y_{W} werden die Molenbrüche der Monomeren und Dimeren der Essigsäure und von Wasser in der Dampfphase gekennzeichnet. p ist der Gesamtdruck des Systems. Das chemische Reaktionsgleichgewicht zwischen den Dimeren und Monomeren der Essigsäure in der Gasphase wird durch die Gleichgewichtskonstante der Dimerisierung K_{D} berücksichtigt:



$$K_{\text{D}} = \frac{y_{\text{D}} \cdot p^0}{y_{\text{M}}^2 \cdot p} \quad (7.15)$$

mit $p^0 = 0,1 \text{ MPa}$.

Die Gleichgewichtskonstante K_D wurde von Büttner et al. [91] übernommen (bei $T=298,15\text{ K}$ ist $K_D = 1795$). Der Druck über reiner Essigsäure p_{Ess}^s wird als Summe der Partialdrücke der Dimeren und Monomeren berechnet. Mit der Voraussetzung, dass in der flüssigen Phase nur Dimere (in der Gelphase jedoch sowohl Dimere als auch Monomere) vorliegen, ergibt sich der Dampfdruck p_D^s der Dimeren der Essigsäure zu:

$$\frac{p_{\text{Ess}_2}^s}{p_{\text{Ess}}^s} = 1 + \frac{p^0}{2 \cdot p_{\text{Ess}}^s \cdot K_D} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{4p_{\text{Ess}}^s K_D}{p^0}} \right]. \quad (7.16)$$

Die Parameterstudie erfolgte schrittweise. Zunächst wurden die Startwerte für die unbekannt Parameter (b_{Ess_2} , c_{Ess_2} und $\tau_{\text{W,Ess}_2}$, $\tau_{\text{Ess}_2,\text{W}}$) aus Untersuchungen des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts des Systems Wasser-Essigsäure bestimmt. Danach wurden wieder diese Parameter, zusammen mit zwei neuen Wechselwirkungsparametern $\tau_{\text{IPAAm,Ess}_2}$, $\tau_{\text{Ess}_2,\text{IPAAm}}$ simultan an das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht und an die Quellungsdaten eines Gels ($\xi_{\text{GM}} = 0,08\text{ g/g}$ $y_{\text{Ver}} = 0,015\text{ mol/mol}$) angepasst. Die so erhaltenen Modellparameter sind im Anhang in den Tabellen A.5.1 und A.5.2 zusammengestellt. In den Abbildungen 7.6 und 7.7 sind die experimentellen Ergebnisse für den Quellungsgrad mit Rechenwerten verglichen. Das Modell gibt eine zufriedenstellende Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts des binären Systems Wasser-Essigsäure (siehe Abbildung 7.8).

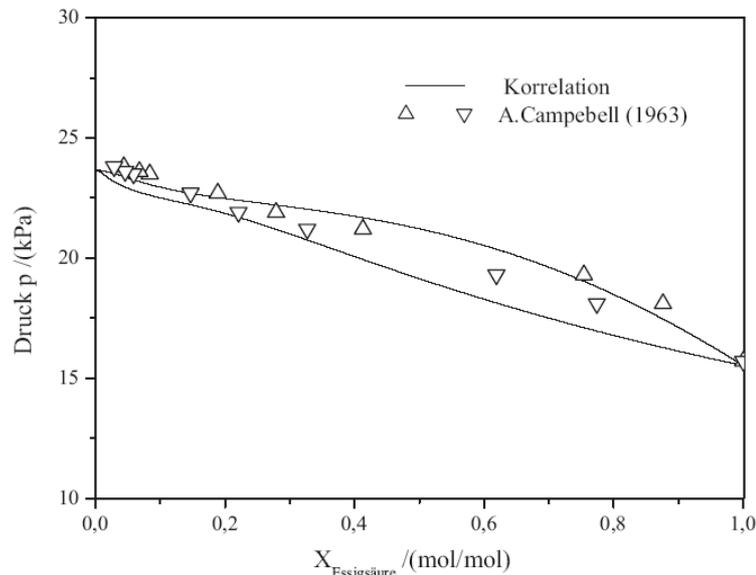


Abb. 7.8 Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewicht des Systems Wasser-Essigsäure [90]

Die Abweichungen zwischen Mess- und Rechenwerten sind etwas größer als die experimentellen Unsicherheiten. Eine bessere Wiedergabe der Messwerte ist möglich (wenn weitere Parameter verwendet werden), ergibt aber eine schlechtere Wiedergabe des Quellverhaltens. Aus der Abbildung 7.6 ist ersichtlich, dass die Korrelation des Quellungsgleichgewichts innerhalb der Messgenauigkeiten gelingt. Mit den so bestimmten Parametern kann die Quellung von Gelen mit unterschiedlichem Vernetzeranteil, bzw. unterschiedlicher Gelmatrixkonzentration vorhergesagt werden. Die Abbildung 7.6 zeigt eine gute Übereinstimmung solcher Vorhersagen mit den Messergebnissen von Xu [1] für den Quellungsgrad.

Bei den experimentellen Untersuchungen zum Quellverhalten der ionischen Gele in wässrigen Lösungen von Essigsäure zeigte sich bei hohen Essigsäurekonzentrationen der überraschende Befund, dass der Quellungsgrad mit steigendem Komonomeranteil im Gel abnimmt. Bei den Untersuchungen der ionischen Gele wurde vermutet, dass der Grund für diesen ungewöhnlichen Einfluss des Komonomers darin liegt, dass in wässrigen Essigsäurelösungen die Natriumionen des Netzwerks vollständig gegen Hydrogeniumionen getauscht werden.



Die Quellung von ionischen und nichtionischen Gelen unterscheidet sich deshalb nicht wesentlich, weil die Essigsäure die Dissoziation der Methacrylsäure (HMA) unterdrückt. Die Abnahme des Quellungsgrades mit steigendem Komonomergehalt im Gel, insbesondere in reiner Essigsäure, wird durch Wechselwirkungen zwischen den Essigsäure- und Methacrylsäure-Gruppen erklärt. Die Erweiterung der Modellierung benötigt weitere zwei UNIQUAC-Wechselwirkungsparameter ($\tau_{\text{HMA,Ess}_2}$ und $\tau_{\text{Ess}_2,\text{HMA}}$), die an die Quellung eines (IPAAm/NaMA)Gels in wässrigen Essigsäurelösungen angepasst wurden. Die Parameter sind in der Tabelle A.5.1 angegeben. Die elastischen Eigenschaften des Netzwerks werden unverändert wie für nichtionische Gele beschrieben. In der Abbildung 7.7 ist ein Vergleich von Mess- mit Rechenwerten für den Quellungsgrad der ionischen Gele dargestellt. Die Korrelation zeigt, dass in wasserreichen Lösungen der Quellungsgrad bei einer Zunahme des Komonomeranteils zunimmt, in essigsäurereichen Lösungen dreht sich dieser Befund um und der Quellungsgrad des nichtionischen Gels ist größer als der des entsprechenden ionischen Gels. Wie die Abbildung 7.9 zeigt, erhält man eine gute Übereinstimmung zwischen Rechen- (Vorhersage)- und Messwerten für den Quellungsgrad weiterer ionischer (IPAAm/NaMA)Gele.

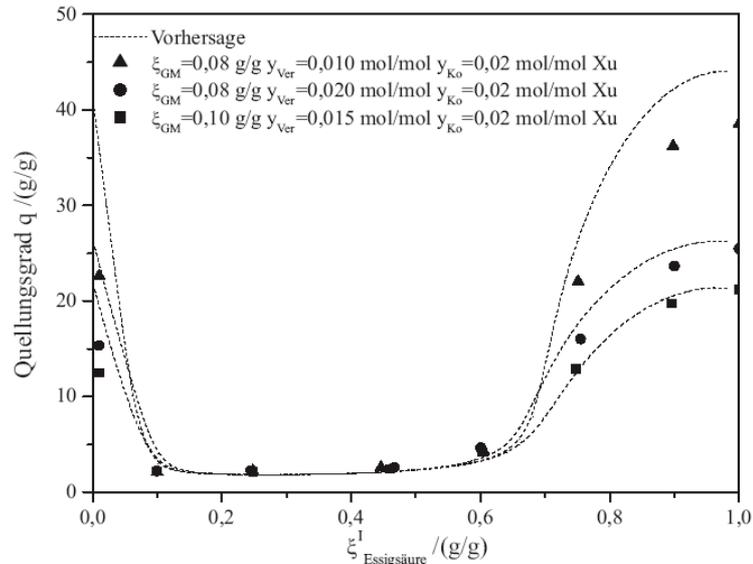


Abb. 7.9 Einfluss der Gelmatrixkonzentration und des Vernetzeranteils auf das Quellverhalten von ionischen (IPAAm/NaMA)Gelen in wässrigen Essigsäurelösungen [1]

7.6 Systeme (IPAAm/NaMA)Gel-Wasser-Butanol und (IPAAm/NaMA)Gel-Wasser-Methylisobutylketon

Das Quellverhalten einiger (IPAAm/NaMA)Gele in diesen beiden wässrig/organischen Gemischen, die nicht vollständig mischbar sind, wurde von Xu [1] bei 298 K experimentell untersucht. Die Abbildungen 7.10 und 7.11 zeigen die experimentellen Ergebnisse für die Quellung eines nichtionischen und eines ionischen Gels in diesen Lösungsmitteln. Ausgehend von reinem Wasser nimmt der Quellungsgrad des nichtionischen und des ionischen Gels bei Zugabe von Butanol zunächst allmählich ab. Wenn das Lösungsmittelgemisch in zwei Phasen zerfällt, liegen beide Gele im geschrumpften Zustand vor. Der Quellungsgrad der Gele in den koexistierenden (wasserreichen, bzw. butanolreichen) Phasen ist gleich groß. In den butanolreichen Lösungen nimmt mit weiter steigender Konzentration des organischen Lösungsmittels der Quellungsgrad zu, durchläuft ein Maximum und nimmt anschließend geringfügig ab. In reinem Butanol quellen das ionische und das nichtionische Gel etwa gleich und der Quellungsgrad beider Gele ist größer als der Quellungsgrad des nichtionischen Gels in reinem Wasser.

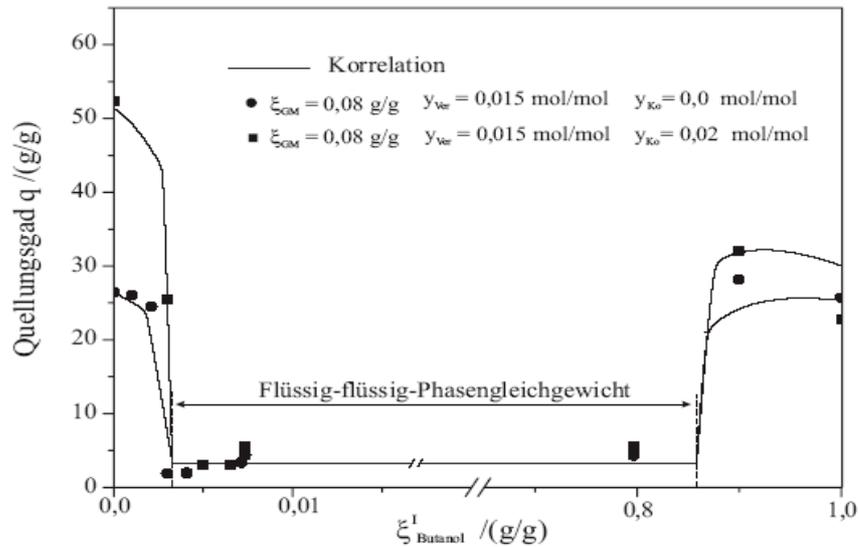


Abb. 7.10 Korrelation des Quellverhaltens von (IPAAm/NaMA)Gelen in wässrigen Butanollösungen [1]

Das Quellverhalten dieser Gele in wässrigen Lösungen von Methylisobutylketon (MIBK) unterscheidet sich deutlich von dem in wässrigen Lösungen von Butanol. Die gegenseitigen Löslichkeiten von Wasser und MIBK sind deutlich kleiner als diejenigen von Wasser und Butanol. Der Quellungsgrad der beiden (des nichtionischen, bzw. des ionischen Gels) ändert sich geringfügig bei Zugabe von MIBK zu reinem Wasser.

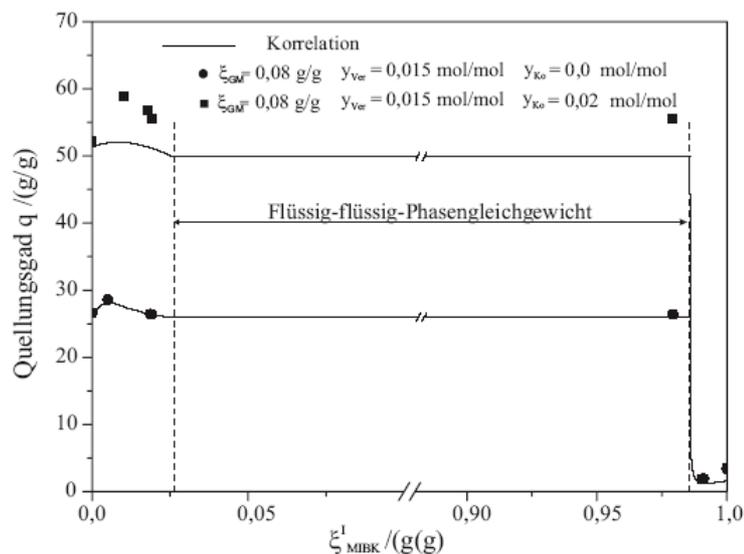


Abb. 7.11 Korrelation des Quellverhaltens von (IPAAm/NaMA)Gelen in wässrigen MIBK-Lösungen [1]

In den koexistierenden (wasserreichen, bzw. MIBK-reichen) Phasen liegen die Gele gequollen vor. In der MIBK-reichen Phase nimmt der Quellungsgrad, bei einer kleinen Zunahme der Konzentration von MIBK, sehr schnell ab. In reinem MIBK sind die untersuchten Gele geschrumpft.

Einige experimentelle Ergebnisse von Xu [1] zeigen unterschiedliche Quellungsgrade eines Gels in den koexistierenden wässrigen und organischen Phasen, obwohl die chemischen Potentiale der Lösungsmittelkomponenten in beiden flüssigen Phasen gleich groß sind. Wahrscheinlich resultiert dies daraus, dass es in einigen Versuchen nicht gelungen ist, den Zustand der das Gel umgebenden Phase zu erkennen (einphasig oder zweiphasig).

Zur Erweiterung der Modellierung auf die Quellung von nichtionischen IPAAm-Gelen mit dem UNIQUAC-FV Modell in den beiden Lösungsmittelgemischen sind sechs zusätzliche Parameter erforderlich. Die für die Erweiterung auf Wasser/Butanol Systeme benötigten Parameter wurden simultan an die experimentellen Daten des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts, des Flüssig-flüssig-Gleichgewichts des Systems 1-Butanol-Wasser [92] sowie an Quellungsgleichgewichtsdaten eines Gels in wässrigen Lösungen von Butanol angepasst. Die Startwerte für die Free-Volume-Parameter (b_{But} , c_{But}) und die Wechselwirkungsparameter ($\tau_{\text{But,W}}$, $\tau_{\text{W,But}}$) wurden an das Dampf-Flüssigkeits- und das Flüssig-flüssig-Gleichgewicht angepasst. Die Modellparameter sind im Anhang in den Tabellen A.5.1 und A.5.2 zusammengestellt.

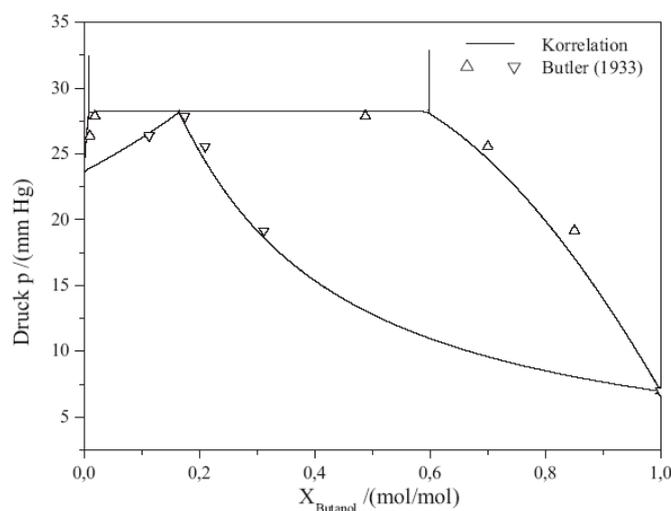


Abb. 7.12 Dampf-flüssig- und Flüssig-flüssig-Phasengleichgewicht des Systems Wasser-Butanol [92]

Die Abbildung 7.12 zeigt einen Vergleich der Ergebnisse der Anpassung mit den im Experiment bestimmten Ergebnissen für das Dampf-flüssig-Gleichgewicht und das Flüssig-flüssig-Gleichgewicht des Systems Wasser-Butanol bei 298 K. Man erkennt, dass die Korrelation die Mischungslücke nur qualitativ wiedergibt (Molanteil von Butanol in der wässrigen Phase: 0,0189 mol/mol (exp.), 0,0082 (berechnet); Molanteil von Butanol in der organischen Phase: 0,488 (exp.), 0,596 (berechnet)). Zur Verbesserung der Korrelation für das Flüssig-flüssig-Gleichgewicht wurde versucht, andere Parametersätze zu verwenden. Dadurch ergab sich jedoch eine deutliche Verschlechterung bei der Beschreibung des Quellungsgleichgewichtes. Deshalb wurde auf eine Variation des verwendeten Parametersatzes verzichtet. In der Abbildung 7.10 sind Rechenwerte für die Quellung eines nichtionischen IPAAm-Gels mit Messwerten verglichen. Das Modell gibt die im Experiment beobachteten Effekte wieder.

Zur Modellierung der Quellung von IPAAm-Gelen in wässrigen Lösungen von MIBK benötigt man weitere sechs Parameter (b_{MIBK} , c_{MIBK} , $\tau_{\text{MIBK,W}}$, $\tau_{\text{W,MIBK}}$, $\tau_{\text{IPAAm,MIBK}}$, $\tau_{\text{MIBK,IPAAm}}$). Zur Ermittlung dieser Parameter wurden experimentelle Ergebnisse für das Flüssig-flüssig-Gleichgewicht des Systems Wasser-MIBK und für das Quellungsgleichgewicht eines IPAAm-Gels verwendet. Die Modellparameter sind im Anhang in den Tabellen A.5.1 und A.5.1 angegeben. Die experimentell bestimmte Löslichkeit von MIBK in Wasser beträgt bei 298 K zwischen 0,015 g/g und 0,02 g/g, die experimentell bestimmte Löslichkeit von Wasser in MIBK beträgt zwischen 0,015 g/g und 0,026 g/g [93]. Mit dem Modell erhält man 0,026 g/g (MIBK in Wasser) und 0,02 g/g (Wasser in MIBK). Die Abbildung 7.11 zeigt das Ergebnis der Anpassung an die Quellungsgrade des nichtionischen Gels ($\xi_{\text{GM}} = 0,08$ g/g, $y_{\text{Ver}} = 0,015$ mol/mol). Der Verlauf des Quellungsgrades wird gut wiedergegeben. Das Modell beschreibt sowohl die geringfügigen Änderungen bei Zugabe von MIBK zu reinem Wasser, als auch die drastische Aufquellung des Gels bei Zugabe von Wasser zu reinem MIBK.

Für die Erweiterung des Modells zur Beschreibung der Quellung eines ionischen Gels benötigt man die Dissoziationskonstanten von NaMA in den reinen organischen Lösungsmitteln ($K_{\text{diss,Butanol}}^{(m)}$ und $K_{\text{diss,MIBK}}^{(m)}$). Aus Mangel an Messwerten wurde die Konstante

nicht angepasst, sondern näherungsweise durch die Dissoziationskonstante von NaMA in reinem Aceton (vgl. Kapitel 7.3) ersetzt.

$$\ln K_{\text{diss, MIBK}}^{(m)} \approx \ln K_{\text{diss, Butanol}}^{(m)} \approx \ln K_{\text{diss, Aceton}}^{(m)} = -7,731 \quad (7.18)$$

Die Abbildungen 7.10 und 7.11 zeigen die damit erzielten Vorhersagen für die Quellung eines ionischen (IPAAm/NaMA)Gels in wässrigen Lösungen von Butanol, bzw. MIBK. Trotz der groben Annahme gelingt eine gute Wiedergabe der Messwerte für den Quellungsgrad.

8 Korrelation des Quellverhaltens von (VP/NaMA)Gelen in wässrig/organischen Lösungen

In diesem Kapitel wird die Modellierung des Quellungsgleichgewichts von ionischen (VP/NaMA)Gelen in wässrig/organischen Lösungen vorgestellt. Alle in der vorliegenden Arbeit verwendeten experimentellen Angaben zum Quellungsgleichgewicht wurden der Dissertation von Xu [1] entnommen. Die detaillierten Ergebnisse der Berechnungen sind im Anhang B (auf beiliegender Compact Disk) zusammengestellt.

8.1 System (VP/NaMA)Gel-Wasser-Ethanol

Die Abbildung 8.1 zeigt experimentelle Ergebnisse für das Quellverhalten eines nichtionischen VP-Gels ($\xi_{GM} = 0,5 \text{ g/g}$ und $y_{Ver} = 0,015 \text{ mol/mol}$) in wässrigen Lösungen von Ethanol.

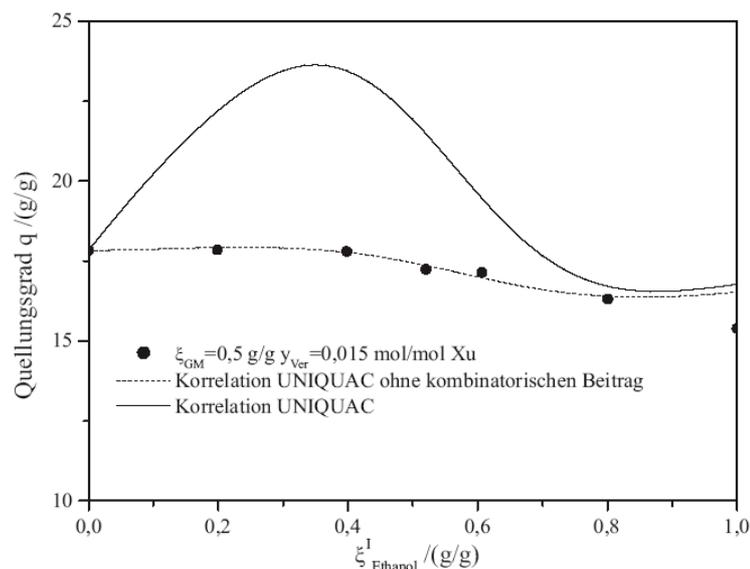


Abb. 8.1 Quellverhalten eines nichtionischen VP-Gels in wässrigen Ethanolösungen

In den reinen Lösungsmitteln liegt das Gel gequollen vor. Bei einer Erhöhung der Ethanolkonzentration nimmt der Quellungsgrad leicht ab und erreicht in reinem Ethanol etwa 90% des Quellungsgrades in Wasser. Änderungen in den Herstellbedingungen der Gele (ξ_{GM} , y_{Ver}) wirken sich auf das Quellverhalten in der erwarteten Weise aus (vgl. Abbildung 8.2).

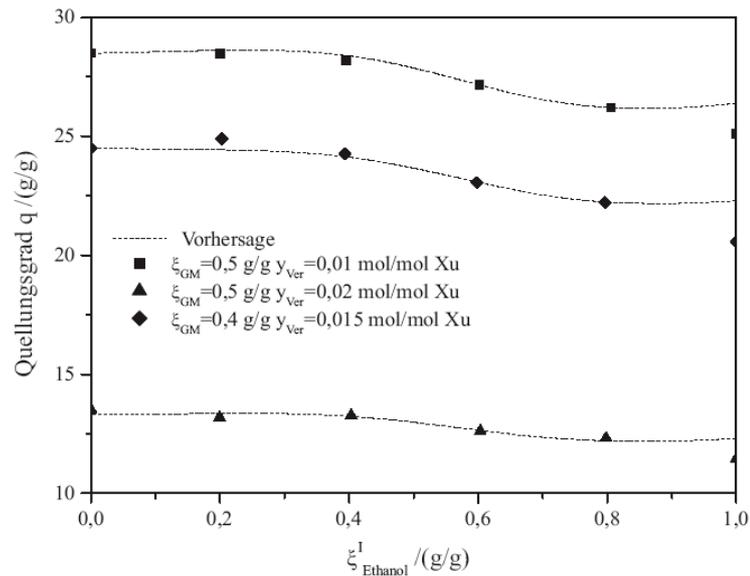


Abb. 8.2 Einfluss der Gelmatrixkonzentration und des Vernetzeranteils auf das Quellverhalten von nichtionischen VP-Gelen in wässrigen Ethanollösungen

Bei ionischen Gelen (vgl. Abbildung 8.3) nimmt der Quellungsgrad mit zunehmender Ethanolkonzentration stetig ab. Die experimentellen Daten zeigen eine Abnahme des Quellungsgrades in reinem Ethanol mit steigendem Komonomeranteil.

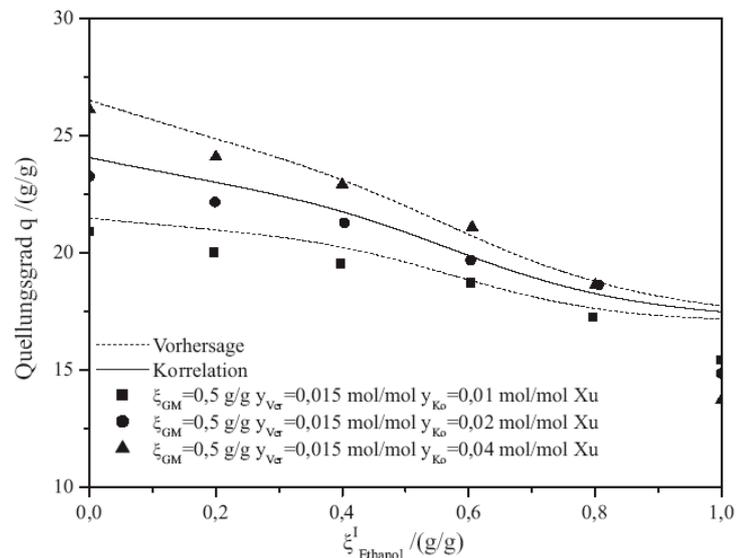


Abb. 8.3 Einfluss des Komonomeranteils auf das Quellverhalten von ionischen (VP/NaMA)Gelen in wässrigen Ethanollösungen

Der Effekt des organischen Lösungsmittels auf das Quellverhalten von nichtionischen VP-Gelen wird mit Hilfe einer Kombination aus dem UNIQUAC-Modell und der Phantom-Netzwerk-Theorie beschrieben. Dabei wird folgendermaßen vorgegangen:

1. Aus den Herstellbedingungen werden unter der Annahme eines perfekten, tetrafunktionalen Netzwerks die Reinstoffparameter der Gelmatrix (Molmasse und Molzahl der Polymerketten zwischen Vernetzungsstellen) bestimmt (vgl. Gl. (A.2)).
2. Das Volumen des Gels im ungespannten Zustand V_0 wurde dem Volumen nach der Polymerisation gleich gesetzt. Der Netzwerkparameter f_1 wurde an den Quellungsgrad des Gels in reinem Wasser angepasst.
3. Zur Kennzeichnung von Gestalt und Größe einer Komponente werden die Oberflächenparameter q_i und die Volumenparameter r_i nach der Methode von Bondi [80] berechnet. Diese Parameter sind in der Tabelle A.3.1 angegeben.

Zur Berechnung der Aktivität einer Lösungsmittelkomponente sind noch 6 Parameter ($\tau_{W,Eth}$, $\tau_{Eth,W}$, $\tau_{W,VP}$, $\tau_{VP,W}$, $\tau_{VP,Eth}$, $\tau_{Eth,VP}$) für Wechselwirkungen zwischen den Komponenten erforderlich.

Bei der Modellierung wurde versucht, den UNIQUAC-Ansatz (sowohl mit als auch ohne einen Free-Volume-Beitrag) mit dem Phantom-Netzwerk-Modell zu kombinieren. Zur Anpassung der Modellparameter wurden binäre Daten (VLE (Wasser+Ethanol)) [14,95], Lösungsmittelaktivitäten im System (Wasser+PVP) [8,96], bzw. (Ethanol+PVP) [2]), sowie ausgewählte experimentelle Angaben zur Quellung einiger Gele in wässrigen Lösungen von Ethanol verwendet. Es wurden zahlreiche Modifikationen (Parametersätze) erprobt. Dabei zeigte sich erst dann eine gute Wiedergabe der experimentell bestimmten Quellungsgrade, wenn auf Free-Volume-Beiträge im G^E -Modell völlig verzichtet wurde oder im UNIQUAC-Ansatz der kombinatorische Beitrag vernachlässigt wurde. In den Tabellen A.6.1 (UNIQUAC mit kombinatorischem Beitrag + Phantom-Netzwerk-Modell), A.6.2 und A.6.3 (UNIQUAC ohne kombinatorischen Beitrag + Phantom-Netzwerk-Modell) sind die für die Beschreibung des Quellungsgrades nichtionischer VP-Gele in wässrigen Lösungen von Ethanol verwendeten Parameter zusammengestellt.

Die Abbildung 8.1 zeigt die Korrelationsergebnisse für den Quellungsgrad eines VP-Gels ($\xi_{GM} = 0,5$ g/g und $y_{Ver} = 0,015$ mol/mol), das bei der Ermittlung der Modellparameter betrachtet wurde, im Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen. Die Abbildung 8.2 zeigt den Vergleich der mit dem so parametrisierten Modell (UNIQUAC-Ansatz ohne den

kombinatorischen Beitrag) berechneten (d.h. vorhergesagten) Quellungsgrade dreier weiterer nichtionischer VP-Gele (mit unterschiedlichen charakteristischen Herstellparametern) ebenfalls im Vergleich mit experimentellen Angaben. Man erkennt aus beiden Abbildungen (Abbildung 8.1 und Abbildung 8.2), dass die Quellung der von Xu [1] untersuchten nichtionischen VP-Gele in wässrigen Lösungen von Ethanol damit gut beschrieben werden kann. Deutliche Abweichungen zwischen den Rechen- und Messwerten ergeben sich nur für den Quellungsgrad in reinem Ethanol, der vom Modell stets überschätzt wird.

Bei der Berechnung des Quellungsgleichgewichtes ionischer Gele in wässrigen Ethanolösungen wird das ionische Gel wie im Kapitel 7 beschrieben behandelt. Dabei wurden die zuvor für die Modellierung nichtionischer Gele bestimmten Wechselwirkungs- und Netzwerkparameter unverändert übernommen. Bei der Beschreibung der elastischen Eigenschaften der ionischen Gele wurden die Abweichungen von der Phantom-Netzwerk-Theorie nicht berücksichtigt. Zur Bestimmung weiterer Modellparameter in Gl. (7.2) standen die experimentellen Ergebnisse für die Quellung eines ionischen Gels zur Verfügung [1]. Parameterstudien haben gezeigt, dass die alleinige Berücksichtigung der linearen Abhängigkeit des Logarithmus der Dissoziationskonstante von NaMA von der Ethanolkonzentration in Gl. (7.2) ausreicht, um eine gute Korrelation der Messwerte zu erzielen. Die Anpassung ergab für die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation von NaMA in reinem Wasser $\ln K_{\text{diss,Wasser}}^{(m)} = -6,40$ und in reinem Ethanol $\ln K_{\text{diss,Ethanol}}^{(m)} = -9,50$. Man erkennt aus der Abbildung 8.3, dass die Rechenwerte für den Quellungsgrad (im Vergleich zum Experiment) nur bei einer hohen Ethanolkonzentration zu groß sind. Man kann daraus folgen, dass die Abhängigkeit $\ln K_{\text{diss}}^{(m)}$ von $\bar{x}_{\text{org,LM}}$ in einem weiten Konzentrationsbereich von Ethanol linear ist und sich nur bei großem Überschuss an organischem Lösungsmittel drastisch ändert. Offensichtlich wird dann mehr als ein zusätzlicher Koeffizient $A_{K_{\text{diss}},n}$ (siehe Gl. (7.2)) benötigt, um die nahezu verschwindenden Unterschiede zu den nichtionischen Gelen in reinem Ethanol zu beschreiben. Mit den neuen Modellparametern wurden die Quellungsgleichgewichte von Gelen unterschiedlicher Komonomerkonzentration vorhergesagt. Die Abbildung 8.3 zeigt solche Vorhersagen für zwei Gele mit $y_{K_0} = 0,01$ mol/mol, bzw. 0,04 mol/mol (bei $\xi_{GM} = 0,5$ g/g und $y_{Ver} = 0,015$ mol/mol). Aus der Abbildung 8.4 ist ersichtlich, dass der Einfluss sowohl der Gelmatrixkonzentration als auch des Vernetzeranteils auf das Quellverhalten von ionischen (VP/NaMA)Gelen zuverlässig vorhergesagt wird.

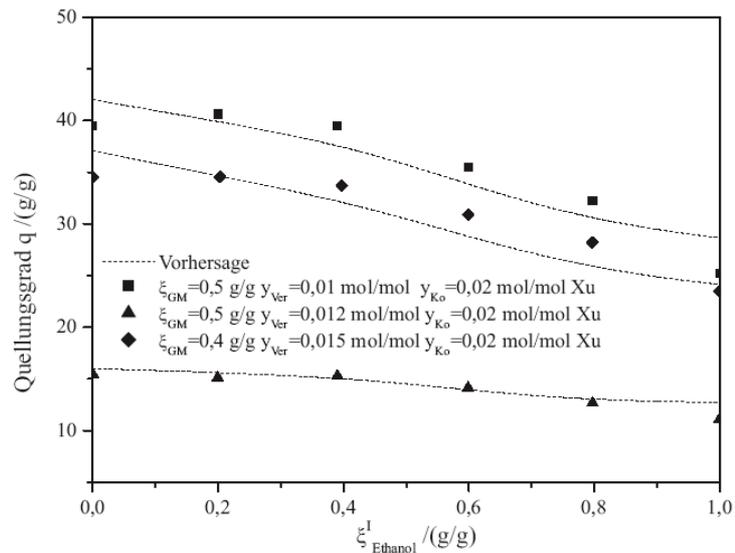


Abb. 8.4 Einfluss der Gelmatrixkonzentration und des Vernetzeranteils auf das Quellverhalten von ionischen (VP/NaMA)Gelen in wässrigen Ethanolösungen [1]

8.2 System (VP/NaMA)Gel-Wasser-Aceton

In der Abbildung 8.5 sind experimentelle Ergebnisse von Xu [1] zum Einfluss der Konzentration von Aceton auf die Quellung von vier nichtionischen VP-Gelen gezeigt.

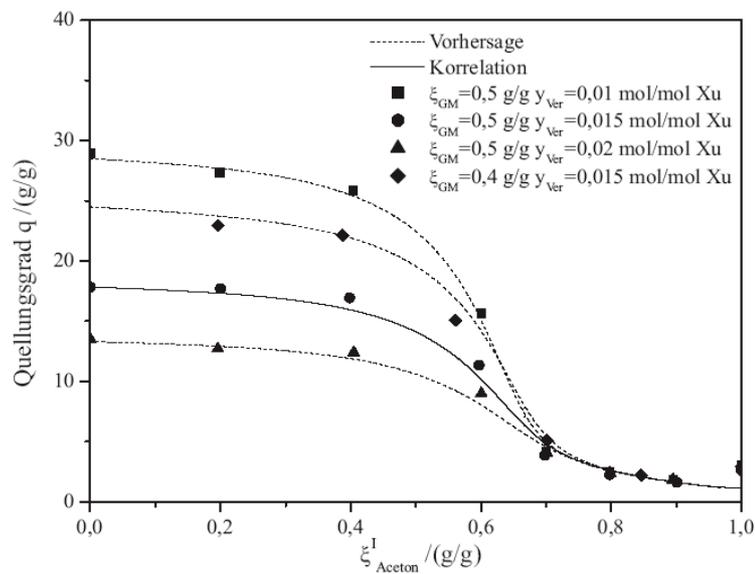


Abb. 8.5 Einfluss der Gelmatrixkonzentration und des Vernetzeranteils auf das Quellverhalten von nichtionischen VP-Gelen in wässrigen Acetonlösungen [1]

Die Zugabe von Aceton führt zunächst zu einer geringen Abnahme des Quellungsgrades. Ab einer Acetonkonzentration von etwa 60 Massenprozent nimmt der Quellungsgrad jedoch stark ab. Bei einer weiteren Erhöhung des Acetongehaltes liegen die Gele geschrumpft vor. In verdünnten wässrigen Acetonlösungen ist der Einfluss des Komonomeranteils auf die Quellung von ionischen VP-Gelen deutlich bemerkbar (vgl. Abbildung 8.6).

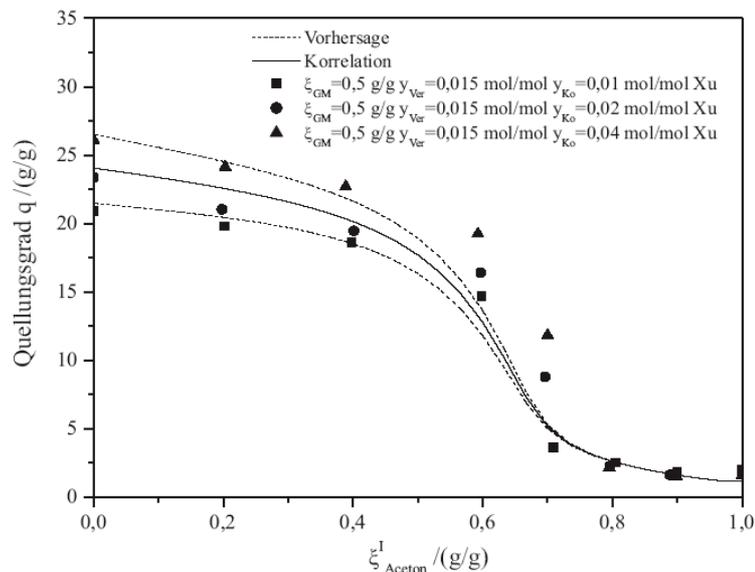


Abb. 8.6. Einfluss des Komonomeranteils auf das Quellverhalten von ionischen (VP/NaMA)Gelen in wässrigen Acetonlösungen [1]

Ionische Gele zeigen in wässrigen Lösungen hoher Acetonkonzentration einen Übergang von einem gequollenen zu einem geschrumpften Zustand. Der Quellungsgrad ist für alle Gele, solange sie gequollen sind, erwartungsgemäß umso kleiner je größer der Vernetzeranteil bzw. die Gelmatrixkonzentration ist.

Bei der Erweiterung der Modellierung wurde die Kombination aus „UNIQUAC ohne kombinatorischen Beitrag und Phantom-Netzwerktheorie“ aus dem vorherigen Kapitel übernommen. Dabei wurden zunächst die Wechselwirkungsparameter zwischen Wasser und VP, sowie die Netzwerkparameter der nichtionischen Gele f_1 aus der Modellierung des Quellverhaltens solcher Gele in wässrigen Ethanollösungen übernommen. Zur Bestimmung der Parameter für Wechselwirkungen zwischen Wasser und Aceton wurden Angaben zum Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht bei 25 °C [97,98] und die experimentellen Ergebnisse von Xu [1] für den Quellungsgrad eines Gels herangezogen. Die so erhaltenen Wechselwirkungsparameter sind in der Tabelle A.6.2 angegeben.

Die Ergebnisse der Korrelation des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts des Systems Wasser-Aceton zeigen, dass die mittlere relative Abweichung im Gesamtdruck, bzw. in der Acetonkonzentration in der Dampfphase (Gl. (A.6.1) und Gl. (A.6.2)) 1,2%, bzw. 4% beträgt. Die Abbildung 8.5 zeigt die Ergebnisse der Korrelation für ein nichtionisches Gel ($\xi_{GM} = 0,5$ g/g und $y_{Ver} = 0,015$ mol/mol). Der Verlauf des Quellungsgrades wird vom Modell im Rahmen der Messgenauigkeit wiedergegeben. Nur in reinem Aceton sind die berechneten Quellungsgrade etwas zu niedrig. Die Vorhersagen für weitere drei VP-Gele (siehe Abbildung 8.5) mit unterschiedlichen Herstellbedingungen stimmen mit den experimentellen Ergebnissen gut überein. Bei der Erweiterung des Modells auf ionische Gele benötigt man die Dissoziationskonstante von NaMA in reinem Aceton. Diese wurde an die Messergebnisse zur Quellung eines ionischen Gels in wässrigen Acetonlösungen unter Annahme eines linearen Verlaufes von $\ln K_{diss}^{(m)}$ als Funktion des Molanteils von Aceton angepasst. Diese Anpassung ergab für die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation von NaMA in reinem Aceton $\ln K_{diss,Aceton}^{(m)} = -9,1$. Die Korrelationsergebnisse für den Quellungsgrad stimmen gut mit den Messwerten überein. Nur der (kontinuierliche) Übergang aus dem gequollenen in den geschrumpften Zustand wird bei um etwa 10 Massenprozent zu geringen Acetonkonzentrationen beschrieben (siehe Abbildung 8.6).

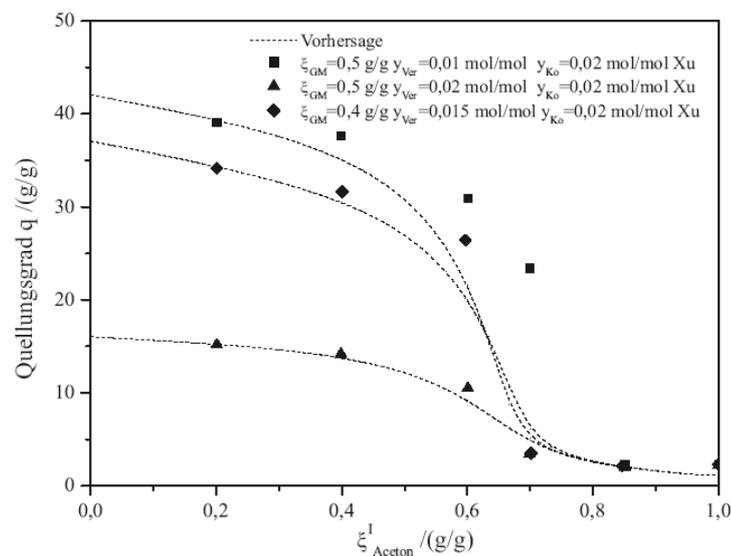


Abb. 8.7 Einfluss der Gelmatrixkonzentration und des Vernetzeranteils auf das Quellverhalten von (VP/NaMA)Gelen in wässrigen Acetonlösungen [1]

Parameterstudien zeigten, dass eine zusätzliche Berücksichtigung von Parametern $A_{K_{diss,n}}$ in der Gl. (7.2) nur eine geringfügige Verbesserung bei der Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse für den Quellungsgrad liefert. Auf eine Berücksichtigung dieser Parameter wurde deshalb verzichtet. Die Abbildungen 8.6 und 8.7 belegen, dass auch der Einfluss der Netzwerkparameter auf den Quellungsgrad zuverlässig beschrieben wird.

8.3 System (VP/NaMA)Gel-Wasser-Essigsäure

Einige typische Beispiele für die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen von Xu [1] zur Quellung von nichtionischen Gelen in wässrigen Essigsäurelösungen sind in der Abbildung 8.8 gezeigt.

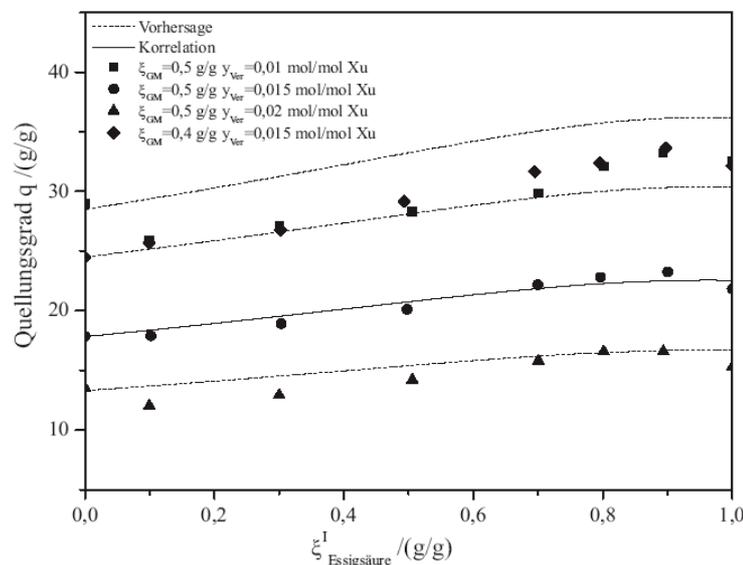


Abb. 8.8 Einfluss der Gelmatrixkonzentration und des Vernetzeranteils auf das Quellverhalten von nichtionischen VP-Gelen in wässrigen Essigsäurelösungen [1]

Essigsäure zeigt im Vergleich zu Ethanol und Aceton einen deutlich geringeren Einfluss auf den Quellungsgrad solcher Gele. Nach einer geringen Abnahme nimmt der Quellungsgrad mit steigendem Essigsäuregehalt etwas zu, durchläuft bei etwa 85 Massenprozent Essigsäure ein schwach ausgeprägtes Maximum und nimmt anschließend wieder geringfügig ab. Vernetzeranteil und Gelmatrixkonzentration haben auf den Quellverlauf der VP-Gele den erwarteten Einfluss. Die ionischen (VP/NaMA)Gele zeigen qualitativ dieselbe Form der Abhängigkeit des Quellungsgrades von der Essigsäurekonzentration. Der wichtigste Unterschied zur Quellung solcher Gele in wässrigen Lösungen von Ethanol liegt darin, dass

der Quellungsgrad ionischer Gele in wässrigen Essigsäurelösungen mit steigender Komonomerkonzentration abnimmt (vgl. Abbildung 8.9).

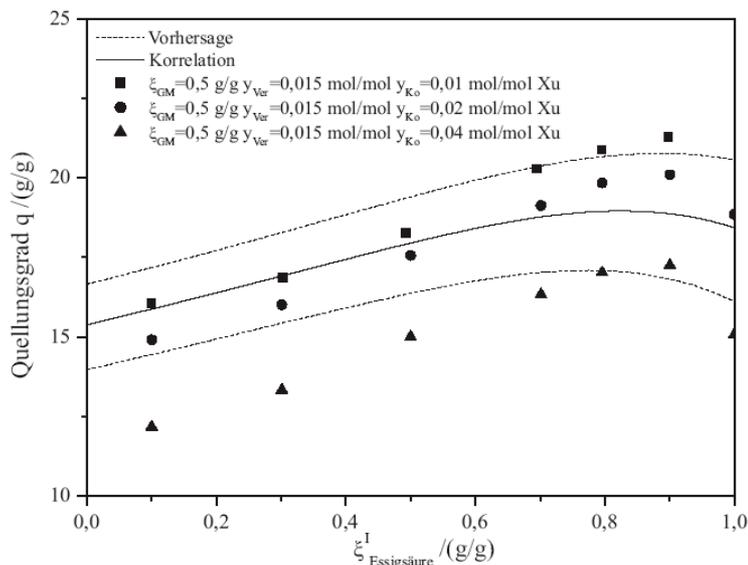


Abb. 8.9 Einfluss des Komonomeranteils auf das Quellverhalten von ionischen (VP/NaMA)Gelen in wässrigen Essigsäurelösungen

Zur Modellierung der Quellung der nichtionischen VP-Gele wurde die Kombination aus UNIQUAC-Modell (ohne kombinatorischen Beitrag) und Phantom-Netzwerk-Theorie verwendet. Die Wechselwirkungsparameter zwischen Wasser und VP aus der zuvor erwähnten Modellierung übernommen. Die restlichen unbekanntenen Wechselwirkungsparameter wurden durch simultane Anpassung an experimentelle Daten für das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des binären Systems Wasser-Essigsäure [90] und an den von Xu [1] gemessenen Quellungsgrad eines nichtionischen VP-Gels ($\xi_{\text{GM}} = 0,5$ g/g und $y_{\text{Ver}} = 0,015$ mol/mol) in wässrigen Essigsäurelösungen bestimmt. Die Ermittlung der unbekanntenen Wechselwirkungsparameter erfolgte in zwei Etappen. Zuerst wurden in einer Parameterstudie $\tau_{\text{W,Ess}_2}, \tau_{\text{Ess}_2,\text{W}}$ aus Anpassung an die experimentellen Daten zum Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des Systems Wasser-Essigsäure bestimmt. Die endgültige Festlegung aller fehlenden Wechselwirkungsparameter ($\tau_{\text{W,Ess}_2}, \tau_{\text{Ess}_2,\text{W}}, \tau_{\text{Ess}_2,\text{VP}}, \tau_{\text{VP,Ess}_2}$) erfolgte in einer simultanen Anpassung an die Quellungsdaten und an das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des Systems Wasser-Essigsäure. Die Abbildung 8.10 zeigt einen Vergleich zwischen Mess- und Rechenwerten für das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht in wässrigen Essigsäurelösungen bei 25 °C.

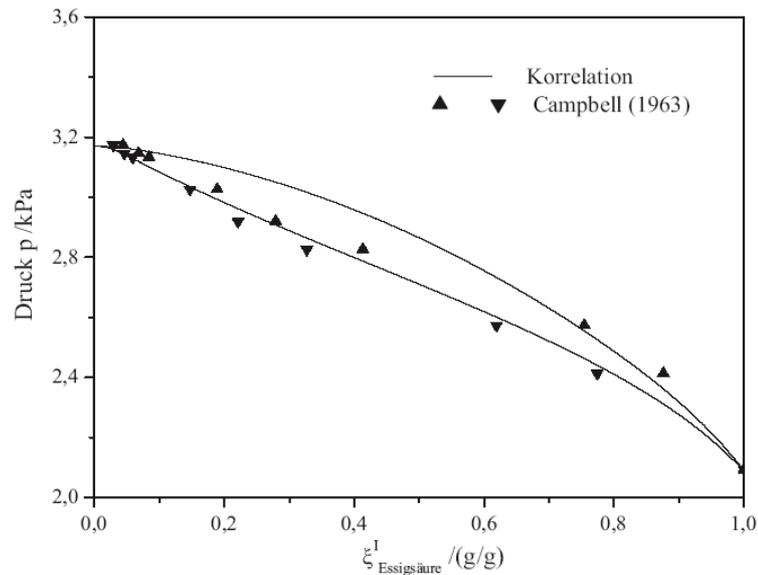


Abb. 8.10 Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewicht des Systems Wasser-Essigsäure

Die experimentellen Daten werden vom Modell befriedigend wiedergegeben. Zur Verbesserung der Korrelation für das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht müsste ein erweiterter kombinatorischer Beitrag wie z.B. im UNIQUAC-Komplexbildungsmodell [99] verwendet werden. Die Verwendung eines solchen Ansatzes wurde erprobt und verworfen, da daraus schlechtere Ergebnisse für die Quellung der Gele resultierten. Die Korrelationsergebnisse für das Quellungsgleichgewicht eines VP-Gels sind in der Abbildung 8.9 gezeigt. Das Modell liefert eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Rechen- und Messwerten für den Quellungsgrad der Gele auch dann, wenn die Gelmatrixkonzentration, bzw. der Vernetzeranteil geändert werden. Dabei wird der Quellungsgrad eines Gels mit einem sehr geringen Vernetzeranteil ($\xi_{GM} = 0,5 \text{ g/g}$, $y_{Ver} = 0,01 \text{ mol/mol}$) geringfügig systematisch unterschätzt. Bei den Untersuchungen der ionischen Gele wurde wiederum angenommen (vgl. Kapitel 7.3), dass in wässrigen Essigsäurelösungen die Natriumionen des Netzwerks gegen Hydrogeniumionen vollständig getauscht werden und Essigsäure die Dissoziation von Methacrylsäure vollständig unterdrückt. Die experimentellen Daten von Xu [1] zeigen, dass mit steigendem Essigsäuregehalt die Differenz zwischen dem Quellungsgrad eines ionischen und des entsprechenden nichtionischen Gels etwa konstant bleibt. Das deutet darauf hin, dass die Abnahme des Quellungsgrades mit steigendem Komonomeranteil im Wesentlichen durch die Wechselwirkungen zwischen Vinylpyrrolidon und Methacrylsäure verursacht wird. Deshalb wurden zwei Parameter des modifizierten UNIQUAC-Modells (d.h. ohne kombinatorischen Beitrag) $\tau_{VP,HMA}$, $\tau_{HMA,VP}$ durch Anpassung

an die Messwerte für den Quellungsgrad eines ionischen (VP/NaMA)Gels ($\xi_{GM} = 0,5 \text{ g/g}$, $y_{Ver} = 0,015 \text{ mol/mol}$ und $y_{Ko} = 0,02 \text{ mol/mol}$) in Mischungen aus Wasser und Essigsäure bestimmt. Mit den nun verfügbaren Wechselwirkungsparametern wird der Einfluss des Komonomeranteils auf das Quellverhalten von (VP/NaMA)Gelen zuverlässig vorhergesagt. Der Vergleich mit Messwerten (Abbildung 8.10) zeigt, dass mit diesen Modellvorstellungen der Verlauf des Quellungsgrades ionischer Gele nur qualitativ richtig beschrieben wird. Es konnten keine weiteren Verbesserungen bei der Modellierung erreicht werden, auch dann nicht, wenn Wechselwirkungen zwischen Methacrylsäure und Essigsäure berücksichtigt wurden. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Ursache für die Abnahme des Quellungsgrades mit steigendem Komonomeranteil im Gel vermutlich in starken intermolekularen Kräften (Bildung von Wasserstoffbrücken?) zwischen Methacrylsäure und Vinylpyrrolidon zu finden ist. Beachtet man die Messunsicherheit (ca. 12-15%) für den Quellungsgrad, so können die Vorhersagen für Gele mit unterschiedlichen Herstellbedingungen noch als befriedigend bewertet werden. Die Abbildung 8.11 belegt diese Aussage am Beispiel eines Gels ($\xi_{GM} = 0,5 \text{ g/g}$, $y_{Ver} = 0,01 \text{ mol/mol}$ und $y_{Ko} = 0,02 \text{ mol/mol}$).

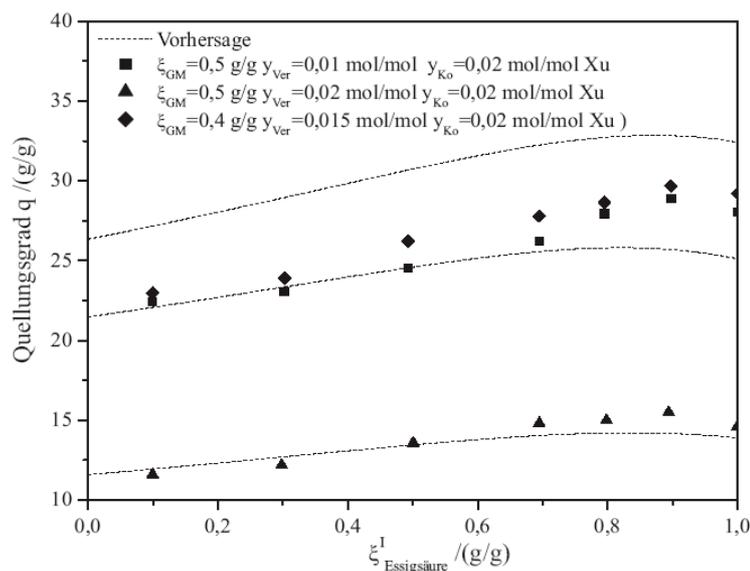


Abb. 8.11 Einfluss der Gelmatrixkonzentration und des Vernetzeranteils auf das Quellverhalten von ionischen (VP/NaMA)Gelen in wässrigen Essigsäurelösungen

Zusammenfassend werden an dieser Stelle die Ergebnisse der Untersuchungen von VP-Gelen in wässrig/organischen Lösungen diskutiert. Bei den Studien mit verschiedenen thermodynamischen Modellen erwies sich, dass eine Kombination aus dem UNIQUAC-Modell (jedoch ohne kombinatorischen Beitrag und ohne Free-Volume-Korrekturen) und der

Phantom-Netzwerk-Theorie die besten Ergebnisse bei der Beschreibung des Quellverhaltens der von Xu [1] untersuchten nichtionischen VP-Gele in Mischungen aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel liefert. Bei der Erweiterung des Modells auf ionische (VP/NaMA)Gele wurde die Abhängigkeit des Dissoziationsgrads von Natriummethacrylat von der Ethanol-, bzw. der Acetonkonzentration berücksichtigt. Bei den Untersuchungen der Quellung von ionischen (VP/NaMA)Gelen in wässrigen Essigsäurelösungen wurde festgestellt, dass die Ursache für die Abnahme der Quellungsgrade der Gele mit steigendem Komonomeranteil vermutlich in Wechselwirkungen zwischen Essigsäure und Natriummethacrylat, bzw. zwischen Methacrylsäure und Vinylpyrrolidon liegen könnte.

9 Zusammenfassung

Seit ca. zwanzig Jahren werden am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Universität Kaiserslautern umfangreiche systematische Untersuchungen zum Quellungsgleichgewicht ausgewählter Hydrogele durchgeführt. Die vorliegende Arbeit baut auf diesen Arbeiten auf. Sie hat zum Ziel, Methoden zur Beschreibung (Korrelation und Vorhersage) der Quellung von (nichtionischen und ionischen) Hydrogelen in wässrigen Lösungen zu entwickeln und zu erproben. Die Modellierung stützt sich auf die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen von Xu [1] und Hüther [2], die eine große Datenbasis zum Quellungsgleichgewicht verschiedener Hydrogele aus N-Isopropylacrylamid (IPAAm), bzw. aus N-Vinyl-2-pyrrolidon (VP) sowohl mit als auch ohne ionischem Komonomer (Natriummethacrylat (NaMA)) erstellt haben. Bei der Modellierung wurden der Einfluss der Zusammensetzung des Netzwerks (z.B. Konzentration von Vernetzer und/bzw. von ionischem Komonomeren) und der Einfluss der Zugabe von weiteren Komponenten in der das Gel umgebenden wässrigen Lösung auf den Quellungsgrad behandelt. Als weitere Komponenten wurden einerseits anorganische Salze (Natriumchlorid, Dinatriumhydrogenphosphat) und andererseits organische Lösungsmittel (Ethanol, Aceton, Essigsäure, 1-Butanol, Methylisobutylketon) behandelt.

Zur Modellierung des Quellungsgleichgewichts wurden verschiedene Modelle erprobt und weiterentwickelt. Dabei wurde besonderer Wert auf die Verwendung konsistenter thermodynamischer Ansätze gelegt, um das Verständnis der Effekte bei der Quellung soweit quantitativ zu erfassen, dass auch Vorhersagen zum Einfluss wichtiger Parameter gelingen. Dabei wurde angestrebt, die meisten der benötigten Modellparameter aus unabhängig von den Quellungsmessungen erhaltenen experimentellen Angaben zu bestimmen und die Zahl der anzupassenden Parameter möglichst gering zu halten. Die Modelle setzen sich aus einem Beitrag, der die Gibbsche Energie von Flüssigkeiten beschreibt und aus einem Beitrag für die Helmholtz-Energie des Netzwerks zusammen. Die Beschreibung der elastischen Eigenschaften des Netzwerks beruht auf der Phantom-Netzwerk-Theorie [79]. Die Gibbsche Exzessenergie der Flüssigkeiten wurde mit verschiedenen Modellen, abhängig vom Typ der untersuchten Systeme (wässrig/salzhaltige Lösung oder wässrig/organische Lösung), beschrieben.

Zur Modellierung des Quellverhaltens von nichtionischen IPAAm-Gelen in NaCl bzw. Na₂HPO₄-haltigen Lösungen wurde das VERS-Modell von Großmann [69] in Kombination mit der Phantom-Netzwerk-Theorie verwendet, wobei gute Korrelationen und zuverlässige Vorhersagen des Quellverhaltens nichtionischer IPAAm-Gele möglich wurden. Bei der Erweiterung dieser Modelle auf ionische Gele wurde eine ähnlich gute Beschreibung nur dann erzielt, wenn sowohl das Dissoziationsgleichgewicht des ionischen Komonomeren Natriummethacrylat als auch eine Korrektur im Phantom-Netzwerk-Modell berücksichtigt wurden. Wenn beide Korrekturen allein aus wenigen experimentellen Daten für die Quellung ionischer Gele in wässrigen Lösungen von NaCl bestimmt wurden, gelangen nicht nur eine gute Korrelation für den Quellungsgrad, sondern auch zuverlässige Vorhersagen (sowohl Erweiterung auf andere (IPAAm/NaMA)Gele als auch bei Verwendung von Na₂HPO₄ anstelle von NaCl).

Die Modellierung der Einflüsse der untersuchten Salze (NaCl bzw. Na₂HPO₄) auf das Quellverhalten sowohl nichtionischer VP-Gele als auch ionischer (VP/NaMA)Gele erfolgt in Kombination des VERS-Modells mit der Phantom-Netzwerk-Theorie. Die meisten Modellparameter wurden aus unabhängig von den Quellungsmessungen erhaltenen experimentellen Angaben bestimmt. Mit der vorgestellten Modellierung gelingt es, die Einflüsse von Salz auf die Zunahme (in wässrigen NaCl-haltigen Lösungen) sowie auf die Abnahme (in wässrigen Na₂HPO₄-haltigen Lösungen) des Quellungsgrades nichtionischer Gele zu beschreiben. Bei der Modellierung des Quellungsgleichgewichts von (VP/NaMA)Gelen in wässrigen Salzlösungen wurde festgestellt, dass die bei höheren Salzkonzentrationen beobachtete überraschende Abnahme des Quellungsgrades mit Zunahme der Komonomerkonzentration eine Folge von Wechselwirkungen zwischen den ionischen Monomeren und der VP-Gruppe im Gel ist. Die vorgeschlagene Methode liefert sowohl für nichtionische VP-Gele als auch für ionische (VP/NaMA)Gele in wässrigen Lösungen von NaCl bzw. Na₂HPO₄ eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung.

Die Quellungsgleichgewichte nichtionischer IPAAm-Gele in Mischungen aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel (Ethanol, Aceton, Essigsäure, Butanol, Methylisobutylketon) lassen sich mit Hilfe der Kombination aus dem UNIQUAC-Modell und einem Free-Volume-Beitrag mit der Phantom-Netzwerk-Theorie beschreiben. Damit sind zuverlässige Vorhersagen zum Quellverhalten von nichtionischen IPAAm-Gelen mit anderen

Gelmatrix- oder Vernetzerkonzentrationen möglich. Bei der Erweiterung des Modells auf ionische (IPAAm/NaMA)Gele wurde der Einfluss der Konzentration des organischen Lösungsmittels auf die Dissoziationskonstante von Natriummethacrylat berücksichtigt. Ähnlich zur Modellierung der Quellung im System (IPAAm/NaMA)Gel-Wasser-Salz wurden die Abweichungen von der Phantom-Netzwerk-Theorie mit Hilfe eines empirischen Faktors betrachtet. Mit diesen Modellvorstellungen gelingt sowohl eine gute Korrelation als auch zuverlässige Vorhersage des Quellungsgrades von ionischen Gelen in wässrig/organischen Lösungen.

Bei den theoretischen Studien zur Quellung von Gelen auf Basis von Vinylpyrrolidon in wässrig/organischen Lösungsmittelgemischen erwies sich, dass eine Kombination aus dem UNIQUAC-Modell (jedoch ohne kombinatorischen Beitrag) und der Phantom-Netzwerk-Theorie die besten Ergebnisse bei der Beschreibung des Quellverhaltens der von Xu [1] untersuchten nichtionischen VP-Gele liefert. Bei der Erweiterung des Modells auf ionische (VP/NaMA)Gele wurde eine Abhängigkeit des Dissoziationsgrades von Natriummethacrylat von der Ethanol-, bzw. der Acetonkonzentration berücksichtigt. Bei den Untersuchungen der Quellung von ionischen (VP/NaMA)Gelen in wässrigen Essigsäurelösungen wurde festgestellt, dass die Ursache für die Abnahme des Quellungsgrads der Gele mit steigendem Komonomeranteil vermutlich aus starken Wechselwirkungen zwischen Essigsäure und Natriummethacrylat, sowie zwischen Methacrylsäure und Vinylpyrrolidon resultiert.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen Wege zur Beschreibung des Quellverhaltens verschiedener Hydrogele in wässrigen Lösungen. Dabei konnte der Einfluss ionischer Monomere auf die Quellung schwach geladener Gele sowohl in wässrig/salzhaltigen als auch in wässrig/organischen Lösungen zuverlässig vorhergesagt werden. In weiterführenden Arbeiten soll (aufbauend auf Untersuchungen dieser Arbeit) z.B. der Einfluss der Temperatur und der Einfluss weiterer Komonomerer (z.B. polyampholytischer und amphoterer Substanzen) auf die Quellung der Gele beschrieben werden.

Literaturverzeichnis

- [1] X. Xu, Experimentelle Untersuchungen zum Phasengleichgewicht beim Quellen ausgewählter Hydrogele in wässrigen Lösungen, Dissertation, Universität Kaiserslautern (1999)
- [2] A. Hüther, Experimentelle und theoretische Untersuchungen zum Quellungsgleichgewicht von Hydrogelen in wässrigen Lösungen, Dissertation, Universität Kaiserslautern (2000)
- [3] P. J. Flory, Introductory Lecture, Faraday Discussions 57, (1974) 7-18
- [4] M. Rubinstein, R. H. Colby, Polymer Physics, Oxford University Press 2003
- [5] D. Klemperer, L. H. Sperling, L. A. Utracki, Interpenetrating Polymer Networks, Oxford University Press (1994)
- [6] N. A. Peppas, A. R. Khare, Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release, Advanced Drug Delivery Reviews, 11 (1993), 1-35
- [7] S. Candau, Structural, elastic and dynamic properties of swollen polymer networks, Advances in Polymer Science, 44 (1982) 30-65
- [8] T. Tanaka, Polyelectrolyte Gels: Properties, Preparation, and Applications, ACS Symposium Series, Vol. 480, edited by R. S. Harland and R. K. Prud'homme (American Chemical Society, Washington D.C.), Chap. 1, (1992) 1-21
- [9] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. G. de Azevedo, Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, Prentice-Hall PTR, New Jersey, (1999)
- [10] N. A. Peppas, Hydrogels in Medicine and Pharmacy, Vol. 1: Fundamentals, CRC Press, Boca Raton, FL, (1986)
- [11] J. Thiel, Untersuchungen zur Quellung von Polyacrylamid- und Poly(acrylamidmethacrylsäure)Gelen in wässrigen Lösungen, Dissertation, Universität Kaiserslautern (1995)
- [12] E. Schröder, G. Müller, K. F. Arndt, Polymer Characterization, Munich: Hanser Publisher, (1988) 210
- [13] K. Almdal, J. Dyre, S. Hvidt, O. Kramer, Towards a Phenomenological Definition of the Term 'Gel', Polymer Gels and Networks, 1 (1993) 5-17
- [14] K. S. Kazanskii, S. A. Dubrovskii, Advances in Polymer Science, Bd. 104: Polyelectrolytes/Hydrogels Chromatographic Materials, Springer-Verlag, Berlin (1992) 97-133

- [15] T. P. N. Laslo, Eur. Patent 41 939 (1981)
- [16] R. Po, Water-Absorbed Polymers *J. Macrom. Sci.*, (1994), C34, 607-662
- [17] W. Grubb, C. Cliche, U. S. Patent 3 819 416 (1994)
- [18] N. Honda, H. Wakumoto, T. Nakano, H. Ueki, J. Hiratsuka, Eur. Patent 122 797, (1984)
- [19] M. F. Katzer, U. S. Patent 3 520 140 (1970)
- [20] A. E. Ivanov, V. V. Saburov, V. P. Zubov, *Advances in Polymer Science*, Bd. 104: Polyelectrolytes/Hydrogels Chromatographic Materials, Springer-Verlag, Berlin (1992) 135-175
- [21] J. Singh, K. K. Agrawal, *Polymeric Materials for Contact Lenses J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C32 (1992) 521-534
- [22] N. A. Peppas, *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, Vol. 3: Properties and Applications, CRC Press, Boca Raton, FL, (1986)
- [23] R. Langer, N. A. Peppas, *Advances in Biomaterials, Drug Delivery, and Bionanotechnology, AIChE-J.*, 49/12 (2003) 2990-3006
- [24] R. A. Siegel, *pH-Sensitive Gels: Swelling Equilibria, Kinetics, and Applications for Drug Delivery, Pulsed and Self-Regulated Drug Delivery* (J. Kost, ed.) CRC Press, Boca Raton, FL (1990) 127-157
- [25] K. Ishihara, M. Kobayashi, N. Ishimaru, I. Shinohara, *Glucose Induced Permeation Control of Insulin through a Complex Membrane Consisting of Immobilized Glucose Oxidase and a Poly(amine)*, *Polymer J.*, 16/8 (1984) 625-631
- [26] A. S. Huffman, A. Afrassiabi, L. C. Dong, *Thermally reversible hydrogels: II. Delivery and selective removal of substances from aqueous solutions*, *J. Controlled Release*, 4/3 (1986) 213-222
- [27] G. V. Samsonov, N. C. Kuznetsova, *Advances in Polymer Science Bd. 104: Polyelectrolytes/Hydrogels Chromatographic Materials*, Springer-Verlag, Berlin (1992) 1-50
- [28] T. Shiga, Y. Hirose, A. Okada, T. Kurauchi, *Electric field-associated deformation of polyelectrolyte gel near a phase transition point*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 46/4 (1992) 635-640
- [29] M. Zrínyi, D. Szabó, G. Filipcsei, J. Fehér, *Electric and Magnetic Field - Sensitive Smart Polymer Gels*, Y. Osada and A. Khokhlov (ed.) *Polymer Gels and Networks*, New York, Marcel Dekker Inc., (2001) 309-355

- [30] T. Shiga, Deformation and viscoelastic behavior of polymer gels in electric fields, *Adv. Polym. Sci.*, 134 (1997) 133-163
- [31] T. Tanaka, D. Fillmore, S.-T. Sun, I. Nishio, G. Swislow, A. Shah, Phase transition in ionic gels, *Phys. Rev. Lett.*, 45 (1980) 1636-1639
- [32] Y. Osada, S. B. Ross-Murphy, Intelligente Gele, *Spektrum Der Wissenschaft*, Oktober (1993), 84-89
- [33] W. G. Pohl, H. J. Kuhn, W. Kuhn, *Z. Naturforsch. A*, 21 (1966) 756-763
- [34] T. V. Budtova, I. E. Suleimenov, S. Ya. Frenkel, High-Swelling Polymer Hydrogels: Certain Present-Day Problems and Prospects, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 70/4 (1997) 507-516
- [35] A. I. Victorov, C. J. Radke, J. M. Prausnitz, Molecular thermodynamics for swelling of a bicontinuous gel, *Molecular Physics*, 100/14, (2002) 2277-2297
- [36] L. Bromberg, A. Yu. Grosberg, E. S. Matsuo, Y. Suzuki, T. Tanaka, Dependency of swelling on the length of subchain in poly(*N,N*-dimethylacrylamide)-based gels, *J. Chem. Phys.*, 106/7 (1997) 2906-2910
- [37] Y. Hirokawa, T. Tanaka, Volume phase transition in a nonionic gel, *J. Chem. Phys.*, 81/12 (1984) 6379-6380
- [38] S. Hirotsu, Softening of bulk modulus and negative Poisson's ratio near the volume phase transition of polymer gels, *J. Chem. Phys.*, 94/5 (1991) 3949-3957
- [39] I. C. Sanchez, C. G. Panayiotou, *Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations*, Ed.: S. Sandler, Marcel Dekker, New York, (1993) 187-286
- [40] M. Heskins, J. E. Guillet, Solution properties of poly(*N*-isopropylacrylamide), *J. Macromol. Sci. Chem.*, A2/8 (1968) 1441-1455
- [41] T. Amiya, Y. Hirokawa, Y. Hirose, Y. Li, T. Tanaka, Reentrant phase transition of *N*-isopropylacrylamide gels in mixed solvents, *J. Chem. Phys.*, 86/4 (1987) 2375-2379
- [42] F. M. Winnik, H. Ringsdorf, J. Venzmer, Methanol-water as a co-nonsolvent system for poly(*N*-isopropylacrylamide), *Macromolecules*, 23/8 (1990) 2415-2416
- [43] H. G. Schild, M. Muthukumar, D. A. Tirrell, Cononsolvency in mixed aqueous solutions of poly(*N*-isopropylacrylamide), *Macromolecules*, 24/4 (1991) 948-952
- [44] S. Hirotsu, Critical points of the volume phase transition in *N*-isopropylacrylamide gels, *J. Chem. Phys.*, 88/1 (1988) 427-431

- [45] K. Mukae, M. Sakurai, S. Sawamura, K. Makino, S. W. Kim, I. Ueda, K. Shirahama, Swelling of poly(*N*-isopropylacrylamide) gels in water-alcohol (C1-C4) mixed solvents, *J. Phys. Chem.*, 97/3 (1993) 737-741
- [46] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953
- [47] U. P. Schröder, W. Opperman, Properties of Polyelectrolyte Gels, *Physical Properties of Polymeric Gels*, J. P. Cohen Addad, Ed. John Wiley & Sons Ltd, (1996) 19-38
- [48] T. G. Park, A. S. Hoffman, Sodium chloride-induced phase transition in nonionic poly(*N*-isopropylacrylamide) gel, *Macromolecules*, 26/19 (1993) 5045-5048
- [49] D. Melekaslan, O. Okay, Reentrant Phase Transition of Strong Polyelectrolyte Poly(*N*-isopropylacrylamide) Gels in PEG Solutions, *Macromol. Chem. Phys.*, 202/2 (2001) 304-312
- [50] A. Hüther, G. Maurer, Swelling of *N*-isopropyl acrylamide hydrogels in aqueous solutions of poly(ethylene glycol), *Fluid Phase Equilibria*, 226 (2004) 321-332
- [51] S. Hirotsu, Y. Hirokawa, T. Tanaka, Volume-phase transitions of ionized *N*-isopropylacrylamide gels, *J. Chem. Phys.*, 87/2 (1987) 1392-1395
- [52] T. Caykara, Effect of maleic acid content on network structure and swelling properties of poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-maleic acid) polyelectrolyte hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 92/2 (2004) 763–769
- [53] A. R. Khare, N. A. Peppas, Swelling/Deswelling of Anionic Copolymer Gels, *Biomaterials*, 16 (1995) 559-567
- [54] M. Yoo, Y. Sung, Y. Lee, C. Cho, Effect of polyelectrolyte on the lower critical solution temperature of poly(*N*-isopropyl acrylamide) in the poly(NIPAAm-*co*-acrylic acid) hydrogel, *Polymer*, 41 (2000) 5713-5719
- [55] H. Bronsted, J. Kopecek, *Polyelectrolyte Gels*, Edit: R. Harland, R. Prid'homme, ACS Symposium Series 480 (1992) 285-304
- [56] J. Kopecek, J. Vacík, D. Lím, Permeability of membranes containing ionogenic groups, *J. Polym. Sci.*, 9/10 (1971) 2801-2815
- [57] J. Vacik, J. Kopecek, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19 (1975) 3029
- [58] L. Brannon-Peppas, N. A. Peppas, Equilibrium Swelling Behavior of pH-Sensitive Hydrogels, *Chem. Eng. Sci.*, 46 (1991) 715-722
- [59] H. Brosted, J. Kopecek, *J. Biomaterials*, 8 (1990) 180-207

- [60] J. H. Kou, G. L. Amidon, P. I. Lee, pH-Dependent Swelling and Solute Diffusion Characteristics of Poly(Hydroxyethyl Methacrylate-Co-Methacrylic Acid) Hydrogels, *Pharm. Res.*, 5 (1988) 592-597
- [61] R. A. Siegel, B. A. Firestone, pH-dependent equilibrium swelling properties of hydrophobic polyelectrolyte copolymer gels, *Macromolecules*, 21/11 (1988) 3254-3259
- [62] R. Siegel, B. Firestone, I. Johannes, J. Cornejo, *J. Polym. Prep.*, 31 (1990) 231
- [63] R. Siegel, Pulsed and Self-regulated Drug-Delivery, Kost, J. Ed., CRC Press, Boca Raton (1990) 129-157
- [64] T. Tanaka, Gels, *Scientific American*, 244 (1981) 124-138
- [65] Y. Orlov, X. Xu, G. Maurer, Equilibrium swelling of N-isopropyl acrylamide based ionic hydrogels in aqueous solutions of organic solvents: Comparison of experiment with theory, *Fluid Phase Equilibria*, 249/(1-2) (2006) 6-16
- [66] T. Ishado, Y. Iwai, Y. Hasimoto, Y. Arai, *Polym. Eng. Sci.*, 34 (1994) 507-512
- [67] G. Maurer, J. M. Prausnitz, Thermodynamics of phase equilibrium for systems containing gels, *Fluid Phase Equilibria*, 115/(1-2) (1996) 113-133
- [68] C. Großmann, G. Maurer, On the calculation of phase equilibria in aqueous two-phase systems containing ionic solutes, *Fluid Phase Equilibria*, 106/(1-2) (1995) 17-25
- [69] C. Großmann, Untersuchungen zur Verteilung von Aminosäuren und Peptiden auf wässrige Zwei-Phasen-Systeme, Dissertation, Universität Kaiserslautern (1994)
- [70] K. S. Pitzer, Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, 2nd Edition, CRC Press Boca Raton, (1991)
- [71] D. S. Abrams, J. M. Prausnitz, Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AIChE-J.*, 21/1 (1975) 116-128
- [72] G. Maurer, J. M. Prausnitz, On the derivation and extension of the uniquac equation, *Fluid Phase Equilibria*, 2/2 (1978) 91-99
- [73] T. Oishi, J. M. Prausnitz, Estimation of Solvent Activities in Polymer Solutions Using a Group-Contribution Method, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17/3 (1978) 333-339
- [74] Rasmussen D., Rasmussen P., Phase equilibria in aqueous polymer solutions, *Chem. Eng. Prog.*, 85/2 (1989) 50-56

- [75] A. Hüther, X. Xu, G. Maurer, Swelling of n-isopropyl acrylamide hydrogels in water and aqueous solutions of ethanol and acetone, *Fluid Phase Equilibria*, 219/2 (2004) 231-244
- [76] I. Prigogine, *The Molecular Theory of Solutions*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1957)
- [77] P. J. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrij, *Statistical Thermodynamics of Chain Molecule Liquids. I. An Equation of State for Normal Paraffin Hydrocarbons*, *J. Am. Chem. Soc.*, 86/17 (1964) 3507-3514
- [78] P. J. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrij, *Statistical Thermodynamics of Chain Molecule Liquids. II. Liquid Mixtures of Normal Paraffin Hydrocarbons*, *J. Am. Chem. Soc.*, 86/17 (1964) 3515-3520
- [79] H. M. James, E. Guth, Simple presentation of network theory of rubber, with a discussion of other theories, *J. Polym. Sci.*, 4/2 (1949) 153-182
- [80] A. Bondi, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Gases*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1968)
- [81] G. S. Manning, Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions I. Colligative Properties, *J. Chem. Phys.*, 51/3 (1969) 924-933
- [82] G. S. Manning, Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions. III. An Analysis Based on the Mayer Ionic Solution Theory, *J. Chem. Phys.*, 51/8 (1969) 3249-3252
- [83] G. D. Scott and D. M. Kilgour, The density of random close packing of spheres, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2 (1969) 863-866
- [84] S. Torquato, T. M. Truskett, P. G. Debenedetti, Is Random Close Packing of Spheres Well Defined?, *Phys. Rev. Lett.*, 84/ 10 (2000) 2064-2067
- [85] J. Hasa, M. Ilavský, K. Dusek, Deformational, swelling, and potentiometric behavior of ionized poly(methacrylic acid) gels. I. Theory, *J. Polym. Sci.*, 13/2 (1975) 253-262
- [86] R. A. Robinson, R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, 2nd Edition, Butterworths (1959)
- [87] N. Fedicheva, L. Ninni Schäfer, G. Maurer, *J. Chem. Eng. Data* (eingereicht)
- [88] S. Lammertz, *Thermodynamische Eigenschaften wässriger Polyelektrolytlösungen*, Dissertation, Universität Kaiserslautern (2004)
- [89] Á. Pérez-Salado Kamps, Model for the Gibbs Excess Energy of Mixed-Solvent (Chemical-Reacting and Gas-Containing) Electrolyte Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44/1 (2005) 201-225

- [90] A. N. Campbell, E. M. Kartzmark, J. M. T. M. Gieskes, Vapor-Liquid Equilibria, Densities, and Refractivities in the System Acetic Acid - Chloroform - Water at 25 °C, *Can. J. Chem.*, 41/2 (1963) 407-429
- [91] R. Büttner, G. Maurer, Dimerisierung einiger organischer Säuren in der Gasphase, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 87/10 (1983) 877-882
- [92] J. A. V. Butler, D. W. Thomson, W. H. Maclellan, The free energy of the normal aliphatic alcohols in aqueous solution. Part I. The partial vapour pressures of aqueous solutions of methyl, *n*-propyl, and *n*-butyl alcohols. Part II. The solubilities of some normal aliphatic alcohols in water. Part III. The theory of binary solutions, and its application to aqueous-alcoholic solutions, *J. Chem. Soc. (London)* (1933) 674-686
- [93] J. M. Sørensen, W. Arlt, Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, Dechema Chemistry Data Series, Vol. V, Part 1, Dechema, Frankfurt, Germany (1979)
- [94] D. J. Hall, C. J. Mash, R.C. Pemberton, *NLP Report Chem.*, 95 (1979)
- [95] H. J. E. Dobson, The partial pressure of aqueous ethyl alcohol, *J. Chem. Soc., Trans.*, 127 (1925) 2866-2873
- [96] H.-P. Kany, Thermodynamische Eigenschaften wässriger Polymerlösungen, Dissertation, Universität Kaiserslautern (1998)
- [97] W. G. Beare, G. A. McVicar, J. B. Ferguson, The Determination of Vapor and Liquid Compositions in Binary Systems, *J. Phys. Chem.*, 34/6 (1930) 1310-1318
- [98] A. E. Taylor, Vapor-pressure Relations in Mixtures of Two Liquids, I., *J. Phys. Chem.*, 4/4 (1900) 290-305
- [99] B. Eck, Thermodynamisch konsistente Beschreibung des Feststoff-Flüssigkeits-Phasengleichgewichts zweier technisch bedeutender Stoffsysteme mit Komplexbildung, Dissertation, Universität Kaiserslautern (2000)
- [100] J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt, Vapour-Liquid Equilibrium Data Collection, Vol. I. Part 1 a, Dechema, Frankfurt, Germany (1981)
- [101] A. R. Khoklov, Swelling and collapse of polymer networks, *Polymer*, 21 (1980) 376-380

A Ergänzungen zu den Ergebnissen der Modellierung

A.1 Free-Volume-Beitrag

Die Ableitung eines Free-Volume-Beitrags zum chemischen Potential basiert auf der kanonischen Zustandssumme Q für Mischungen.

$$Q(T, V, N) = \frac{1}{\prod_i N_i!} \prod_i \frac{V^{N_i}}{\Lambda_i^{3N_i}} [q_{\text{rep.}}]^N [q_{\text{attr.}}]^N [q_{r,v}]^N Q_C \quad (\text{A.1.1})$$

mit: N_i : Teilchenzahl der Komponente i

N : Gesamtteilchenzahl

$$N = \sum_i N_i \quad (\text{A.1.2})$$

V : Gesamtvolumen

Λ_i : de Broglie Wellenlänge der Komponente i

$q_{\text{rep.}}$: Zustandssumme des Einzelteilchens aufgrund von abstoßenden Wechselwirkungen

$q_{\text{attr.}}$: Zustandssumme des Einzelteilchens aufgrund von anziehenden Wechselwirkungen

$q_{r,v}$: Zustandssumme des Einzelteilchens aufgrund von Rotations- und Vibrationsfreiheitsgraden

Q_C : Kombinatorischer Beitrag

Nach einem Vorschlag von van der Waals lässt sich q_{rep} mit Hilfe des freien Volumens V_f ausdrücken:

$$q_{\text{rep}} = \frac{V_f}{V} \quad (\text{A.1.3})$$

Der Beitrag aus den Rotations- und Vibrationsfreiheitsgraden ist sowohl von der Temperatur als auch von der Dichte der Flüssigkeit abhängig. Nach Prigogine [76] kann dieser Beitrag in einen externen Anteil (dichteabhängig) und einen internen Anteil (temperaturabhängig) aufgespalten werden:

$$q_{r,v}(V, T) = q_{\text{ext.}}(V) q_{\text{int.}}(T) \quad (\text{A.1.4})$$

Der externe Anteil, der die Abweichungen vom idealen Verhalten beinhaltet, kann äquivalent als Translationsfreiheitsgrad ausgedrückt werden. Die Polymere werden dazu in einzelne

Segmente v eingeteilt und ein Parameter c (pro Segment) wird so bestimmt, dass die effektiven externen Freiheitsgrade $3vc$ sind².

$$\frac{V_f}{V} q_{\text{ext.}} = \left(\frac{V_f}{V} \right)^{vc} \quad (\text{A.1.5})$$

Indirekt ist vc von der Molekülgröße und von der Flexibilität der Moleküle abhängig. Große Moleküle haben mehr externe Freiheitsgrade als kleine Moleküle und bei steifen Molekülen ist das Produkt vc kleiner als bei weicheren Molekülen.

Setzt man die Gln. (A.1.3, A.1.4 und A.1.5) in Gl. (A.1.1) ein, so führt dies zu dem folgenden Ergebnis:

$$Q(T, V, N) = \frac{1}{\prod_i N_i!} \underbrace{\prod_i \frac{V^{N_i}}{\Lambda_i^{3N_i}} [q_{\text{int.}}]^N}_{q_{\text{id. Gas}}^N} \underbrace{\left(\frac{V_f}{V} \right)^{vcN}}_{q_{\text{FV}}^N} \cdot \dots \quad (\text{A.1.6})$$

Die Anteile $(q_{\text{attr.}}^N)$ und Q_C werden im Folgenden nicht mehr berücksichtigt, da nur der Free-Volume-Beitrag des chemischen Potentials von Interesse ist. In Gl. (A.1.6) ist $(q_{\text{id. Gas}}^N)$ der Anteil, den ein ideales Gas liefert, wenn Translations- und Rotationsfreiheitsgrade berücksichtigt werden, (q_{FV}^N) ist der Beitrag aus den Free-Volume-Effekten.

Das chemische Potential μ_i kann durch eine partielle Ableitung von $\ln Q$ nach der Teilchenzahl von i (Gl. (3.66)) bestimmt werden. Da die Zustandssumme Q eine Funktion der Temperatur T , des Volumens V und der Teilchenzahl N ist, ist das chemische Potential ebenfalls von diesen Größen abhängig. Soll der Free-Volume-Anteil des chemischen Potentials zur Modifikation von G^E -Modellen benutzt werden, darf dieses nur eine Funktion von der Temperatur T , dem Druck p und den Molzahlen n_j sein. Da in flüssigen Mischungen häufig das Exzessvolumen beim Vermischen vernachlässigbar ist, ergibt sich das Gesamtvolumen des Systems aus den Molzahlen n_i und den molaren Volumina v_i (die Molzahlen n_i werden mit Hilfe der Avogadrozahl N_A umgerechnet, $n_i = \frac{N_i}{N_A}$) der reinen

Komponenten:

² Jeder Translationsfreiheitsgrad trägt zur Zustandssumme mit 1/3 bei ($q_{\text{trans}} = q_x q_y q_z$), daher ergibt sich für die effektiven Freiheitsgrade eine Gewichtung von $3vc/3 = vc$.

$$V = \sum_i n_i v_i \quad (\text{A.1.7})$$

Mit dieser Annahme ist die Zustandssumme Q eine Funktion der Temperatur T und der Teilchenzahlen N_i .

Für eine konsistente thermodynamische Ableitung muss das Volumen in der Zustandssumme ersetzt werden (siehe dazu auch Großmann [69]).

Einen Ansatz zu Bestimmung des freien Volumens haben Flory, Orwoll und Vrij [77,78] präsentiert:

$$\frac{V_f}{V} = \frac{\sigma}{\tilde{v}} (\tilde{v}^{1/3} - 1)^3 \quad (\text{A.1.8})$$

mit: \tilde{v} : reduziertes Volumen

$$\tilde{v} = \frac{v}{v^*} \quad (\text{A.1.9})$$

v : Volumen pro Segment

v^* : Hartkugelvolumen pro Segment

σ : geometrischer Faktor

Die Parameter \tilde{v} , v , c und σ werden in der ursprünglichen Ableitung als Mittelwerte betrachtet, wodurch die folgenden Definitionen sinnvoll erscheinen:

$$\tilde{v} = \frac{\sum_i x_i v_i}{\sum_j x_j v_j v_j^*} \quad (\text{A.1.10})$$

$$v = \sum_i x_i v_i \quad (\text{A.1.11})$$

$$c = \frac{\sum_i x_i v_i c_i}{v} \quad (\text{A.1.12})$$

$$\sigma = \frac{\sum_i x_i v_i \sigma_i}{v} \quad (\text{A.1.13})$$

Mit diesen Definitionen und den Gleichungen (A.1.7) und (A.1.8) kann der Free-Volume-Beitrag zum Aktivitätskoeffizienten als Funktion von T und n_j bestimmt werden:

$$\ln \gamma_i^{\text{FV}} = v_i c_i \left[\ln \left(\frac{\sigma_i}{\sigma} \frac{\tilde{v}}{\tilde{v}_i} \right) + 3 \ln \left(\frac{\tilde{v}_i^{1/3} - 1}{\tilde{v}^{1/3} - 1} \right) \right] -$$

$$-vc \frac{v_i}{\sum_j x_j v_j} \left(1 - \frac{\tilde{v}}{\tilde{v}_i}\right) \frac{1}{\tilde{v}^{1/3} - 1} - v_i c \left(\frac{\sigma_i}{\sigma} - 1\right) \quad (\text{A.1.14})$$

mit: $\tilde{v}_i = \frac{v_i}{v_i v_i^*}$ (A.1.15)

v_i : spezifisches Volumen der Komponente i

Das Hartkugelvolumen v_i^* einer Komponente i kann mit folgender Gleichung korreliert werden:

$$v_i^* = 15,17 \text{ cm}^3/\text{mol } b_i r_i \quad (\text{A.1.16})$$

mit: r_i : relativer Volumenanteil der Komponente i, der mit der Methode von Bondi [80] oder aus den UNIFAC (Gmehling et al. [100]) Tabellen ermittelt werden kann.

b_i : Proportionalitätsfaktor, wird für jede Komponente i an Messwerte angepasst.

Neben dem Proportionalitätsfaktor b_i sind auch die effektiven Freiheitsgrade einer Komponente i (bzw. die Parameter c_i) und der geometrische Faktor σ_i nicht bekannt und müssen aus experimentellen Ergebnissen ermittelt werden.

A.2 Ermittlung von Reinstoffparametern der Gelmatrix

Zur Modellierung des Quellverhaltens des Gels müssen die Molzahl n_{Poly} , sowie die Molmasse M_{Poly} und die Anzahl der Monomere v_{Poly} in der Polymerkette zwischen zwei Vernetzungspunkten bekannt sein. Diese Größen werden aus den Herstellbedingungen und der Trockenmasse des Hydrogels $m_{\text{GEL}}^{\text{tr}}$ abgeschätzt. Geht man davon aus, dass im Gel alle polymerisierbaren Substanzen (Vernetzer und Monomere) in ein ideales tetrafunktionales Netzwerk eingebaut werden, so erhält man:

$$v_{\text{Poly}} = \frac{1 - y_{\text{Ver}}}{2 y_{\text{Ver}}} \quad (\text{A.2.1})$$

$$M_{\text{Poly}} = \frac{M_{\text{Mono}}}{2} \frac{1 - y_{\text{Ver}}}{2 y_{\text{Ver}}} \quad (\text{A.2.2})$$

$$n_{\text{Poly}} = \frac{2 m_{\text{GEL}}^{\text{tr}} y_{\text{Ver}}}{(1 - y_{\text{Ver}}) M_{\text{Mono}} + y_{\text{Ver}} M_{\text{Ver}}} \quad (\text{A.2.3})$$

mit: M_{Mono} : Molmasse des Monomers

Zur Bestimmung des Volumens des Gels im ungespannten Zustand (Volumen direkt nach Polymerisation [101]) und des Volumens des gequollenen Gels V werden beide Volumina näherungsweise aus den molaren Volumina v_j der reinen Komponenten j ohne Berücksichtigung von Exzessvolumina berechnet:

$$V_0 = n_{\text{Ver}} v_{\text{Ver}} + n_{\text{Poly}} v_{\text{Poly}} + n_{\text{W}}^0 v_{\text{W}} \quad (\text{A.2.4})$$

$$V = n_{\text{Ver}} v_{\text{Ver}} + n_{\text{Poly}} v_{\text{Poly}} + \sum_i n_i v_i \quad (\text{A.2.5})$$

mit i : alle weitere Komponenten in der Gelphase.

Die Molzahl des Vernetzers n_{Ver} , die Molzahl der Polymerketten n_{Poly} und die zur Herstellung der Hydrogele verwendete Wassermasse n_{W}^0 wurden aus den Herstellbedingungen und der Trockenmasse des Gels $m_{\text{GEL}}^{\text{tr}}$ berechnet.

$$V_0 = m_{\text{GEL}}^{\text{tr}} \left[\frac{y_{\text{Ver}} (v_{\text{Ver}} + 2 v_{\text{poly}})}{M_{\text{Mono}} (1 - y_{\text{Ver}}) + M_{\text{Ver}} y_{\text{Ver}}} + \frac{v_{\text{w}}}{M_{\text{w}}} \left(\frac{1 - \xi_{\text{GM}}}{\xi_{\text{GM}}} \right) \right] \quad (\text{A.2.6})$$

$$V = m_{\text{GEL}}^{\text{tr}} \left[\frac{y_{\text{Ver}} (v_{\text{Ver}} + 2 v_{\text{poly}})}{M_{\text{Mono}} (1 - y_{\text{Ver}}) + M_{\text{Ver}} y_{\text{Ver}}} \right] + \sum_i n_i v_i \quad (\text{A.2.7})$$

Das molare Volumen der Polymerkette zwischen zwei Vernetzungspunkten wird aus dem molaren Volumen des Monomers bestimmt.

$$v_{\text{Poly}} = v_{\text{Mono}} v_{\text{Poly}} \quad (\text{A.2.8})$$

A.3 Reinstoffdaten aller verwendeten Komponenten

In der Tabelle A.3.1 sind die zur Berechnung von Quellungsgleichgewichten verwendeten Reinstoffdaten, Größen- und Formparameter zusammengestellt.

Tabelle A.3.1 Reinstoffdaten, Größen- und Formparameter

Segment i	q_i	r_i	M_i	v_i
IPAAm	3,73	4,67	113,16	101,38
MBA	4,15	5,53	154,16	83,81
Wasser	1,40	0,92	18,01	18,06
Ethanol	1,97	2,11	46,06	58,68
Aceton	2,34	2,59	58,07	74,02
(HAC) ₂	4,14	4,40	120,10	115,08
1-Butanol	3,05	3,45	74,00	91,97
MIBK	3,95	4,60	100,15	125,82
Na ⁺	1,40	1,40	22,99	18,06
Cl ⁻	1,40	1,40	35,45	18,06
HPO ₄ ²⁻	1,40	1,40	95,97	18,06
MA ⁻	2,30	1,40	85,00	83,81
NaMA	3,70	3,17	108,00	101,87
VP	3,12	4,21	111,14	91,10

Die Oberflächenparameter q_{Poly} und die Volumenparameter r_{Poly} der Polymerkette werden aus den Monomersegmenten (q_{Mono} , r_{Mono}) bestimmt:

$$q_{\text{Poly}} = q_{\text{Mono}} v_{\text{Poly}} \quad (\text{A.3.1})$$

$$r_{\text{Poly}} = r_{\text{Mono}} v_{\text{Poly}} \quad (\text{A.3.2})$$

A.4 VERS-Modell und erweitertes Netzwerkmodell

In den Tabellen A.4.1, A.4.2, A.4.3 sind die Parametersätze zur Beschreibung des Quellverhaltens von (IPAAm/NaMA)Gelen und von (VP/NaMA)Gelen in salzhaltigen Lösungen für das VERS-Modell und das erweiterte Netzwerkmodell zusammengestellt.

Tabelle A.4.1 Wechselwirkungsparameter des VERS-Modells

$A^0_{\text{IPAAm,IPAAm}}$	-0,001598	[2]
$A^1_{\text{IPAAm,IPAAm}}$	0,003962	[2]
$A^0_{\text{IPAAm,Na}^+}$	0,082820	[2]
$A^0_{\text{Na}^+,\text{Cl}^-}$	0,076500	[70]
$A^1_{\text{Na}^+,\text{Cl}^-}$	0,266400	[70]
$B_{\text{Na}^+,\text{Na}^+,\text{Cl}^-}$	0,000433	[70]
$A^0_{\text{IPAAm,HPO}_4^{2-}}$	0,011660	
$A^0_{\text{Na}^+,\text{HPO}_4^{2-}}$	0,086611	
$A^1_{\text{Na}^+,\text{HPO}_4^{2-}}$	0,800000	
$B_{\text{Na}^+,\text{Na}^+,\text{HPO}_4^{2-}}$	-0,015550	
$A_{\text{VP,VP}}$	0,004833	[87]
$A^0_{\text{VP,VP}}$	0,004965	
$A^1_{\text{VP,VP}}$	-0,000132	
$A^0_{\text{VP,Na}^+}$	0,021285	
$A^0_{\text{VP,NaMA}}$	-0,033226	
$A^0_{\text{VP,HPO}_4^{2-}}$	0,064728	

Tabelle A.4.2 Parameter des erweiterten Netzwerkmodells für (IPAAm/NaMA)Gele

ξ_{GM}	y_{Ver}	y_{Ko}	f_1	k_i
0,08	0,010	0,00	1,042435	0,0
0,08	0,010	0,02	1,042435	12,6
0,08	0,015	0,00	1,145809	0,0
0,08	0,015	0,01	1,145809	31,9
0,08	0,015	0,02	1,145809	24,3
0,08	0,015	0,03	1,145809	14,3
0,08	0,020	0,00	1,353390	0,0
0,08	0,020	0,02	1,353390	27,4
0,10	0,015	0,00	1,401146	0,0
0,10	0,015	0,02	1,401146	29,3

Tabelle A.4.3 Parameter des erweiterten Netzwerkmodells für (VP/NaMA)Gele

ξ_{GM}	y_{Ver}	y_{Ko}	$y_{Ko\ theorie}$	f_1
0,501	0,010	0,00	0,00	0,374926
0,501	0,010	0,02	0,02	0,374926
0,501	0,015	0,00	0,00	0,500460
0,501	0,015	0,01	0,01	0,500460
0,501	0,015	0,02	0,02	0,500460
0,501	0,015	0,04	0,03	0,500460
0,501	0,020	0,00	0,00	0,709610
0,400	0,015	0,00	0,00	0,442575
0,400	0,015	0,02	0,02	0,442575

Dissoziationskonstante von NaMA $K_{diss} = 0,00222$

A.5 UNIQUAC-FV Modell und erweitertes Netzwerkmodell

In den Tabellen A.5.1, A.5.2 und A.5.3 sind die Parametersätze zur Beschreibung des Quellverhaltens von (IPAAm/NaMA)Gelen in wässrig/organischen Lösungen für das UNIQUAC-FV Modell und das erweiterte Netzwerkmodell zusammengestellt.

Tabelle A.5.1 Wechselwirkungsparameter τ_{ij} und τ_{ji} des UNIQUAC-FV Modells

j/i	Wasser	Ethanol	Aceton	(HAC) ₂	IPAAm	HMA	Butanol	MIBK
Wasser	1,000	0,087	0,108	0,484	0,138	1,000	0,376	0,053
Ethanol	0,955	1,000			1,160			
Aceton	0,875		1,000		0,958			
(HAC) ₂	1,083			1,000	0,751	0,280		
IPAAm	1,520	0,611	0,888	1,493	1,000	1,000	0,744	0,446
HMA	1,000			0,521	1,000	1,000		
Butanol	0,989				1,057		1,000	
MIBK	0,181				1,307			1,000

Tabelle A.5.2 Parameter des Free-Volume-Beitrags

Komponente i	b_i	c_i	σ_i
IPAAm	0,98	1,80	1
MBA	0,98	1,80	1
Wasser	1,12	0,50	1
Ethanol	1,28	0,80	1
Aceton	1,38	0,80	1
(HAC) ₂	1,30	1,30	1
Butanol	1,54	1,02	1
MIBK	1,21	1,75	1

Tabelle A.5.3 Parameter des erweiterten Netzwerkmodells für (IPAAm/NaMA)Gele

y_{Ver} (mol/mol)	ξ_{GM} (g/g)	y_{Ko} (mol/mol)	f_0	k_0	f_1
0,015	0,08	0,00	1,00	0,08	1,2245
0,015	0,08	0,01	0,85	0,08	1,2245
0,015	0,08	0,02	0,79	0,08	1,2245
0,015	0,08	0,03	0,90	0,08	1,2245
0,010	0,08	0,0165	0,88	0,08	0,9800
0,020	0,08	0,02	0,90	0,08	1,2674
0,015	0,10	0,02	0,83	0,08	1,4694
0,01	0,08	0,02	1,0	0,08	0,980

Tabelle A.5.4 Dissoziationskonstanten von NaMA in reinen Lösungsmitteln (bei Verwendung des UNIQUAC-FV Modells)

Lösungsmittel	$\ln K_{diss,LM}^{(m)}$
Wasser	- 3,602
Ethanol	- 7,500
Aceton	- 7,731
Butanol	- 7,731
MIBK	- 7,731

A.6 UNIQUAC Modell und Netzwerkmodell

In der Tabelle A.6.1 sind die Parametersätze zur Beschreibung des Quellverhaltens von nichtionischen VP-Gelen in wässrigen Ethanollösungen für das UNIQUAC Modell und das Netzwerkmodell zusammengestellt.

Tabelle A.6.1

UNIQUAC (mit kombinatorischem Beitrag)	
$\tau_{W,Eth}$	0,533
$\tau_{Eth,W}$	1,179
$\tau_{W,VP}$	0,956
$\tau_{VP,W}$	2,051
$\tau_{Eth,VP}$	1,940
$\tau_{VP,Eth}$	0,003
Netzwerkmodell: $\xi_{GM} = 0,5 \text{ g/g}$ $y_{Ver} = 0,015 \text{ mol/mol}$ $f_1 = 0,564$	

In den Tabellen A.6.2 und A.6.3 sind die Parametersätze zur Beschreibung des Quellverhaltens von (VP/NaMA)Gelen in wässrig/organischen Lösungen für das UNIQUAC Modell (ohne kombinatorischen Beitrag) und das Netzwerkmodell zusammengestellt.

Tabelle A.6.2 Wechselwirkungsparameter des UNIQUAC Modells

UNIQUAC (ohne kombinatorischen Beitrag)	
$\tau_{W,Eth}$	0,502
$\tau_{Eth,W}$	0,843
$\tau_{W,VP}$	3,070
$\tau_{VP,W}$	0,381
$\tau_{Eth,VP}$	2,671
$\tau_{VP,Eth}$	0,306
$\tau_{W,Acet}$	0,886
$\tau_{Acet,W}$	0,321
$\tau_{Acet,VP}$	1,811
$\tau_{VP,Acet}$	0,284
$\tau_{W,(HAC)2}$	0,643
$\tau_{(HAC)2,W}$	1,758
$\tau_{(HAC)2,VP}$	2,040
$\tau_{VP,(HAC)2}$	0,626
$\tau_{HMA,VP}$	1,698
$\tau_{VP,HMA}$	6,316

Tabelle A.6.3 Parameter des erweiterten Netzwerkmodells für (VP/NaMA)Gele

ξ_{GM}	y_{Ver}	y_{Ko}	y_{Ko}^{theor}	f_i
0,501	0,010	0,00	0,00	0,37547
0,501	0,010	0,02	0,01	0,37547
0,001	0,015	0,00	0,00	0,53485
0,501	0,015	0,01	0,01	0,53485
0,501	0,015	0,02	0,02	0,53485
0,501	0,015	0,04	0,03	0,53485
0,501	0,020	0,00	0,00	0,66347
0,501	0,020	0,02	0,02	0,66347
0,400	0,015	0,00	0,00	0,45157
0,400	0,015	0,02	0,02	0,45157

Tabelle A.6.4 Dissoziationskonstanten von NaMA in reinen Lösungsmitteln (bei Verwendung des UNIQUAC-Modells ohne kombinatorischen Beitrag)

Lösungsmittel	$\ln K_{\text{diss,LM}}^{(m)}$
Wasser	- 6,40
Ethanol	- 9,50
Aceton	- 9,51

Mit Gl. (A.6.1) ergeben sich die mittleren relativen Abweichungen im Gesamtdruck:

$$|P| = \frac{1}{N} \sum \left| \frac{P_{\text{theor}} - P_{\text{exp}}}{P_{\text{exp}}} \right| 100\% = 1,18\% \quad (\text{A.6.1})$$

Die mittleren relativen Abweichungen in der Konzentration von Komponente i der Gasphase wurde in analoger Weise berechnet:

$$|y| = \frac{1}{N} \sum \left| \frac{y_{\text{theor}} - y_{\text{exp}}}{y_{\text{exp}}} \right| 100\% = 3,94\% \quad (\text{A.6.2})$$

Lebenslauf

Geburtsdatum: 13.05.1980
Geburtsort: Pyatigorsk, Russland
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: russisch

Schulbildung

09/1987 - 06/1997 Englischsprachiges Gymnasium, Pyatigorsk, Russland
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Studium

09/1997 - 06/2002 Studium an der Staatlichen Universität Sankt Petersburg,
Russland
Studiengang: Chemie
Vertiefungsrichtung: Physikalische Chemie
Abschluss: Dipl.-Chem.

Berufliche Tätigkeit

09/2002 - 01/2007 Doktorand am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik
Prof. Dr.-Ing. G. Maurer
Technische Universität Kaiserslautern

seit 02/2007 Mitarbeiter der BASF AG, Ludwigshafen

