

Technische Universität Hamburg

Institut für thermische Verfahrenstechnik

Masterarbeit

Thermodynamische Modellierung des Quellverhaltens von stimuli-responsiven Gelen in Mehrkomponentensystemen mit PC-SAFT

von

Kathrin Marina Eckert

Matrikelnummer: 21595906

1. Prüfer: Prof. Dr.-Ing. Irina Smirnova
2. Prüfer: Jun.-Prof. Dr. Pavel Gurikov
Betreuer: M.Sc. Xihua Hu, Dr.-Ing. Simon Müller

Januar 2020–April 2021

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Kathrin Marina Eckert, geboren am 13.11.1996 in Hamburg, dass diese Masterarbeit zur Vorlage beim Prüfungsamt der Technischen Universität Hamburg von mir in selbständiger Arbeit, unter Verwendung der angegebenen Quellen angefertigt wurde.

Hamburg, den 06.04.2021

Unterschrift

Einverständniserklärung

Ich gestatte der Technischen Universität Hamburg die Masterarbeit unter dem Gesichtspunkt des Urheberrechts für Zwecke in Forschung und Lehre nichtausschließlich und kostenfrei zu nutzen und zu vervielfältigen. Die Gestattung schließt die Weitergabe der Arbeit oder hiervon gefertigter Kopie zu wissenschaftlichen Zwecken an interessierte Dritte, die nicht der TUHH angehören müssen, ein.

Im Falle einer eigenen Verwertung der Masterarbeit werde ich mich zuvor mit der TUHH in Verbindung setzen, damit diese die Arbeit zur Wahrung eventueller eigener Rechte und der Rechte ihrer sonst beteiligten Angehörigen (z.B. (Mit-) Erfindungsanteile des Betreuers oder anderer schutzrechtsfähiger Ergebnisse, die nicht oder nicht allein von mir stammen; Vermeidung der Weitergabe unrichtiger Ergebnisse unter Namensnennung der TUHH) prüfen kann.

Ich bin bereit, eigene patent- oder sonstige schutzrechtsfähige Erkenntnisse der TUHH auf Wunsch gegen Zahlung einer angemessenen Vergütung zu übertragen bzw. an mir erteilten Schutzrechten gegen Zahlung einer angemessenen Lizenzgebühr ausschließliche oder nichtausschließliche Nutzungsrechte einzuräumen.

Hamburg, den 06.04.2021

Unterschrift

Abstract

Despite being versatile materials of major interest, stimuli-responsive gels have few actual application examples, due to missing insights in the thermodynamics of the response behaviour. For this reason, various experimental and theoretical investigations of the swelling behavior of poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) gels in different solvents were carried out during this work to improve the understanding of the polymer solvent interactions.

Within the experimental investigations, swelling behavior of PNIPAAm was measured in binary gel-solvent systems. Positive swelling behavior of PNIPAAm in the solvents water, butanol and acetic acid was shown. In contrast only low degrees of swelling were determined in the hydrophobic solvents hexane and butyl acetate. The reason was found in the different occurring interactions between gel and solvent. While hydrophilic solvents can form strong hydrophilic interactions with the amide groups of the gel, the weak hydrophobic interactions predominate in hydrophobic solvents. These experiments were supplemented by theoretical studies using the equation of state PC-SAFT, which was implemented and validated in Python during this work. Within these studies, a predictive utilization of the model could only be obtained for the solvents acetic acid and butanol. The swelling degree of PNIPAAm in the hydrophilic solvents generally showed very good agreement to the experimental data by adapting the binary interaction parameter. In contrast, modeling of the poor swelling behavior in the hydrophobic solvents results in greater deviations. The final application of the model to multi-component systems showed a general applicability but also the complexity of modelling polymer systems. During these investigations, the negative response behaviour of the gel with increasing hexane content of experimental data can be obtained in the simulation. Contrary to that, the model showed a trend opposite to the experimental data for increasing butyl acetate content.

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
d	Å	Temperaturabhängiger Segmentdurchmesser
f	Pa	Fugazität
F	J	Helmholtz-Energie
g	-	Radiale Verteilungsfunktion (radial distribution function)
k_B	J/K	Boltzmann-Konstante
k_{ij}	-	Binärer Interaktionsparameter
K	-	Verteilungskoeffizient
M_{gew}	g	Masse
m	-	Segmentanzahl
\bar{m}	-	Mittlere Segmentanzahl in einem System
M	-	Anzahl der Assoziationsseiten
M	-	Molare Masse
N_{μ}	-	Anzahl polarisierbarer Gruppen
N_{Kette}	mol	Molzahl der Polymerketten
N_{Av}	mol ⁻¹	Avogadro-Konstante
N	-	Kettenlänge
P	Pa	Druck
q	g/g	Quellgrad
r	Å	Radiale Entfernung zwischen harten Kugeln
R	$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	Ideale Gaskonstante

T	K	Temperatur
u	J	Potentialfunktion
V	\AA^3	Volumen
x	mol/mol	Molanteil
X	-	Anteil ungebundener Assoziationsseiten
y	mol/mol	Vernetzungsgrad
z	-	Feedzusammensetzung
Z	-	Kompressibilitätsfaktor

Griechisches Symbol	Einheit	Bedeutung
α	-	Quellparameter
β	mol/mol	Anteil der Dampfphase (<i>vapor fraction</i>)
Δ	\AA^3	Assoziationsstärke
ϵ	J	Tiefe des Paarpotentials (Potentialmulde)
ϵ^{AB}	J	Assoziationsenergie
η	-	Reduzierte Dichte (<i>packing fraction</i>)
κ	-	Assoziationsvolumen
λ	-	Potentialmulde
μ	J	Chemisches Potential
μ_d	D	Dipolmoment
ρ	$\frac{1}{\text{\AA}^3}$	Teilchendichte
σ	\AA	Spezifischer Moleküldurchmesser
φ	-	Fugazitätskoeffizient
Φ	-	Netzwerkfunktionalität

Indizes	Bedeutung
0	Referenzzustand
i	Komponente
c	<i>critical</i> (kritisch)
L	<i>liquid</i>
V	<i>vapour</i>

Exponenten	Bedeutung
0	Referenzzustand
A (B)	Assoziationsseite Typ A/B
<i>association</i>	Assoziation
<i>chain formation</i>	Kettenbildung
<i>dispersion</i>	Dispersion
<i>elastisch</i>	Elastischer Anteil
<i>hard spheres</i>	Harte Kugeln
<i>hard chains</i>	Harte Ketten
<i>i</i>	Komponente
Gel	Gelphase
<i>max</i>	maximal
<i>monomer</i>	Monomer
<i>Sol</i>	Lösungsmittelphase
<i>polymer</i>	Polymer

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
2CLJ	<i>Two-center Lennard-Jones</i> (Zwei-Zentren-Lennard-Jones Fluid)
APS	Ammoniumpersulfat
CBA	N,N'-cystamin-bis-acrylamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DoS	<i>Degree of swelling</i> (Quellgrad)
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
KPS	Kaliumpersulfat
LCST	<i>Lower critical solution temperature</i> (Untere kritische Lösungstemperatur)
LLE	<i>Liquid-liquid equilibrium</i> (Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewicht)
MBA	N,N'-methylen-bis-acrylamid
NIPAAm	N-isopropylacrylamid
PC-SAFT	<i>Perturbed Chain – Statistical Associating Fluid Theory</i>
PNIPAAm	Poly(N-isopropylacrylamid)
PVCL	Polyvinylcaprolactam
SAFT	<i>Statistical Association Fluid Theory</i>
UCST	<i>Upper critical solution temperature</i> (Obere kritische Lösungstemperatur)

UNIQUAC	<i>Universal Quasi Chemical Theory</i>
VLE	<i>Vapour-liquid equilibrium</i> (Dampf-Flüssig-Phasengleichgewicht)
VPTT	<i>Volume Phase Transition Temperature</i> (Phasenübergangstemperatur)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Ziel der Arbeit	1
1.1	Einleitung.....	1
1.2	Ziel der Arbeit.....	2
2	Grundlagen und Stand der Technik.....	3
2.1	Theoretischer Hintergrund von Gelen	3
2.2	Modellierung des thermodynamischen Gleichgewichts	15
2.3	Zustandsgleichung PC-SAFT	17
2.4	Thermodynamisches Gleichgewicht von Gelen	26
2.4.1	Affine-Netzwerktheorie	28
2.4.2	Phantom-Netzwerktheorie	30
2.5	Stand der Technik.....	32
3	Material und Methoden	40
3.1	Experimentelle Untersuchungen	40
3.1.1	Gelsynthese	40
3.1.2	Binäre Phasengleichgewichte.....	42
3.2	Theoretische Untersuchungen.....	45
3.2.1	Modellierung von polymerfreien Systemen	45
3.2.2	Modellierung von polymerhaltigen Systemen.....	53
3.3	Fehlerrechnung.....	56
3.3.1	Experimentelle Untersuchungen	56

3.3.2	Theoretische Untersuchungen	57
4	Ergebnisse und Diskussion	58
4.1	Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen.....	58
4.2	Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen	64
4.2.1	Modellierung der Reinstoffe	64
4.2.2	Modellierung binärer Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte.....	73
4.2.3	Modellierung von Gelen in reinen Lösungsmitteln.....	88
4.2.4	Modellierung von Gelen in Mehrkomponentensystemen.....	101
5	Zusammenfassung	115
6	Ausblick	119
7	Literaturverzeichnis	123
8	Appendix	132

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Struktur von Gelen, entsprechend [7]	4
Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des thermodynamischen Verhaltens (Volumen, Steifigkeit) eines Hydrogels beim Phasenübergang in Abhängigkeit eines externen Reizes (Temperatur T , Konzentration c , pH-Wert), entsprechend [9]	7
Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Anordnung der funktionellen Gruppen des PNIPAAm-Gels bei verschiedenen Temperaturen, entsprechend [15]	9
Abbildung 2.4: Strukturformel eines Vernetzungspunktes von PNIPAAm mit MBA [18].....	11
Abbildung 2.5: Quellgrad von PNIPAAm in Mischungen aus Wasser und Methanol [3].....	12
Abbildung 2.6: Square-well-Potential mit Störanteil, entsprechend: [36]	19
Abbildung 2.7: Square-well Potential nach Chen und Kreglewski, entsprechend: [37].....	20
Abbildung 2.8: Erweiterung des PC-SAFT-Modells durch Assoziation	25
Abbildung 2.9: Übersicht möglicher Netzwerkfehler. A: Verwicklung, B: Schlaufe, C: Unterschiedliche Kettenlängen, D: freies Ende, E: unvollständig besetzter Verknüpfungspunkt [3]	28
Abbildung 2.10: Verformung entsprechend der Affine-Netzwerktheorie, [51]29	
Abbildung 2.11: Vergleich der Affinen-Netzwerktheorie und der Phantom-Netzwerktheorie [51]	30
Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des Druckverlaufs der erweiterten Affine-Netzwerktheorie (durchgezogene Linie) und der erweiterten Phantom-Netzwerktheorie (gestrichelte Linie) [18] 34	

Abbildung 3.1: Gelierung in aufgeschnittenen Spritzen (A), hergestelltes Gel (B)	42
Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Lösungsmittelaustausches.....	44
Abbildung 3.3: Algorithmus zur Berechnung eines isothermen VLEs.....	52
Abbildung 3.4: Modellierung des Quellgrades q in einem binären System	55
Abbildung 4.1: Experimentell bestimmtes Quellverhalten von PNIPAAm in Wasser bei verschiedenen Vernetzungsgraden.....	59
Abbildung 4.2: Experimentell bestimmtes Quellverhalten von PNIPAAm in Essigsäure (links) und Butanol (rechts) bei verschiedenen Vernetzungsgraden	60
Abbildung 4.3: Quellgrad von PNIPAAm in Hexan bei verschiedenen Vernetzungsgraden und Temperaturen.....	62
Abbildung 4.4: Quellgrad von PNIPAAm in Butylacetat bei verschiedenen Vernetzungsgraden und Temperaturen.....	63
Abbildung 4.5 Dampf-Flüssig-Phasengleichgewicht von Methan, Literaturdaten: Gross und Sadowski [32], experimentelle Daten [67]	65
Abbildung 4.6: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht von Toluol, Literaturdaten: Gross und Sadowski [32], experimentelle Daten [68].....	67
Abbildung 4.7: Parity-Plot der Dampfdrücke (links) und Dichten (rechts) von Hexan und Butylacetat (Reinstoffparameter: Gross und Sadowski [32], Kleiner und Sadowski [63]), Literaturdaten: Hexan [69]–[71], Butylacetat [72], [73]	68
Abbildung 4.8: Parity-Plot der mit selbstbestimmten Reinstoffparametern von Butylacetat bestimmten Dampfdrücke (links) und Dichten (rechts), Literatur: [65]–[68].....	69

- Abbildung 4.9: Dampf-Flüssig-Phasengleichgewicht von Methanol, Literaturdaten: Gross und Sadowski [32], experimentelle Daten [76] 71
- Abbildung 4.10: Parity-Plot der Dampfdrücke und Dichten assoziierender Lösungsmittel, Literaturdaten: Butanol [77], [78], Essigsäure [79], [80], Wasser [72], [81], [82] 72
- Abbildung 4.11: Siedetemperaturen in Abhängigkeit des Hexananteils in der Lösung und Parity-Plot bei vernachlässigtem ($k_{ij} = 0$) und angepasstem ($k_{ij} = 0.0175$) binären Interaktionsparameter des Systems Hexan-Butylacetat, Literaturdaten: [83] 74
- Abbildung 4.12: Dampf-Flüssig-Phasengleichgewicht von Hexan-Butylacetat mit vernachlässigtem ($k_{ij} = 0$) (links) und angepasstem binären Interaktionsparameter ($k_{ij} = 0,0175$) (rechts), Literaturdaten: [83] 75
- Abbildung 4.13: Parity-Plot der Dampfdrücke bei vernachlässigtem ($k_{ij} = 0$) und angepasstem binären Interaktionsparameter ($k_{ij} = -0,0784$) des Systems Wasser-Butylacetat, Literaturdaten: [84] 76
- Abbildung 4.14: Dampf-Flüssig-Phasengleichgewicht von Butylacetat-Wasser mit vernachlässigtem ($k_{ij} = 0$) (links) und angepasstem ($k_{ij} = -0,0784$) (rechts) binären Interaktionsparameter (rechts), Literaturdaten: [84] 78
- Abbildung 4.15: Parity-Plot der Siedetemperaturen bei vernachlässigtem ($k_{ij} = 0$) und angepasstem ($k_{ij} = 0,0168$) binären Interaktionsparameter des Systems Wasser-Butanol, Literaturdaten: [85] 79
- Abbildung 4.16: Dampf-Flüssig-Phasengleichgewicht von Wasser-Butanol mit vernachlässigtem ($k_{ij} = 0$) (links) und angepasstem binären Interaktionsparameter ($k_{ij} = 0,0168$) (rechts), Literaturdaten: [85] 80
- Abbildung 4.17: Siedetemperaturen bei vernachlässigtem ($k_{ij} = 0$) und angepasstem binären Interaktionsparameter der Systeme

- Butylacetat-Essigsäure ($k_{ij} = -0,1464$) (links) und Butylacetat-Butanol ($k_{ij} = -0,0130$) (rechts), Literaturdaten: [78], [86]..... 81
- Abbildung 4.18: Parity-Plot der Siedetemperaturen des Systems Butylacetat-Essigsäure bei vernachlässigtem ($k_{ij} = 0$) und angepasstem binären Interaktionsparameter unter Nutzung der in dieser Arbeit bestimmten ($k_{ij} = -0,1464$) (links) und durch Kleiner und Sadowski veröffentlichten Reinstoffparameter ($k_{ij} = -0.1506$) (rechts) für Butylacetat, Literaturdaten: [78]..... 83
- Abbildung 4.19: Siedetemperaturen des Systems Hexan-Wasser bei vernachlässigtem ($k_{ij} = 0$) und angepasstem ($k_{ij} = -0,0420$) binären Interaktionsparameter, Literaturdaten: [88]..... 85
- Abbildung 4.20: Parity-Plot der Dichten von unvernetztem PNIPAAm-Polymer, Literaturdaten: experimentelle Daten [96], Arndt und Sadowski [47]..... 89
- Abbildung 4.21: Quellgleichgewicht von PNIPAAm-Wasser bei einer Netzwerkfunktionalität von 4,00 und 2,24 und einem Vernetzungsgrad von 0,01, Literaturdaten: experimentelle Daten [18], modellierte Daten [3], [47]..... 91
- Abbildung 4.22: Vergleich der modellierten und experimentell bestimmten Quellgrade von PNIPAAm in Hexan bei verschiedenen Vernetzungsgraden unter Vernachlässigung ($k_{ij} = 0$) und Anpassung ($k_{ij} = 0,05250$) des binären Interaktionsparameters .. 93
- Abbildung 4.23: Vergleich der modellierten und experimentell bestimmten Quellgrade von PNIPAAm in Butylacetat bei verschiedenen Vernetzungsgraden unter Vernachlässigung ($k_{ij} = 0$) und Anpassung ($k_{ij} = 0,10125$) des binären Interaktionsparameters . 94
- Abbildung 4.24: Vergleich der modellierten und experimentell bestimmten Quellgrade von PNIPAAm in Wasser bei verschiedenen Vernetzungsgraden unter Vernachlässigung ($k_{ij} = 0$) und Anpassung ($k_{ij} = -0,17145$) des binären Interaktionsparameters . 96

- Abbildung 4.25: Vergleich der modellierten und experimentell bestimmten Quellgrade von PNIPAAm in Butanol bei verschiedenen Vernetzungsgraden unter Vernachlässigung ($k_{ij} = 0$) und Anpassung ($k_{ij} = -0,02190$) des binären Interaktionsparameters. 97
- Abbildung 4.26: Vergleich der modellierten und experimentell bestimmten Quellgrade von PNIPAAm in Essigsäure bei verschiedenen Vernetzungsgraden unter Vernachlässigung ($k_{ij} = 0$) und Anpassung ($k_{ij} = 0,03279$) des binären Interaktionsparameters. 98
- Abbildung 4.27: Sensibilitätsanalyse des Einflusses des binären Interaktionsparameters von PNIPAAm-Wasser bei einer Variation des Parameters um $\pm 1\%$ 101
- Abbildung 4.28: Quellgradverlauf über den Anteil von Hexan in der Lösungsmittelphase (Umsatz 0%) 105
- Abbildung 4.29: Quellgradbestimmung bei steigendem Reaktionsumsatz der Essigsäure in 60gew.% Hexan..... 107
- Abbildung 4.30: Zusammensetzung der Gelphase mit steigendem Reaktionsumsatz 108
- Abbildung 4.31: Reproduktion des ternären Systems PNIPAAm-Ethanol-Wasser bei einem Vernetzungsgrad von 0,015 und 25 °C, Literaturdaten: Modelldaten (Arndt und Sadowski [47]), experimentelle Daten bestehend aus zwei Datensets (Hüther [57]) 111
- Abbildung 4.32: Löslichkeit des Systems Wasser in Butanol mit einem an LLE-Daten ($k_{ij} = -0,00711$), einem an VLE-Daten ($k_{ij} = 0,01683$) angepassten und einem vernachlässigten binären Interaktionsparameter ($k_{ij} = 0$), Literatur: [101] 113
- Abbildung 8.1: Modellierte Dampfdrücke und Parity-Plot mit Literaturdaten des Systems Butanol-Hexan unter Vernachlässigung und Anpassung des binären Interaktionsparameters, Literaturdaten: [103]..... 132

Abbildung 8.2: Modellierete Dampfdrücke und Parity-Plot mit Literaturdaten des Systems Essigsäure-Butanol unter Vernachlässigung und Anpassung des binären Interaktionsparameters, Literaturdaten: [104].....	132
Abbildung 8.3: Modellierete Dampfdrücke und Parity-Plot mit Literaturdaten des Systems Hexan-Essigsäure unter Vernachlässigung und Anpassung des binären Interaktionsparameters, Literaturdaten: [105].....	133
Abbildung 8.4: Modellierete Dampfdrücke und Parity-Plot mit Literaturdaten des Systems Essigsäure-Wasser unter Vernachlässigung und Anpassung des binären Interaktionsparameters, Literaturdaten: [106].....	133

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Übersicht einiger Assoziationsschemata mit Beispielmolekülen oder funktionellen Gruppen, entsprechend [40]	24
Tabelle 3.1: Genutzte Chemikalien und Mengen zur Gelsynthese für verschiedene Vernetzeranteile	41
Tabelle 3.2: Genutzte Lösungsmittel zur Bestimmung der Quellgleichgewichte	43
Tabelle 3.3: Reinstoffparameter der Lösungsmittel	46
Tabelle 3.4: Reinstoffparameter des PNIPAAm-Gels [47]	54
Tabelle 4.1: Reinstoffparameter von Butylacetat (selbstbestimmt)	69
Tabelle 4.2: Übersicht der mittleren Abweichungen des Dampfdrucks und der Dichte von den Literaturdaten der betrachteten Lösungsmittel.	73
Tabelle 4.3: Binäre Interaktionsparameter der Lösungsmittel	88
Tabelle 4.4: Übersicht der bestimmten binären Interaktionsparameter zwischen dem betrachteten PNIPAAm-Gel und den verwendeten Lösungsmitteln	100
Tabelle 8.1: Lösungsmittelzusammensetzung bei 0% Essigsäureumsatz in den betrachteten Hexananteilen	134
Tabelle 8.2: Lösungsmittelzusammensetzung bei 33% Essigsäureumsatz in 60gew.% Hexan	134
Tabelle 8.3: Lösungsmittelzusammensetzung bei 66% Essigsäureumsatz in 60gew.% Hexan	135
Tabelle 8.4: Lösungsmittelzusammensetzung bei 100% Essigsäureumsatz in 60gew.% Hexan	135

Tabelle 8.5: Durch Arndt und Sadowski genutzte Reinstoffparameter zur Beschreibung des ternären Systems PNIPAAm-Wasser-Ethanol [47].....	136
Tabelle 8.6: Durch Arndt und Sadowski genutzte binäre Interaktionsparameter bei 25 °C zur Beschreibung des ternären Systems PNIPAAm-Wasser-Ethanol [47].....	136

1 Einleitung und Ziel der Arbeit

1.1 Einleitung

Gele sind elastische, dreidimensionale Polymernetzwerke, wodurch ihnen die Aufnahme von in Relation sehr großen Mengen von Lösungsmitteln in das Netzwerk ermöglicht wird. Während dieses Vorgangs expandieren die Polymerketten und das Volumen des Gels nimmt zu. Als stimuli-responsive Gele, erfolgt bereits bei geringen Änderungen äußerer Einflüsse eine signifikante Veränderung der makroskopischen Eigenschaften [1]. Diese Einflüsse können dabei physikalischer (z.B. Temperatur, Druck) [1], chemischer (z.B. Zusammensetzung des Lösungsmittels, pH-Wert) [2], oder biochemischer (z.B. Antigene, Enzyme) [2] Natur sein. Diese Fähigkeit stimuli-responsiver Gele bietet ein breites Anwendungsspektrum z.B. als Sensoren und Aktoren [1], Katalysatorträger oder als Medikamenten-Dosiersysteme [3]. Die in der Literatur gezeigte Anwendbarkeit des 3D-Drucks als Herstellungsverfahren [4] verschiedener Gele ermöglichte zusätzlich die Produktion speziell geformter Gele für den Einsatz als intelligentes Ventilsystem [4], oder auch als strukturierte Packungen in kontinuierlichen, verfahrenstechnischen Prozessen [5]. Die Anwendung von Gelen z.B. als sensorische Aktuatoren ist zwar möglich, allerdings noch nicht weit verbreitet. Der Grund dafür ist das fehlende Verständnis für dem Quellprozess zugrunde liegende Thermodynamik, sowie die Schwellkinetik der Gele. Verändert sich die Zusammensetzung des Lösungsmittels, oder ein anderer Reiz tritt auf, so strebt jedes System den thermodynamischen Gleichgewichtszustand an. Dieser Vorgang wird bei Gelen zusätzlich durch die Schwellkinetik überlagert, da gleichzeitig ein Stofftransport von Lösungsmitteln in das Gel und aus dem Gel heraus stattfindet, durch welchen die Struktur des Gels verändert wird. Die Thermodynamik und die

dadurch beschriebenen Gleichgewichtszustände können bei der Betrachtung von Gelsystemen sowohl einen Ausgangspunkt für die Beschreibung der Schwellkinetik, wie auch das grundsätzliche Verständnis der Thermodynamik darstellen.

1.2 Ziel der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist die Verbesserung des thermodynamischen Verständnisses für das Quellverhalten von Gelen mit PC-SAFT als Zustandsgleichung. Zu diesem Zweck wird im ersten Schritt dieser Arbeit das Modell für die Berechnung polymerhaltiger Phasengleichgewichte implementiert und die wichtigsten Parameter für die Modellierung herausgearbeitet. Die Modellierung erfolgt dabei zunächst in binären Systemen, um durch die Untersuchungen des Quellverhaltens in verschiedenen Stoffklassen als Lösungsmittel eine erste Einschätzung des Quellverhaltens in diesen Stoffklassen abzuleiten. Abschließend wird die Modellierung auf Mehrkomponentensysteme erweitert, da die bisherige Nutzung des Modells in der Literatur auf Systeme aus Mischungen zweier Lösungsmittel beschränkt war [3]. Es werden Mischungen des Reaktionssystems von Essigsäure und Butanol zu Butylacetat und Wasser im Lösungsmittel Hexan betrachtet, wodurch zudem die Anwendung des Modells auf Mischungen aus Gemischen hydrophiler und hydrophober Lösungsmittel geprüft werden kann. So können im Rahmen dieser Arbeit außerdem in diesem Zusammenhang möglicherweise auftretende Grenzen des verwendeten Modells aufgezeigt und beschrieben werden. Gleichzeitig kann mit diesem Modellsystem eine mögliche Anwendbarkeit der Zustandsgleichung zur Vorhersage geeigneter Reaktionssysteme für die Einbindung von Gelen in chemischen Prozessen bezüglich des Quellverhaltens geprüft werden.

2 Grundlagen und Stand der Technik

Diese Masterarbeit beschäftigt sich mit der Modellierung des Phasenverhaltens von thermoresponsiven Gelen in Mehrkomponentensystemen. Hierbei wird das Modell der „Perturbed Chain – Statistical Associating Fluid Theory“ (PC-SAFT) für die nähere Beschreibung des thermodynamisch-getriebenen Quellverhaltens der Gele genutzt. In diesem Kapitel werden zunächst die theoretischen Grundlagen und thermodynamischen Eigenschaften von Gelen, sowie die für diese Arbeit verwendete Zustandsgleichung PC-SAFT beschrieben. Anschließend wird herausgearbeitet, wie sich die Modellierung von Gelsystemen von der Modellierung polymerfreier Systeme unterscheidet und welche Modellansätze hierfür genutzt werden können.

2.1 Theoretischer Hintergrund von Gelen

Bei Gelen handelt es sich um elastische, dreidimensionale Polymernetzwerke. Handelt es sich bei dem umgebenden Lösungsmittel um Wasser, oder um eine wässrige Lösung, so erlangt das Gel die Spezifikation des Hydrogels. Die Polymere bestehen aus Makromolekülen, welche aus den niedermolekularen Untereinheiten (Monomeren) zusammengesetzt sind und über Verknüpfungspunkte zu elastischen dreidimensionalen Netzwerken verbunden werden können. [1]

Gele weisen eine große Komplexität auf, wodurch sich eine Vielzahl möglicher Klassifizierungen der Polymere ergibt. Diese Klassifizierungen können die Struktur des Netzwerkes, besondere Gelcharakteristika, oder die verwendeten Monomere beinhalten. Einige typische Klassifizierungen sind im Folgenden beispielhaft aufgeführt [6]:

- Ursprung: natürlich, synthetisch, hybrid
- Elektrische Ladung des Polymernetzwerkes: ionisch (kationisch, oder anionisch), zwitterionisch (anionisch und kationisch), nicht ionisch (neutral)
- Responsivität: chemisch, biochemisch, physikalisch
- Herstellung: Copolymer (verschiedene Monomere), Homopolymer (nur eine Art Monomer), Durchdringungsnetzwerk (mehrere ineinander verschlaufte Polymernetzwerke)
- Konfiguration: amorph, kristallin, semi-kristallin (kristallin und amorph)
- Vernetzung: chemisch, physikalisch
- Homogenität: homogen, oder heterogen verteilte Vernetzungspunkte

Die sich ergebende Struktur der Gele, sowie einige als physikalisch oder chemisch zu klassifizierende Verknüpfungen sind in Abbildung 2.1 dargestellt:

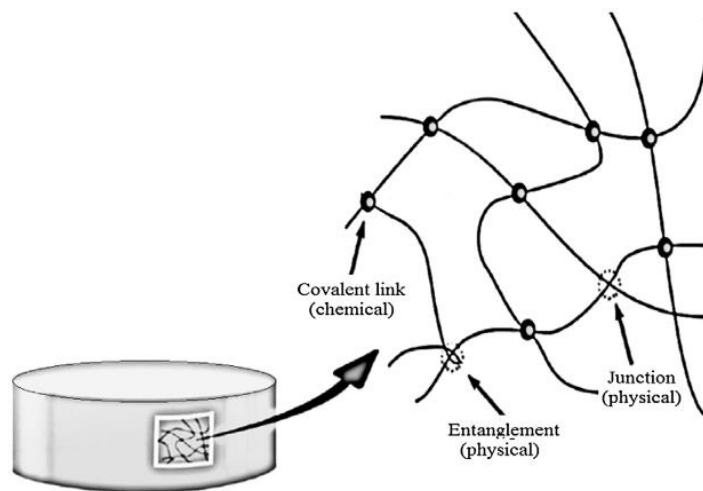


Abbildung 2.1: Struktur von Gelen, entsprechend [7]

Entsprechend der vorgestellten Klassifizierungen kann die Verknüpfung der Polymerstränge zu einem dreidimensionalen Netzwerk auf chemische oder physikalische Weise erfolgen. In Abbildung 2.1 sind die Quervernetzung durch kovalente Bindungen als chemische Vernetzungsart, eine Schlaufe als physikalische Vernetzungsart, soweit eine als allgemein physikalisch bezeichnete Verknüpfungsart dargestellt. Bei den sogenannten physikalischen Gelen erfolgt die Vernetzung über

intermolekulare physikalische Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrücken, ionische Wechselwirkungen, oder Knoten, bzw. Schlaufen innerhalb der Polymerketten [2]. Chemische Gele hingegen, sind durch kovalente Bindungen miteinander verknüpft. Bei der Herstellung von chemischen Hydrogelen wird meist ein Vernetzer (*engl.*: „*crosslinker*“, oder „*crosslinking agent*“) genutzt, welcher die Polymerketten während der Herstellung miteinander durch kovalente Bindungen verknüpft [2]. In dieser Arbeit wird das chemisch vernetzte Polymer Poly(N-isopropylacrylamid) (PNIPAAm) betrachtet, welches über radikalische Polymerisation aus dem Monomer N-isopropylacrylamid (NIPAAm) unter Zugabe des Vernetzers N,N'-Methylenbisacrylamid (MBA) zur Polymerisationslösung hergestellt wird.

Eine weitere wichtige Klassifizierung ist die Unterteilung in „homogene“ oder „heterogene“ Gele. Diese Klassifizierung beschreibt die Verteilung der Vernetzungsstellen im Hydrogel. Liegt ein homogenes Gel vor, so sind diese gleichmäßig innerhalb der Struktur verteilt, während sie in einem heterogenen Gel unregelmäßig auftreten. Eine Ursache für unregelmäßige Vernetzungsstellen in einem Gel können ungünstige Synthesebedingungen, wie z.B. zu hohe Temperatur, oder zu hoher Crosslinkeranteil sein. Im Fall von zu stark abweichenden Reaktivitäten des Monomers und des Vernetzers werden die meisten Verknüpfungen zu Beginn oder zum Ende der Polymerisation geknüpft, wodurch sich eine ungleichmäßige Porenverteilung ergibt. Außerdem treten in diesem Fall häufiger Ringschlüsse auf, bei welchen die Ketten nicht untereinander, sondern mit sich selbst verknüpft werden, wodurch die Ketten nicht zur Festigkeit des Polymernetzwerks beitragen. Diese Effekte bewirken eine Trübung des Gels aufgrund einer ungleichmäßigen Porenverteilung sowie eine geringere Festigkeit durch die Ringschlüsse. [1], [6]

Eine besondere Eigenschaft von Gelen ist die reversible Absorption von Fluiden in die dreidimensionale Struktur des Polymernetzwerks. Bei Hydrogelen handelt es sich speziell um Wasser oder andere Lösungsmittel, wobei die Aufnahme des Fluids

aufgrund der hydrophilen Gruppen des Hydrogels erfolgt. Während der Absorption diffundiert das umgebende Lösungsmittel in die Gelmatrix hinein, wodurch die Polymerketten expandieren. Diese Expansion auf molekularer Ebene bewirkt eine makroskopische Volumenzunahme des Gels. In der Literatur wird dieser Vorgang als „Quellen“ beschrieben, wohingegen die Diffusion des Lösungsmittels aus dem Polymer heraus, aufgrund der auftretenden Volumenverringerng, als „Schrumpfen“ beschrieben wird. Diese Eigenschaften bewirken, dass ein Gel sowohl die Elastizität eines Feststoffs, als auch die Viskosität einer Flüssigkeit erlangt, wodurch sie auch als viskoelastisch bezeichnet werden können. [8], [9]

Gele reagieren auf äußere Umwelteinflüsse und externe Reize. Erfolgt die makroskopische Volumenveränderung aufgrund infinitesimaler Veränderungen der Umgebung, werden speziell Hydrogele auch als intelligente Hydrogele (*engl.: „smart hydrogels“ oder „smart polymers“*) bezeichnet und lassen sich als responsive Gele klassifizieren [1], [10]. Ein solcher Reiz kann physikalisch (z.B. Temperatur, Druck, magnetisches Feld) [1], chemisch (z.B. Zusammensetzung des Lösungsmittels, pH-Wert) [2], oder biochemisch (z.B. Antigene, Enzyme) [2] erfolgen. Das Quellverhalten eines Gels aufgrund eines externen Reizes ist in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt. Dabei sind auf der Ordinate das Volumen und die Steifigkeit des Gels aufgetragen, während auf der Abszisse als thermodynamische Variable des Reizes exemplarisch die Temperatur, Konzentration oder auch der pH-Wert aufgetragen sind.

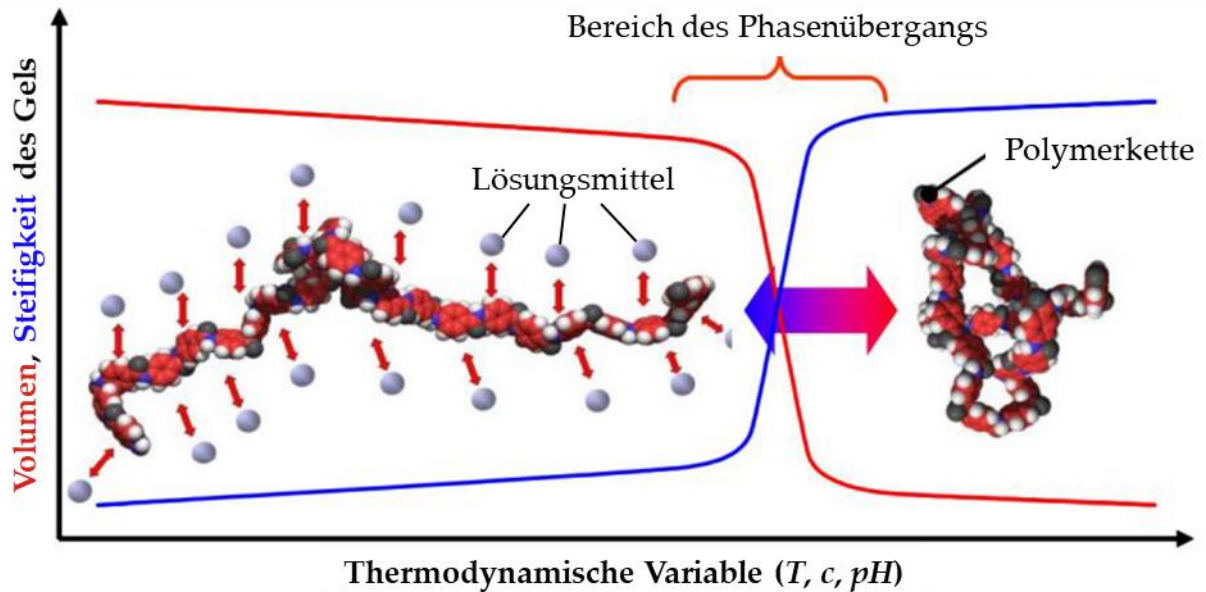


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des thermodynamischen Verhaltens (Volumen, Steifigkeit) eines Hydrogels beim Phasenübergang in Abhängigkeit eines externen Reizes (Temperatur T, Konzentration c, pH-Wert), entsprechend [9]

In Abbildung 2.2 ist zu erkennen, dass das Volumen des Gels aufgrund des auftretenden externen Reizes steigt, während die Steifigkeit abnimmt. Die Polymerketten können, je nach Vorhandensein des Reizes, als zusammengelagerte oder offene Ketten vorliegen. Eine solche Responsivität kann bei vernetzten und unvernetzten Gelen auftreten, wobei das sich ergebende makroskopische Verhalten der Gelarten unterscheidet [8].

Unvernetzte Gele können bei vorhandener Responsivität, den Zustand der vollständigen Mischbarkeit mit dem Lösungsmittel oder den Zustand der Entmischung annehmen, wie es in Abbildung 2.2 links und rechts des Phasenübergangs dargestellt ist [9]. Bei vollständiger Mischbarkeit mit dem Lösungsmittel liegen die Ketten in offener Form vor (links), während die Entmischung aufgrund auftretender Zusammenlagerung der Polymerketten (rechts) zu beobachten ist [9]. Wird das zuvor vorgestellte PNIPAAm betrachtet, kann dieses als thermoresponsives Gel klassifiziert werden, wobei der Wechsel zwischen diesen beiden Zuständen aufgrund einer Temperaturveränderung erfolgt [11]. Die

Zusammenlagerung der Ketten kann bei PNIPAAm durch eine Temperaturerhöhung erreicht werden [12]. Die Temperatur, bei welcher die Zusammenlagerung der Ketten aufgrund einer Temperaturerhöhung erfolgt, wird als untere kritische Lösungstemperatur (*engl.: lower critical solution temperature*) (LCST) bezeichnet [13]. Erfolgt diese Zusammenlagerung dagegen in Folge einer Temperaturerniedrigung, wird die entsprechende Temperatur als obere kritische Lösungstemperatur (*engl.: upper critical solution temperature*) (UCST) bezeichnet [13]. Ein unvernetztes Gel kann auch gleichzeitig sowohl über eine LCST als auch eine UCST verfügen [13].

Werden nun vernetzte Gele betrachtet, können sich diese aufgrund ihrer Struktur nicht in einem umgebenden Lösungsmittel mischen. Daher wird bei diesen Gelen zwischen dem gequollenen, oder geschrumpften Zustand unterschieden, welche bei expandierten oder zusammengelagerten Ketten auftreten. Bei vernetzten Gelen wird daher nicht von LCST oder UCST, sondern von der Phasenübergangstemperatur (*engl. Volume Phase Transition Temperature, VPTT*) gesprochen. Diese beschreibt die Temperatur, bei welcher der Quellvorgang beginnt. Vernetzte Gele können ähnlich der Unterteilung in Gele mit LCST oder UCST unterschieden werden. Diese Gele quellen entweder bei Temperaturerhöhung oder Temperaturerniedrigung der Umgebung und werden als positiv oder negativ responsiv bezeichnet. [14]

Die VPTT eines Gels, wie auch die LCST oder UCST, sowie die allgemeine Fähigkeit des Quellens ist von den auftretenden Interaktionen zwischen Gel und Lösungsmittel abhängig, welche durch die Temperatur beeinflusst werden [15]. Bei den Interaktionen kann es sich um Wasserstoffbrücken oder hydrophobe Wechselwirkungen handeln. Bei PNIPAAm in Wasser liegt die LCST bei ungefähr 32 °C [15]. Aufgrund dieser LCST ist PNIPAAm bei niedrigen Temperaturen vollständig in Wasser löslich. In diesem Zustand bildet unvernetztes PNIPAAm Wasserstoffbrücken zu umliegenden Wassermolekülen aus. Vernetztes PNIPAAm weist ebenfalls diese Interaktionen auf, wobei es aufgrund der vernetzten Struktur nicht gelöst vorliegt, sondern aufquillt [15].

Wird die Temperatur ausgehend von diesem Zustand erhöht, so schrumpft das vernetzte Gel, während das unvernetzte PNIPAAm der Phasenseparation durch Zusammenlagerung der Ketten unterliegt. In diesem Zustand wird das Wasser aufgrund der zunehmenden hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten aus dem Gel verdrängt [15]. Schematisch ist diese Veränderung der Interaktionen im Folgenden dargestellt:

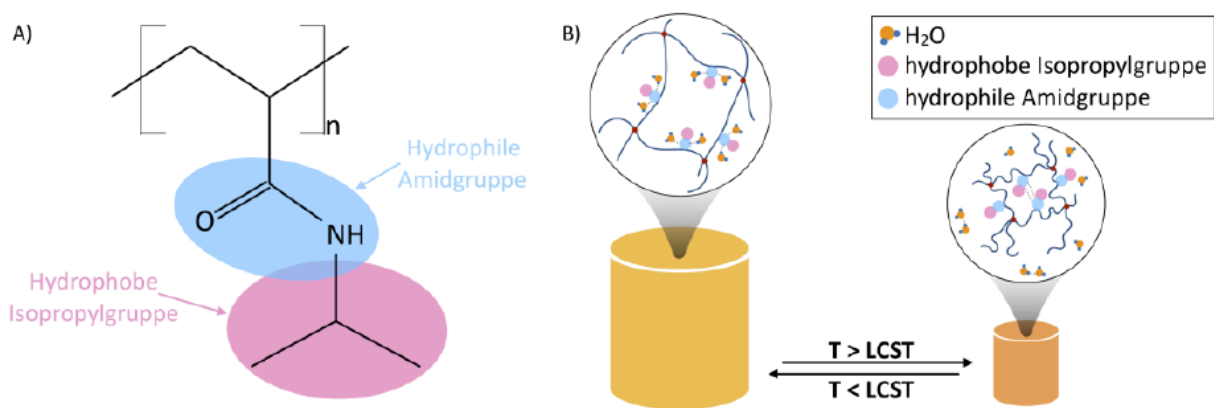


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Anordnung der funktionellen Gruppen des PNIPAAm-Gels bei verschiedenen Temperaturen, entsprechend [15]

In Abbildung 2.3 sind links die funktionellen Gruppen des PNIPAAm-Gels dargestellt. PNIPAAm verfügt über eine hydrophile Amid- und eine hydrophobe Isopropylgruppe. Im rechten Teil der Grafik ist zu erkennen, dass die Amidgruppen bei niedriger Temperatur mit dem Wasser interagieren, während bei hohen Temperaturen hauptsächlich hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den Isopropylgruppen auftreten. [15]

PNIPAAm-Gele bestehen aus verbundenen N-isopropylacrylamid-Monomeren. Liegt ein vernetztes Gel vor, so besteht das Gel zusätzlich aus einigen Vernetzermolekülen. Die in der Literatur meist genutzten Herstellmethoden sind Synthese mit Radikalstartern in organischen Lösungsmitteln oder eine Synthese mit Redoxstartern im wässrigen Medium [16]. Bei der radikalischen Polymerisation erfolgt die Initiation der Polymerisationsreaktion durch die Bereitstellung von

Radikalmolekülen durch den Starter. Die Radikale des Starters brechen die C-C-Doppelbindung des Acrylamids auf, bilden eine Bindung an das primäre Kohlenstoffatom aus und übertragen das Radikal an das sekundäre Kohlenstoffatom der aufgebrochenen Doppelbindung. Durch Reaktionen mit weiteren Monomeren, ergibt sich auf diese Weise die Verknüpfung der Monomere zu einer Polymerkette [17]. Als übliche Starter werden in der Literatur Kaliumpersulfat (KPS) oder auch das in diese Arbeit genutzte Ammoniumpersulfat (APS) genannt. Ammoniumpersulfat zerfällt in der Anwendung als Starter durch die Zugabe des Oxidationsmittels Natriumdisulfit (NaDS) homolytisch in zwei Sulfitradikale und stellt auf diese Weise Radikale für die Polymerisation zur Verfügung. NaDS wirkt hier als Beschleuniger der Polymerisationsreaktion. [16]

Werden die NIPAAm-Monomere während der Polymerisation durch Vernetzermoleküle quervernetzt, werden dafür meist N,N'-methylen-bis-acrylamid (MBA) oder N,N'-cystamin-bis-acrylamid (CBA) genutzt [16]. Das Vernetzermolekül besitzt für die Vernetzung der Polymerketten mehr als eine C-C-Doppelbindung, verglichen mit dem Monomer NIPAAm. Bei Aufbruch einer Doppelbindung eines Vernetzers können an dieser Stelle durch weitere Reaktionen mit NIPAAm-Monomeren zwei Verbindungen zu Polymerketten ausgebildet werden, welche an den weiteren vorhandenen Doppelbindungen des Vernetzers ebenfalls erfolgen können. Aufgrund dessen entspricht die maximale Anzahl verbundener Polymerketten, der doppelten Anzahl der im Vernetzer enthaltenen C-C-Doppelbindungen. Im Fall von MBA liegen 2 Doppelbindungen vor. Entsprechend kann der Vernetzer mit insgesamt vier Polymerketten verbunden sein wie Abbildung 2.4 zeigt. Dabei ist in der Mitte das in die umliegenden PNIPAAm-Polymerketten eingebundene MBA abgebildet:

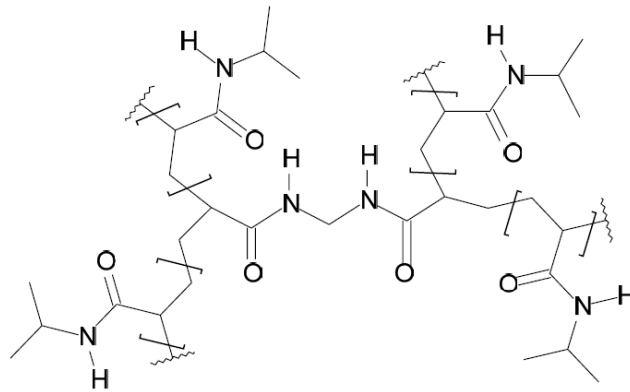


Abbildung 2.4: Strukturformel eines Vernetzungspunktes von PNIPAAm mit MBA [18]

Die in einem Gel enthaltene Menge, wie auch die Struktur des Vernetzers haben dabei einen signifikanten Einfluss auf das Quellverhalten des Gels. So können die gelspezifischen Interaktionen zwischen Gel und Lösungsmittel, welche das Quellen und Schrumpfen eines Gels bedingen, unter anderem durch die Erhöhung des Vernetzeranteils signifikant verändert werden. Als weitere Möglichkeiten zur Veränderung dieser Interaktionen sind die Variation der Monomeranteile oder auch die Nutzung weiterer Monomere (Bildung von Copolymeren) des Gels sein [1], [6], [19]. Bei der Betrachtung von PNIPAAm in Wasser hat eine Erhöhung der hydrophilen Anteile eine erhöhte Ausbildung von Wasserstoffbrücken und aufgrund dessen eine Erhöhung der VPTT zur Folge. Der Grund hierfür ist, dass der hydrierte Zustand des Polymernetzwerkes aufgrund vermehrter Wasserstoffbrückenbindungen auch bei erhöhten Temperaturen aufrechterhalten werden kann.

Zusätzlich zu der Volumenänderung aufgrund einer Temperaturveränderung, kann diese auch durch Variation des Lösungsmittels oder der Lösungsmittelzusammensetzung erfolgen, da auf diese Weise ebenfalls die Interaktionen des Gels mit dem umgebenden Lösungsmittel verändert werden [19]. Die Abhängigkeit von der Lösungsmittelzusammensetzung wird bei der Betrachtung des Quellgrades (*engl.: degree of swelling, DoS*) von PNIPAAm-Gelen in Mischungen mit Wasser und Methanol deutlich:

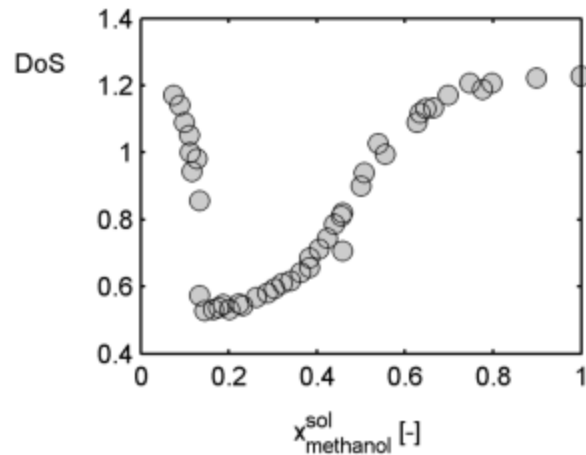


Abbildung 2.5: Quellgrad von PNIPAAm in Mischungen aus Wasser und Methanol [3]

Wie in Abbildung 2.5 dargestellt, bewirkt eine Erhöhung des Methanolanteils bei konstanter Temperatur zunächst eine Verringerung des Quellgrades, bis ein Minimum erreicht wird. Eine weitere Erhöhung des Methanolanteils bewirkt einen Wiederanstieg des Quellgrades bis zum ursprünglichen Quellzustand des Gels. Obwohl Methanol und Wasser einzeln betrachtet gute Lösungsmittel für PNIPAAm darstellen, zeigt sich, dass eine Mischung beider Lösungsmittel für PNIPAAm ein schlechtes Lösungsmittel ergibt [3].

Dieses Phänomen, bei welchem eine Mischung aus zwei guten Lösungsmitteln in einem Polymer zusammen ein schlechtes Lösungsmittel ergeben, wird als Co-Nonsolvenz (engl.: cononsolvency) bezeichnet [19]. Dieses Phänomen tritt unter anderem bei Lösungen von PNIPAAm und Wasser mit Dioxan [20], Essigsäure [21], oder auch N-dimethylformamid [22] auf. Als mögliche Gründe für dieses Verhalten werden in der Literatur verschiedene Gründe genannt, wie z.B. von Pang *et al.* [23] die Veränderung der Cluster-Bildung oder auch die durch Walter *et al.* [24] beschriebene starke Bindung des Methanol an die Polymerketten aufgeführt. Die durch Walter *et al.* [24] postulierten starken Wasserstoffbrücken zwischen Methanolköulen und den PNIPAAm-Ketten führen zu einer Orientierung des Methanols in welcher die Hydroxygruppen des Methanols dem Polymer zugewandt sind. Folglich sind die Methylgruppen des Methanols dem umgebenden Wasser

zugewandt, wodurch die entstehende teil-solvatisierte Kettenoberfläche hydrophoben Charakter aufweist [24]. Dies bewirkt die Separation der Polymerketten von dem umliegenden Wasser und das Gel schrumpft [24]. Wird der Methanolgehalt ausreichend erhöht, so quillt das Gel erneut, indem sich die Methanolmoleküle zunehmend in der Gelstruktur anordnen. Im Vergleich dazu besagt Postulierung der Co-Nonsolvenz aufgrund von Veränderung der Cluster-Bildung, dass die Zugabe von Methanol die Bildung vieler Methanol-Wasser-Cluster aufgrund der zunehmenden Methanol-Wasser-Wechselwirkungen bewirkt [23]. Diese zunehmenden Lösungsmittel-Interaktionen bewirken eine Abnahme der Gel-Lösungsmittel-Interaktionen, wodurch die hydrophoben Interaktionen zwischen den Polymerketten zunehmen [23]. Die steigenden hydrophoben Wechselwirkungen in der Gelmatrix bewirken das Verdrängen der hydrophilen Lösungsmittel aus der Gelmatrix, wodurch das Gel schrumpft. Weitere Ansätze zur Beschreibung der Co-Nonsolvenz sind in Scherzinger *et al.* [19], Wu *et al.* [25], oder auch Saunders *et al.* [26] aufgeführt. Welcher Grund allerdings das reale Verhalten bei auftretender Co-Nonsolvenz beschreibt ist nicht bekannt.

Die beschriebenen vielfältigen Eigenschaften der Gele sind der Grund, dass sich ein breites Anwendungsspektrum bietet. Werden nicht-responsive Gele betrachtet, so werden diese unter anderem im Bereich der Gelpermeationschromatographie zur Auftrennung von gelösten Stoffen entsprechend ihrer Molekülgröße oder in der Bioindustrie zur Trennung von biochemischen Molekülen oder Zellen genutzt [3], [6]. Bei heterogen katalysierten Reaktionen können Gele zur Immobilisation von chemischen oder enzymatischen Katalysatoren eingesetzt werden [6]. Als pharmazeutische Anwendungen sind unter anderem Kontaktlinsen und Pflaster zu nennen. Responsive Gele können hier zusätzlich als implementierbare Medikamenten-Dosierungssysteme angewandt werden [3]. Zusätzlich besteht die Möglichkeit der Anwendung von Gelen als automatische Aktoren und Sensoren [1], während die spezielle Nutzung als Biosensoren bereits Anwendung findet [6], [27].

Besonders für die Anwendung stimuli-responsiver Gele in der Aktuatorik oder Sensorik ist eine schnelle Responsivität erforderlich. Da es sich bei der Responsivität jedoch um einen diffusionslimitierten Prozess handelt, ist diese abhängig von der charakteristischen Länge des Gels [28]. Entsprechend der Untersuchungen von Tanaka und Fillmore [29] ist die Ansprechzeit eines Gels proportional zu dem Quadrat der charakteristischen Länge des Gels. Folglich bewirkt eine geringere Größe des Gels eine Steigerung der Responsivität verglichen mit einem größeren Gel. Vor diesem Hintergrund gewannen stimuli-responsive Gele als Ventile in der Mikrofluidik zunehmend an Bedeutung [15] und auch PNIPAAm-Gele konnten bereits erfolgreich als Mikroventile eingesetzt werden [1], [29]. In späteren Arbeiten konnte darauffolgend ein intelligentes Reaktorsystem entwickelt werden, in welchem ein mittels 3D-Druck hergestelltes PNIPAAm-Gel aufgrund seiner Responsivität als Ventil eingesetzt wird [4], [15].

Diese Herstellung von Gelen mittels 3D-Druck verbesserte nicht nur die Anwendbarkeit in Ventilsystemen, sondern ermöglichte auch die Herstellung der Gele als strukturierte Packungen in kontinuierlichen Prozessen [5]. Für derartige thermoresponsive Strukturen konnte bereits durch Hu *et al.* [5] schematisch die Anwendbarkeit für eine exotherme flüssig-flüssig-, oder Gas-flüssig-Reaktion im Gegenstrom gezeigt werden. Die Reaktionsrate, welche in einer solchen Apparatur erreicht werden kann, ist dabei von dem Massentransport durch das Gel abhängig, welcher durch den Quellgrad der Gelstruktur bedingt und gleichzeitig von der Lösungsmittelzusammensetzung und der Reaktionswärme abhängig ist [5]. Um das Quellverhalten des Gels über einen solchen Reaktionsverlauf vorhersagen zu können, ist unter anderem Kenntnis über die Veränderung des Quellgrades in Abhängigkeit von der Temperatur und der Lösungsmittelzusammensetzung notwendig. Eine derartige Veränderung des Quellgrades aufgrund der Lösungsmittelzusammensetzung soll im Verlauf dieser Masterarbeit exemplarisch für eine Veresterungsreaktion (Essigsäure und Butanol zu Wasser und Butylacetat in

Hexan als Lösungsmittel) unter Nutzung des PC-SAFT-Modells theoretisch untersucht werden. Die Quellgrade bei verschiedenen Lösungsmittelzusammensetzungen und Temperaturen werden modelliert und anschließend mit experimentellen Daten verglichen, um sowohl die Anwendung des Modells zur prädiktiven Vorhersage des Quellgrades unter den jeweiligen Bedingungen, als auch die Eignung des Modells für die Quellgradbestimmung im Reaktorsystem zu prüfen.

2.2 Modellierung des thermodynamischen Gleichgewichts

Die Modellierung des Quellgrades der in dieser Arbeit betrachteten Gele erfolgt auf Grundlage des thermodynamischen Phasengleichgewichtes, wobei dies in einigen Aspekten von polymerfreien Systemen abweicht. Für die Beschreibung polymerhaltiger Systeme werden daher im Folgenden zunächst die Grundlagen über das thermodynamische Phasengleichgewicht polymerfreier Systeme erläutert.

In dieser Arbeit werden speziell Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte (*engl.: vapour-liquid equilibria*) (VLE) und Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichte (*engl.: liquid-liquid equilibria*) (LLE) betrachtet. Befindet sich ein System im thermodynamischen Gleichgewicht, werden weder Arbeit noch Energie über die Systemgrenzen ausgetauscht [30]. Die Gibbs-Energie, Helmholtz-Energie und die innere Energie befinden sich hier an ihrem Minimum und es liegen keine Gradienten des Drucks, der Temperatur, oder des chemischen Potentials vor. [3], [30]

Ein System im thermodynamischen Gleichgewicht aus N Phasen mit C Komponenten erfüllt das thermische, mechanische, sowie chemische Gleichgewicht:

$$T^a = T^b = \dots = T^N \quad (2.1)$$

$$P^a = P^b = \dots = P^N \quad (2.2)$$

$$\mu_i^a = \mu_i^b = \dots = \mu_i^N \quad i = \{1 \dots C\} \quad (2.3)$$

Dabei beschreibt T die Temperatur, P den Druck und μ_i das chemische Potential der Komponente i . Das chemische Potential lässt sich dabei unter anderem mit Hilfe des Fugazitätskoeffizienten φ darstellen [30]:

$$\mu_i(T, P) = \mu_{0i}(T, P^0) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) + RT \ln(x_i \varphi_i) \quad (2.4)$$

In Gleichung (2.4) gibt μ_{0i} das chemische Potential von Komponente i im Referenzzustand und P^0 den Druck im Referenzzustand an, während der Fugazitätskoeffizient φ die Abweichung vom Referenzzustand angibt. Im Folgenden wird zusätzlich die Fugazität betrachtet, welche die Tendenz eines Stoffes beschreibt eine Phase zu verlassen. Mithilfe der Fugazität f , des Drucks P , des Partialdrucks P_i einer Komponente i sowie den Molenbruch x_i einer Komponente i lässt sich der Fugazitätskoeffizient wie folgt definieren [30]:

$$\varphi_i = \frac{f_i}{P_i} = \frac{f_i}{x_i P} \quad (2.5)$$

Durch Anwendung von Gleichung (2.3) auf (2.4), sowie der Definition des Fugazitätskoeffizienten ergibt sich das Isofugazitätskriterium für das thermodynamische Gleichgewicht [30]:

$$f_i^a = f_i^b = \dots = f_i^N \quad (2.6)$$

Wird das Isofugazitätskriterium nun auf eine zweiphasige Mischung angewandt und die Schreibweise der Fugazität durch den Fugazitätskoeffizienten ersetzt, ergibt sich folgende Gleichung:

$$x_i^a \varphi_i^a P^a = x_i^b \varphi_i^b P^b \quad (2.7)$$

In den meisten Fällen kann Gleichung (2.7) noch durch die Annahme der Druckgleichheit der Phasen a und b vereinfacht werden. Bei der Betrachtung von Gelen ist dies jedoch nicht der Fall, wie in Kapitel 2.4 beschrieben wird.

Für die Modellierung des thermodynamischen Gleichgewichtes mittels des Isofugazitätskriteriums gibt es verschiedene Konzepte, die auf der Nutzung von Zustandsgleichungen, g^E -Modellen, oder einer Kombination einer Zustandsgleichung und eines g^E -Modells basieren. In dieser Arbeit werden die Fugazitätskoeffizienten im Isofugazitätskriterium durch Anwendung einer Zustandsgleichung berechnet. Dieses Konzept der Nutzung von einer Zustandsgleichung zur Beschreibung des gesamten Systems wird φ - φ Konzept genannt. Die Auswahl einer geeigneten Zustandsgleichung erfolgt dabei auf Basis des zu berechnenden Systems, da die Eignung einer Zustandsgleichung von den Komponenten und Eigenschaften des betrachteten Systems abhängig ist. In dieser Arbeit wird die im Folgenden näher erläuterte Zustandsgleichung PC-SAFT genutzt. [30]

2.3 Zustandsgleichung PC-SAFT

Das Modell PC-SAFT stellt eine Erweiterung des SAFT (*engl.: Statistical Association Fluid Theory*) Modells dar, welches durch Chapman *et al.* entwickelt wurde [31]. Als Basis hierfür dient die Störungstheorie (*engl.: Perturbation Theory*). Das Prinzip dieser Theorie besteht aus der Wahl eines Referenzfluids, welches die wesentlichen Eigenschaften eines Systems besitzt. Treten Abweichungen zum Verhalten des realen

Fluids auf, so werden diese als Störung erfasst und können durch zusätzliche Terme angepasst werden.

Die Grundlage bildet die Betrachtung von Molekülen als harte Kugeln (*engl.: hard spheres*). Diese Kugeln zeichnen sich durch einen harten, unveränderlichen Moleküllern aus und besitzen als Kenngröße den spezifischen Moleküldurchmesser σ [32]. Dieses Referenzmodell wird als harte Kugel Fluid (*engl.: Hard-sphere Fluid*) bezeichnet und lässt sich entsprechend der thermodynamischen Störungstheorie 1. Ordnung durch Wertheim [33] zu dem Modell der harten Ketten (*engl.: hard chains*) weiterentwickeln. In dieser Betrachtung besteht ein Molekül aus einer Kette von m harte-Kugel Segmenten [32]. Das Referenzfluid wird hierbei als harte Ketten Fluid (*engl.: Hard chain fluid*) bezeichnet und kann im Vergleich zum harte Kugeln Fluid zusätzlich den Effekt der Molekülstruktur auf die thermodynamischen Eigenschaften abbilden. Die Beschreibung der harten Ketten entspricht den Ausdrücken durch Chapman *et al.* [34] und sind ebenfalls in der SAFT-Zustandsgleichung [31] zu finden.

Mit der Anwendung der Störungstheorie von Barker und Henderson [35] kann das Modell der harten Ketten durch die Einbindung eines Dispersionsterm erweitert werden. In der Literatur sind einige Modelle zur Beschreibung von Wechselwirkungen zwischen Teilchen zu finden. Als ein bekanntes Beispiel ist diesbezüglich das Lennard-Jones-Potential zu nennen. In der SAFT-Zustandsgleichung wird für den Dispersionsterm eine Störung des Systems der harten Kugel angenommen, wodurch die Kettenstruktur des Moleküls vernachlässigt wird [31]. Die Beschreibung des Dispersionsterms einer harten Kugel ist durch Nutzung des square-well-Potentials möglich [32], wie nachfolgend dargestellt ist:

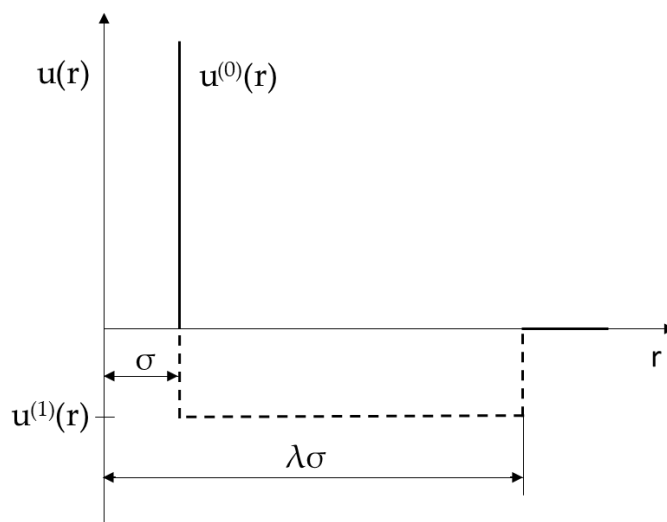


Abbildung 2.6: Square-well-Potential mit Störanteil, entsprechend: [36]

Hierbei gibt r die radiale Entfernung zwischen zwei harten Kugeln mit dem Durchmesser σ an, während $u^{(0)}(r)$ den repulsiven Potentialanteil und λ die Potentialmulde beschreibt. Der Term $u^{(1)}(r)$ wird als anziehende Störung zwischen zwei harten Kugeln betrachtet und aus diesem Grund in einigen Darstellungen des square-well-Potentials nicht weiter aufgeführt [36]. Der Dispersionsterm in der PC-SAFT-Zustandsgleichung basiert, verglichen mit der SAFT-Zustandsgleichung nicht auf der Störung des Systems der harten Kugel, sondern auf der Störung des Systems der harten Kette. Auf diese Weise wird explizit die nicht-sphärische Struktur berücksichtigt [32]. Zur Beschreibung des Störterms wird daher eine modifizierte Form des square-well-Potentials genutzt, welche durch Chen und Kreglewski [37] eingeführt wurde. Diese beinhaltet die Einführung eines Parameters C , welcher die Abweichung der repulsiven Eigenschaften eines realen Moleküls von einer harten Kugel betrachtet. Das Modell kann daher als „weiche Kugel“ bezeichnet werden. Die Berechnung erfolgt entsprechend Gleichung (2.8):

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < (\sigma - s_1) \\ 3\epsilon & (\sigma - s_1) \leq r < \sigma \\ -\epsilon & \sigma \leq r < \lambda\sigma \\ 0 & r \geq \lambda\sigma \end{cases} \quad (2.8)$$

Dabei gibt r die radiale Entfernung zwischen zwei Segmenten, σ den temperaturunabhängigen Segmentdurchmesser, ε die Tiefe der Potentialmulde (*engl.: potential well*) und λ die Breite der Potentialmulde an.

Der genaue Verlauf mit allen Parametern ist im Folgenden dargestellt:

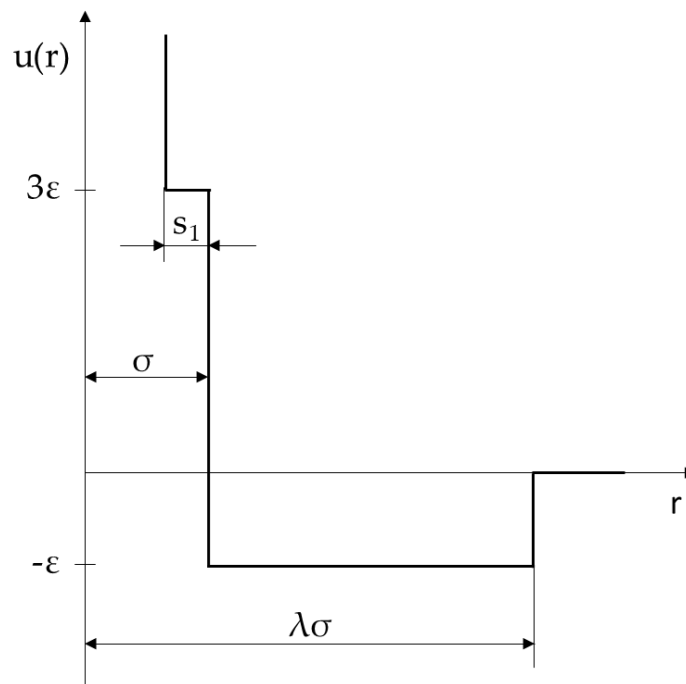


Abbildung 2.7: Square-well Potential nach Chen und Kreglewski, entsprechend: [37]

Werden die bisherigen Erläuterungen in Form der Helmholtz-Energie F dargestellt, so ergibt sich für die Abweichung vom idealen System folgende Gleichung mit dem Index *hard spheres* für die Beschreibung als harte Kugel, *chain formation* für die Bildung harter Kette und *dispersion* für die Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den Segmenten [32]:

$$F^{res} = F^{hard\ spheres} + F^{chain\ formation} + F^{dispersion} \quad (2.9)$$

Bei dieser Beschreibung werden oft die Terme $F^{hard\ spheres}$ und $F^{chain\ formation}$ zu $F^{hard\ chains}$ zusammengefasst [32].

Die Anwendung von PC-SAFT benötigt für jede Komponente zur Beschreibung des thermodynamischen Verhaltens die Parameter σ , m , ϵ . In Mischungen kommt zusätzlich der binäre Interaktionsparameter k_{ij} hinzu. Durch k_{ij} können Interaktionen zwischen verschiedenen Ketten (verschiedenen Stoffen) angepasst werden. Die Berechnung von Mischungen erfolgt auf Basis der Ein-Fluid-Theorie (engl.: *One-Fluid-Theory*) [32], anstelle der Anwendung von Mischungsregeln. Entsprechend dieser Theorie kann eine Mischung verschiedener Komponenten durch ein hypothetisches Fluid beschrieben werden, dessen Eigenschaften durch die durchschnittliche Zusammensetzung bedingt sind. So wird die mittlere Segmentanzahl einer Mischung \bar{m} mithilfe der Molanteile x_i wie folgt berechnet:

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (2.10)$$

Für die Beschreibung des mittleren Segmentdurchmessers σ_{ij} der Komponenten i und j , sowie der mittleren Dispersionsenergie werden die Mischungsregeln von Berthelot-Lorentz angewandt [32]:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} \cdot (\sigma_i + \sigma_j) \quad (2.11)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \cdot (1 - k_{ij}) \quad (2.12)$$

Die Nutzung der bisher eingeführten Terme führt bei einer Reihe verschiedener Stoffsysteme bereits zu sehr guten Ergebnissen. So z.B. in Systemen mit Kohlenwasserstoffen, Edelgasen oder Ethern. Treten in dem betrachteten System allerdings zusätzlich assoziative Kräfte, z.B. in Form von Wasserstoffbrücken, auf, so weist das Modell starke Abweichungen zum realen thermodynamischen Verhalten des Systems auf [38]. Diese Störung kann durch die Einführung eines Assoziationsterms kompensiert werden. Der in PC-SAFT genutzte Assoziationsterm

wird bereits durch Chapman *et al.* [31],[39] innerhalb des SAFT-Modells beschrieben. Entsprechend des SAFT-Modells kann eine auftretende Assoziation durch eine Wechselwirkung der Assoziationsseiten zweier harter Kugeln beschrieben werden. Die dafür zusätzlich eingeführten Parameter werden als Assoziationsenergie ϵ^{AiBi} und Assoziationsvolumen κ^{AiBi} bezeichnet. Die Indizes A und B geben hierbei die verschiedenen Assoziationsseiten der jeweiligen Komponente i an, welche später noch weiter erläutert werden. [32]

Die Assoziationsenergie und das Assoziationsvolumen werden für auftretende Assoziationen in Mischungen der Komponenten i und j (*engl.: cross-association*) entsprechend der Ein-Fluid-Theorie und durch Anwendung der Mischungsregeln von Wolbach und Sandler berechnet [31], [39]:

$$\epsilon^{AiBj} = \frac{1}{2} \cdot (\epsilon^{AiBi} + \epsilon^{AjBj}) \quad (2.13)$$

$$\kappa^{AiBj} = \sqrt{\kappa^{AiBi} \cdot \kappa^{AjBj}} \cdot \left(\frac{\sqrt{\sigma_{ii} \cdot \sigma_{jj}}}{\frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})} \right)^3 \quad (2.14)$$

Aus den so bestimmten Parametern kann anschließend zwischen den Assoziationsseiten A und B die Assoziationsstärke Δ^{AiBj} in Mischungen der Komponenten i und j oder Δ^{AB} eines Reinstoffs bestimmt werden [31], [39]

$$\Delta^{AiBj} = g_{ij}^{hs} \kappa^{AiBj} \sigma_{ij}^3 \left(\exp\left(\frac{\epsilon^{AiBj}}{k_B T}\right) - 1 \right) \quad (2.15)$$

Hierbei gibt g_{ij}^{hs} die radiale Verteilungsfunktion (*engl.: radial distribution function*) der Segmente von Komponente i und j in einem harte-Kugel-System, T die Temperatur und k_B die Boltzmann-Konstante an. Aus Gleichung (2.15) lässt sich mit dem

Molanteil x_j der Komponente j und der molaren Dichte ρ , der Anteil der ungebundenen Assoziationsseiten X^{A_i} von jeder Komponente i berechnen [31], [39]:

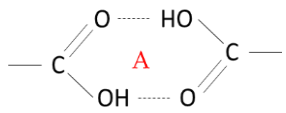
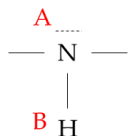
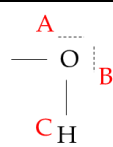
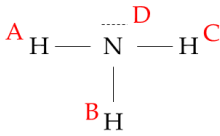
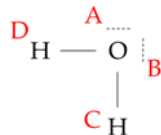
$$X^{A_i} = \left(1 + \rho \sum_j x_j \sum_{B_j} X^{B_j} \cdot \Delta^{A_i B_j} \right)^{-1} \quad (2.16)$$

Wird auch die Assoziation in Form der Helmholtz-Energie ausgedrückt, ergibt sich folgender Term, wobei M_i die Anzahl der Assoziationsseiten von Komponente i beschreibt [38]:

$$\frac{F_{association}}{N_{av} k_B T} = \sum_i x_i \left(\sum_{A_i} \left[\ln(X^{A_i}) - \frac{X^{A_i}}{2} \right] + \frac{1}{2} M_i \right) \quad (2.17)$$

Nach Huang und Radosz [40] lässt sich zwischen verschiedenen Assoziationsschemata unterscheiden. Die Wahl des Assoziationsschemas trägt signifikant zu dem daraus zu berechnenden thermodynamischen Verhalten bei. Meist wird jedoch das Assoziationsschema 2B gewählt, da dies für die meisten Systeme gute Übereinstimmungen mit der Realität aufweist [32]. Eine Übersicht einiger anderer möglicher Assoziationsschemata und Beispiele möglicher Moleküle oder funktioneller Gruppen, welche sich mit bestimmten Schemata beschreiben lassen, ist im Folgenden dargestellt:

Tabelle 2.1: Übersicht einiger Assoziationsschemata mit Beispielmolekülen oder funktionellen Gruppen, entsprechend [40]

Assoziations- schema	Δ -Approximation	Beispielmolekül oder funktionelle Gruppe
1	$\Delta^{AA} \neq 0$	Carbonsäure 
2B	$\Delta^{AA} = \Delta^{BB} = 0$ $\Delta^{AB} \neq 0$	Sekundäres Amin 
3B	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{CC} = 0$ $\Delta^{AC} = \Delta^{BC} \neq 0$	Primärer Alkohol 
4B	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{AC} = \Delta^{BC} =$ $\Delta^{CC} = \Delta^{DD} = 0$ $\Delta^{CD} = \Delta^{BD} = \Delta^{AD} \neq 0$	Ammoniak 
4C	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{CC} = \Delta^{CD} =$ $\Delta^{DD} = 0$ $\Delta^{AC} = \Delta^{AD} = \Delta^{BC} = \Delta^{BD} \neq 0$	Wasser 

In Tabelle 2.1 signalisiert die Approximation der Assoziationsstärke Δ , ob eine Interaktion zwischen den jeweiligen Assoziationsseiten stattfindet oder nicht. Bei den Assoziationsseiten wird zwischen Elektronenakzeptoren und -donoren unterschieden. Wird eine Interaktion zwischen einem Elektronendonator und einem Elektronenakzeptor betrachtet, so ist die Assoziationsstärke von 0 verschieden, da eine Assoziation dieser Seiten stattfindet. Bei zwei Seiten desselben Charakters hingegen ist die Assoziationsstärke aufgrund nicht vorhandener Assoziation als 0 anzunehmen. [40]

Wird das Assoziationsschema 2B betrachtet, besitzt jede Komponente die Assoziationsseiten A und B, sodass als Anzahl der assoziierenden Seiten $M_i = 2$ gilt. Dies ist gleichzusetzen mit einer Akzeptorseite und einer Donorseite, wodurch sich nur bei der Interaktion von A-B eine Assoziation ergibt und sich die Interaktionsenergien bei A-A und B-B Interaktionen zu null ergeben. [40]

Detailliertere Beschreibungen weiterer Assoziationsschemata und einiger Beispielstoffe sind in Huang und Radosz [40] oder Kontogeorgis et. all [41] aufgeführt.

Durch das Hinzufügen des Terms der Assoziation ergibt sich folgende Gleichung für die Berechnungen mit PC-SAFT [38], wobei die einzelnen Terme darunter in Abbildung 2.8 zusätzlich bildlich dargestellt werden:

$$F^{res} = F^{hard\ spheres} + F^{chain\ formation} + F^{dispersion} + F^{association} \quad (2.18)$$

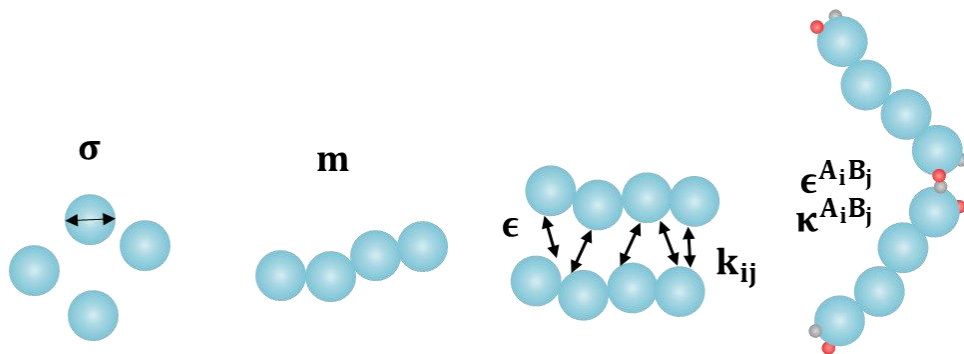


Abbildung 2.8: Erweiterung des PC-SAFT-Modells durch Assoziation

Eine Erweiterung, die in dieser Arbeit zusätzlich betrachtet wird, ist die Implementierung eines Dipolterms, welcher zur Beschreibung polarisierbarer Komponenten dient [42], [43]. Eine Nutzung dieses Terms ermöglicht die Beschreibung aufgrund von Dipolmomenten auftretender, assoziativer Wechselwirkungen. Allerdings liegen nur für wenige Stoffe Reinstoffdaten vor, in welchen zusätzliche Dipolmomente betrachtet werden. Wird die Polarisierbarkeit eines Stoffes allerdings mit in die Modellierung einbezogen, werden als zusätzliche Eingangsparameter das Dipolmoment und die Anzahl polarisierbarer Gruppen eines

Moleküls benötigt. Das Dipolmoment $\mu_{d,i}$ einer Komponente i ist hierbei eine physikalische Größe, welche für eine Vielzahl von Stoffen bekannt ist, während die Anzahl polarisierbarer Gruppen $n_{\mu i}$ ein anzupassender Parameter ist. Bei der Betrachtung kleiner Moleküle hat dieser Parameter allerdings keinen Einfluss und wird als 1 angenommen, da sich das Dipolmoment über das gesamte Molekül erstreckt. Die Berechnung des Dipolterms basiert dabei auf der Betrachtung des Moleküls als Zwei-Zentren-Lennard-Jones Fluid (*engl.: two-center Lennard-Jones*) (2CLJ) mit Punktdipol. Diese Betrachtung beschreibt ein auftretendes Dipolmoment als zwei Lennard-Jones-Seiten, welche um eine Länge L voneinander entfernt sind und ein Punktdipol mit dem Potential μ_i in der geometrischen Mitte des Moleküls auf der Molekülachse aufweisen. [43]

In späteren Veröffentlichungen werden noch weitere Terme zur Verbesserung von PC-SAFT eingeführt. So sind unter anderem ein Elektrostatikterm für die Beschreibung ionenhaltiger Stoffsysteme [44], [45] oder ein Elastizitätsterm für die Betrachtung elastischer Ketten [46], [47] veröffentlicht worden. Der Elastizitätsterm lässt sich für die Modellierung von Gelen nutzen, wie es in dieser Arbeit der Fall ist [3]. Da die Modellierung polymerhaltiger Systeme allerdings von der Modellierung polymerfreier Systeme abweicht, wird im Folgenden zunächst auf die entstehenden Unterschiede eingegangen.

2.4 Thermodynamisches Gleichgewicht von Gelen

Für die Modellierung von Gelen wird das in Kapitel 2.2 vorgestellte φ - φ Konzept angewandt. Bei der Berechnung von Gelen, welche sich in einer Lösungsumgebung befinden, ergibt sich folgende Gleichung:

$$x_i^{Sol} \varphi_i^{Sol} p^{Sol} = x_i^{Gel} \varphi_i^{Gel} p^{Gel} \quad (2.19)$$

Im Vergleich zu normalen Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten unterscheidet sich der Druck innerhalb des Gels von dem Umgebungsdruck. Der Grund dafür ist die elastische Kraft, welche durch die Ausdehnung des Polymernetzwerks bei Aufnahme von Lösungsmittelmolekülen entsteht. Durch diese Kraft werden die Lösungsmittelmoleküle im Inneren des Gels leicht komprimiert, sodass der Druck ansteigt. Die Druckdifferenz ist in Gleichung (2.20) dargestellt, wobei $p^{elastisch}$ den Druck aufgrund der elastischen Kraft und $p^{Solvent}$ sowie p^{Gel} den Druck in der Gel- bzw. der Lösungsmittelphase angibt:

$$p^{Gel} = p^{Solvent} - p^{elastisch} \quad (2.20)$$

Der zweite wichtige Unterschied zu gelfreien Systemen ist die Verteilung der einzelnen Komponenten in beiden Phasen. So können sich die Lösungsmittelmoleküle zwar in die Gelphase hinein bewegen, die Polymermoleküle können allerdings aufgrund ihrer gebundenen Natur von dem dreidimensionalen Netzwerk nicht in die Lösungsmittelphase übergehen. Aus diesem Grund kann das in Gleichung (2.19) beschriebene Isotugazitätskriterium nicht für das Polymer gelöst werden, sondern nur für das Lösungsmittel. In einem n-Komponentensystem ergeben sich folglich n-1 Gleichungen für die Isotugazität der Lösungsmittelkomponenten sowie Gleichung (2.20) für die Einhaltung der Druckdifferenz zwischen Gel und Lösungsmittelphase. [3]

Um diese besonderen thermodynamischen Eigenschaften des Polymernetzwerks genau beschreiben zu können, müssen bestehende Modelle durch Einbindung der Elastizität des Netzwerkes erweitert werden. In der Literatur gibt es für die Beschreibung der Elastizität verschiedene Ansätze. Die bekanntesten sind die Affine-Netzwerktheorie [48] oder die Phantom-Netzwerktheorie [49]. Beide Modelle gehen davon aus, dass die Polymerketten ihre wahrscheinlichste Form annehmen. Jede durch äußere Einwirkung erzwungene Streckung oder Stauchung der Ketten,

entspricht weniger dem wahrscheinlichsten Zustand und besitzt daher eine geringere Entropie, während die innere Energie konstant bleibt. Diese Entropieänderung bewirkt eine rücktreibende Kraft, welche durch das Modell beschrieben werden kann.

Eine Annahme beider Theorien ist die Beschreibung eines Netzwerkes ohne Betrachtung möglicher Netzwerkfehler. Real auftretende Netzwerke weisen meist verschiedene Netzwerkfehler auf. Diese bewirken aufgrund ihrer Struktur einen schwächeren Vernetzungsgrad innerhalb des sich ergebenden Netzwerkes. Eine Übersicht einiger möglicher Netzwerkfehler ist nachfolgend dargestellt [3]:

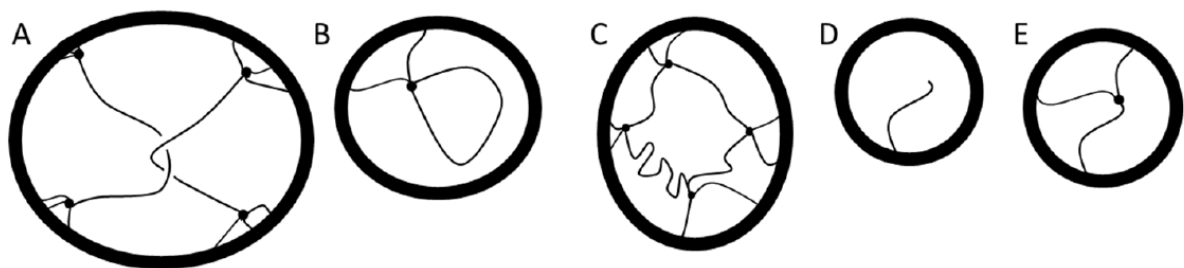


Abbildung 2.9: Übersicht möglicher Netzwerkfehler. A: Verwicklung, B: Schlaufe, C: Unterschiedliche Kettenlängen, D: freies Ende, E: unvollständig besetzter Verknüpfungspunkt [3]

Die Affine-Netzwerktheorie, wie auch die Phantom-Netzwerktheorie vernachlässigen diese Fehler allerdings, indem die Annahme eines idealen Netzwerkes getroffen wird und die genaue Verteilung der Verknüpfungspunkte mit einer Gaußkurve beschrieben wird. [50]

2.4.1 Affine-Netzwerktheorie

Die Affine-Netzwerktheorie kann bildlich so beschrieben werden, dass sich die Verknüpfungspunkte im Gel so bewegen als wären sie in einem elastischen Körper eingegliedert [50]. Sie basiert auf der Annahme, dass sich die Kettensegmente des Netzwerkes unabhängig voneinander verformen können [50]. Gleichzeitig tritt die Verformung allerdings im mikroskopischen Maßstab auf dieselbe Weise auf, wie die

Verformung der gesamten Probe. Das Phänomen wird als affine (lineare) Verformung bezeichnet und kann mit der bildlichen Verformung des elastischen Körpers beschrieben werden. Die Quervernetzungen des Polymernetzwerkes sind an bestimmten Positionen im Raum fixiert, welche durch die Probenverformung bedingt sind [50]. Im Vergleich zur Phantomnetzwerktheorie wird die Fluktuation der Verknüpfungspunkte unterdrückt. Die Probenverformung wird in den Modellen durch das Probendeformationsverhältnis λ (*engl.*: specimen deformation ratio) beschrieben, mit welchem die Positionen der Quervernetzungen bestimmt werden. Die Polymerketten zwischen den Vernetzungen hingegen können sich frei bewegen, besitzen allerdings stets die gleichen Längen zwischen den Vernetzungspunkten. [51]

Im Folgenden ist die Verformung eines Polymernetzwerkes entsprechend der Affine-Netzwerktheorie vergleichend mit dem unverformten Netzwerk dargestellt:



Abbildung 2.10: Verformung entsprechend der Affine-Netzwerktheorie, [51]

In Abbildung 2.10 ist links das unverformte Netzwerk dargestellt, während das verformte Netzwerk rechts abgebildet ist. Die schwarzen Kreise kennzeichnen die mittleren Positionen der Quervernetzungen. Zu erkennen ist, dass sich die Positionen der Quervernetzungen entsprechend der Ausdehnung des gesamten Netzwerkes bewegen. [51]

Die Änderung der Helmholtz-Energie des Netzwerkes zwischen dem spannungsfreien und dem gequollenen Zustand eines Gels wird durch Flory mit folgender Gleichung beschrieben: [50]–[53]

$$\frac{\Delta F}{RT} = \frac{3}{2} n_{Kette} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \quad (2.21)$$

Dabei gibt n_{Kette} die Molzahl der Polymerketten, V das Volumen des Gels in gequollenem Zustand und V_0 das Volumen des Gels im spannungsfreien Zustand an. [8], [11]

2.4.2 Phantom-Netzwerktheorie

Im Vergleich zu der Affine-Netzwerktheorie erlauben James und Guth in der Phantomnetzwerktheorie eine mögliche Fluktuation der Vernetzungspositionen [51], [54]. Die Abweichung der Vernetzungspunkte von ihrer mittleren Position ist hierbei von der Funktionalität des Vernetzers abhängig und, anders als die Affine-Netzwerktheorie, nicht von der makroskopischen Verformung [50]. Auf diese Weise stellen die Affine-Netzwerktheorie und die Phantom-Netzwerktheorie eine obere und eine untere Grenze für die Positionen der Quervernetzungen dar [51]. Im Folgenden sind beide Theorien vergleichend dargestellt:

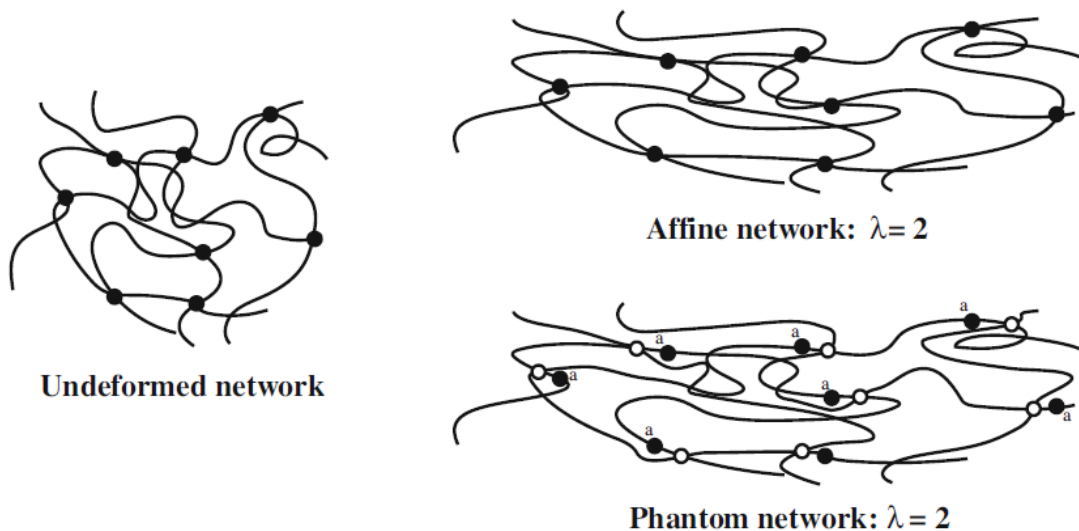


Abbildung 2.11: Vergleich der Affinen-Netzwerktheorie und der Phantom-Netzwerktheorie [51]

In Abbildung 2.11 ist links das unverformte Netzwerk dargestellt, während die Affine- und die Phantom-Netzwerktheorie rechts dargestellt sind. Mit schwarzen Kreisen werden, entsprechend Abbildung 2.10, die mittleren Positionen der Quervernetzungen gekennzeichnet. Die weiß ausgefüllten Kreise kennzeichnen dagegen die Positionen der Schwankungen im Phantomnetzwerk, welche voneinander unabhängig erfolgen können. Es ist zu betonen, dass sich die Modelle lediglich in den Positionen der Quervernetzungen unterscheiden, während die Polymerketten dazwischen dieselben Eigenschaften aufweisen. [51]

Die Änderung der Helmholtz-Energie entsprechend der Phantom-Netzwerktheorie lässt sich mit folgender Gleichung beschreiben, wobei zusätzlich zu den Parametern aus der Affine-Netzwerktheorie (Volumen des Gels im gequollenen Zustand V , Volumen des Gels im spannungsfreien Zustand V_0 , Molzahl der Polymerketten n_{Kette}), die Netzwerkfunktionalität ϕ genutzt wird [51]:

$$\frac{\Delta F}{RT} = \frac{3}{2} \frac{\phi - 2}{\phi} n_{Kette} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \quad (2.22)$$

Der Vergleich von Gleichung (2.22) und Gleichung (2.21) zur Beschreibung der Änderung der Helmholtz-Energie zeigt, dass diese sich lediglich durch den Term $\frac{\phi-2}{\phi}$ unterscheiden, welcher in der Phantom-Netzwerktheorie mit einbezogen wird. Da beide Modelle die Annahme eines idealen Netzwerkes treffen, was als Näherung für ein reales Netzwerk angenommen wird, wird der oben genannte Term in der Literatur oft durch einen Korrekturfaktor f_i ersetzt. Dieser Faktor ersetzt gleichzeitig den Fehler in der Molzahl aktiver Ketten n_{Kette} , sowie die Ermittlung des Volumens im spannungsfreien Zustand. [50]

2.5 Stand der Technik

In der Literatur gibt es verschiedene Modellansätze für die Beschreibung polymerhaltiger Systeme, welche anhand des Netzwerkmodells, sowie der Wahl des g^E -Modells, oder der Zustandsgleichung für die Modellierung der weiteren (polymerfreien) Komponenten unterschieden werden.

In der Entwicklung der Affinen-Netzwerktheorie, näher vorgestellt in Kapitel 2.4.1, wurde noch kein Gleichgewicht mit verschiedenen Lösungsmitteln betrachtet, sodass hier lediglich die Spannung des Gels bei verschiedenen Vernetzeranteilen modelliert wurde. Als Erweiterung einer Zustandsgleichung kann sie allerdings auch für die Berechnungen verschiedener Mischungen genutzt werden. Die Kettenlänge des Polymers, welche für die Berechnung notwendig ist, wird dabei mittels einer Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Kettenlängenverteilung berechnet [52]. Zusätzlich wird für die Berechnungen ein Parameter eingeführt, welcher auftretende Defekte des Netzwerkes (näher beschrieben in Kapitel 2.4) in die Modellierung mit einbezieht. Die Nutzung der Affine-Netzwerktheorie ermöglicht, entsprechend der Ergebnisse von Paul J. Flory [52] den elastischen Druck von Butylkautschuk in Abhängigkeit von dessen Quellgrad bei verschiedenen Vernetzeranteilen bestimmen [52]. Weitere Veröffentlichungen bewiesen auch gute Anwendbarkeit des Modells auf die Berechnung des Elastizitätsmoduls von Tetra-PEG-Gelen [49] bei einer niedrigen Ausdehnung der Ketten. Durch die Arbeit von Akagi *et al.* [49] konnte auch gezeigt werden, dass bei hoher Ausdehnung durch das Phantom-Netzwerkmodell eine bessere Übereinstimmung erzielt werden kann [49], wie es bereits durch Paul J. Flory in früheren Arbeiten vorhergesagt wurde [55], [56].

K. Poschlad [18] untersuchte in ihrer Arbeit unter anderem die Unterschiede aufgrund der Nutzung der verschiedenen g^E -Modelle UNIQUAC (*engl.: Universal Quasi Chemical Theory*) und Koningsveld-Kleintjens in Kombination mit Netzwerkmodellen. Das Koningsveld-Kleintjens-Modell stellt eine Erweiterung des Gittermodells von Flory

und Huggins dar, welches das Verhalten von Polymerlösungen beschreibt [18]. Die genutzten Netzwerkmodelle sind die erweiterte Affine- und erweiterte Phantom-Netzwerktheorie. Die Erweiterung der Netzwerkmodelle basiert auf der Einführung eines Parameters C nach Hüther, welcher der Korrektur von Netzwerkfehlern dient [57]. In Poschlads Arbeit wurden wässrige Polymerlösungen von PNIPAAm vermessen und modelliert und auf den Einfluss von Ascorbinsäure und Nicotinsäure untersucht [18]. Diese Analysen dienen der Untersuchung der Hydrogele als System zur Abgabe von Arzneimitteln (*engl.: drug-delivery system*). Aus dieser Arbeit kann insgesamt eine bessere Übereinstimmung der Modelldaten unter Nutzung des UNIFAC-Modells anstelle des Koningsveld-Kleintjens-Modells für das System PNIPAAm-Wasser abgeleitet werden, wobei in den ternären Systemen zur Analyse der Wirkstoffaufnahme und -abgabe das Koningsveld-Kleintjens-Modell bessere Ergebnisse liefert. Gleichzeitig konnten für das System PNIPAAm-Wasser geringfügig bessere Übereinstimmungen unter Nutzung der erweiterten Phantom-Netzwerktheorie gezeigt werden, sodass hier die Nutzung des UNIQUAC-Modells in Kombination mit der erweiterten Phantom-Netzwerktheorie die besten Ergebnisse ergab. Bei der Modellierung des Systems PNIPAAm-Wasser-Ascorbinsäure, oder auch PNIPAAm-Wasser-Nicotinsäure ergaben sich jedoch bei beiden g^E -Modellen unter Anwendung der erweiterten Affinen-Netzwerktheorie bessere Übereinstimmungen, sodass abschließend für die Modellierung der ternären Systeme die Nutzung des Koningsveld-Kleintjens-Modells mit der erweiterten Affinen-Netzwerktheorie empfohlen wird. [18]

In der Arbeit von Poschlad konnte weiterhin gezeigt werden, dass im Gleichgewicht mit Wasser die größten Unterschiede beider Netzwerkmodelle bei niedrigen Quellgraden auftreten [18]. Für diesen Vergleich wurde der Druckunterschied zwischen der Gelphase und der Wasserphase in Abhängigkeit des Quellgrades betrachtet. Die Berechnung der Druckdifferenz erfolgte entsprechend folgender Gleichung:

$$\Delta P = p^{\text{Gel}} - p^{\text{Wasser}} \quad (2.23)$$

Mit dieser Berechnung lässt sich der Druckunterschied schematisch folgendermaßen beschreiben:

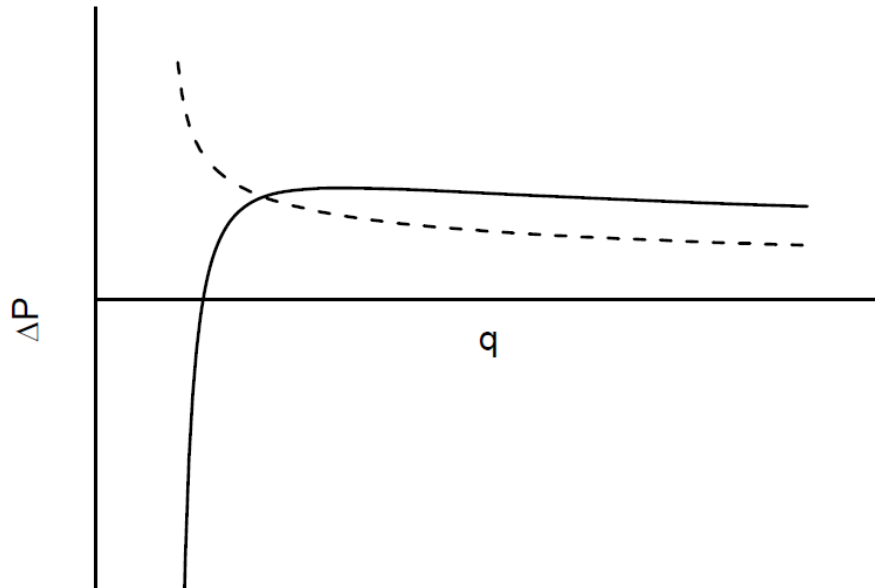


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des Druckverlaufs der erweiterten Affine-Netzwerktheorie (durchgezogene Linie) und der erweiterten Phantom-Netzwerktheorie (gestrichelte Linie) [18]

Für höhere Quellgrade liefern beide Netzwerkmodelle, entsprechend Abbildung 2.12, einen ähnlichen Druckverlauf. Bei niedrigen Quellgraden jedoch, zeigen sich starke Abweichungen der Modelle [18]. Wenn der Quellvorgang entsprechend des Verhaltens einer gestauchten oder gestreckten Feder beschreiben lässt, so bewirkt das Quellen des Hydrogels aufgrund der Federausdehnung einen höheren Druck in der Gelphase. In diesem Fall muss die Druckdifferenz positiv sein, was mit den Verläufen der beiden Modelle in Abbildung 2.12 übereinstimmt. Liegt das Gel im geschrumpften Zustand vor, so hat dies den gegenteiligen Effekt und die Druckdifferenz müsste negativ sein. Diese Überlegungen entsprechen dem Verlauf der Affinen-Netzwerktheorie [18]. Die Phantom-Netzwerktheorie hingegen zeigt gerade bei der Beschreibung von Gelen im geschrumpften Zustand eine starke Abweichung, sodass die Affine-Netzwerktheorie durch Poschlad als physikalisch sinnvoller

eingearbeitet wird [18]. Diese Beobachtung durch Poschlad wurde bereits durch Flory [56] vorausgesagt und Akagi *et al.* bestätigt. In der Veröffentlichung postulierte Flory, dass die Phantom-Netzwerktheorie für den verdünnten Zustand (gequollenes Gel) anwendbar ist, da hier die Möglichkeit der Verknüpfungspunkte zur Fluktuation größer ist [56], das Modell jedoch bei zu geringen Quellgraden nicht das reale Verhalten des Gels abbilden kann. Dieses Verhalten, konnte durch Akagi *et al.* [49] ebenfalls gezeigt werden. Weiterhin zeigten Akagi *et al.* nicht nur, dass die Phantom-Netzwerktheorie für hohe Quellgrade geeignet ist, sondern auch, dass sie ab einem gewissen Quellgrad eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten aufweist, als die Affine-Netzwerktheorie. Aus diesem Grund wird darauf hingewiesen das Modell entsprechend des erwarteten Quellgrades auszuwählen [49]. Diese Ergebnisse erklären außerdem die besseren Ergebnisse von Poschlad im System PNIPAAm-Wasser als System welches große Quellgrade aufweist, unter Anwendung der erweiterten Phantom-Netzwerktheorie, verglichen mit der Affine-Netzwerktheorie. [18], [49]

Eine Erweiterung der Affine-Netzwerktheorie wurde durch Miao *et al.* [58] entwickelt und in späteren Arbeiten als Grundlage der Erweiterung der Zustandsgleichung PC-SAFT auf elastische Komponenten etabliert [3], [47], [59]. Diese Weiterentwicklung besteht in der Einführung eines Terms für die Betrachtung der maximalen Ausdehnung der Polymerketten. Auf diese Weise erhält das Polymernetzwerk eine obere Grenze für die Ausdehnung der Ketten, was besonders auf Netzwerke mit einer kurzen Kettenlänge und/oder einer starken Repulsion zwischen den Monomeren Einfluss hat. Als Beispiel ist hier ein stark vernetztes Hydrogel zu nennen. [58]

Mit der Erweiterung von Miao *et al.* [58] ergibt sich aus der Affine-Netzwerktheorie durch Einbeziehung der Kettenlänge N folgende Gleichung für die freie Energie:

$$F^{elast} = \frac{3}{2} \left(\frac{\alpha^2 - 1}{\left(1 - \frac{\alpha^2}{N}\right)^d} \right) - 3 \ln(\alpha) \quad (2.24)$$

Dabei gibt d die Abweichung der elastischen Energie aufgrund der endlichen Ausdehnung an, für welchen in der ursprünglichen Theorie nach Flory $d=0$ und bei endlicher Ausdehnung $d=1$ gilt [18]. Zusätzlich gibt α den Quellparameter, welcher durch das Verhältnis von R und R_0 , welche den Gauss-Radius einer einzelnen Polymerkette und die Ausdehnung der Polymerkette angeben, berechnet werden kann:

$$\alpha = \sqrt{\frac{R^2}{R_0^2}} \quad (2.25)$$

Der maximale Quellgrad α_{max} welcher die Grenze des Systems beschreibt, lässt sich entsprechend Miao *et al.* [58] ebenfalls über die Kettenlänge berechnen:

$$\alpha_{max} = \sqrt{\frac{R_{max}^2}{R_0^2}} = N^{\frac{1}{2}} \quad (2.26)$$

Diese Beschreibung der elastischen freien Energie nach Miao *et al.* [58] stellte, wie bereits erwähnt, die Basis für den durch Arndt und Sadowski [47] entwickelten Elastizitätsterm der Zustandsgleichung PC-SAFT dar. Diese Berechnung der freien elastischen Enthalpie nach Arndt und Sadowski [47] ist in Gleichung (2.27) aufgeführt:

$$\frac{F^{elastisch}}{N_{av}k_B T} = x_{polymer} \frac{\phi - 2}{\phi} \left[\frac{3}{2} \cdot \frac{\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{2}{3}} - 1}{1 - \left(\frac{V}{V_{max}}\right)^{\frac{2}{3}}} - \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \right] \quad (2.27)$$

In dieser Berechnung bezeichnet ϕ die Netzwerkfunktionalität, welche entsprechend der Arbeit von Maurer *et al.* [60] eingeführt wurde um Abweichungen von einem ideal

monodispersen Netzwerk zu korrigieren. Für ein ideales Netzwerk in einem PNIPAAm-MBA-Gel kann $\phi = 4$ angenommen werden, da durch die Wahl von MBA als Vernetzer gleichzeitig maximal vier Seitenketten an einem Vernetzermolekül auftreten können (in Abbildung 2.4 bildlich dargestellt), was allerdings aufgrund der strukturellen Einschränkungen im Gel nicht auftritt. In Untersuchungen von Arndt konnte für PNIPAAm-MBA-Gele eine Netzwerkfunktionalität realer wässriger Systeme von 2,24 [3] bestimmt werden, in welcher die Betrachtung von Netzwerkfehlern mit in das Modell einbezogen wurde. Bei dieser Netzwerkfunktionalität sind 2,24 Polymerketten mit einem Vernetzermolekül verbunden [3]. In Gleichung (2.27) wird zusätzlich mit $x_{polymer}$ der Molanteil des Polymers innerhalb des Gels, V das Gleichgewichtsvolumen des Gels, V_0 das Volumen des Referenzzustandes und V_{max} maximale Volumen des gequollenen Gels beschrieben. [3]

Das Gleichgewichtsvolumen kann mit Gleichung (2.28) durch die Anzahl der Polymerketten berechnet werden. Analog dazu erfolgt die Berechnung des Gels im Referenzzustand ohne Lösungsmittel bei $x_{polymer} = 1$ [3]:

$$V = \frac{n_{polymer}}{x_{polymer}} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (2.28)$$

Bei der Berechnung von V_0 ist jedoch keine Betrachtung des Elastizitätsterms notwendig, da das Gel in diesem Zustand nicht quellen oder schrumpfen kann. Hierfür kann das unter Gleichung (2.18) aufgeführte PC-SAFT-Modell ohne den Elastizitätsterm angewandt werden. [3]

Das maximale Volumen des Gels ist eine theoretische Größe. Für diese Berechnung werden die vernetzten Polymerketten, wie bereits in der Affinen-Netzwerktheorie angenommen [52], als ein ideales tetraedrisches monodisperses Netzwerk betrachtet,

deren Länge durch die theoretische Anzahl sphärischer Segmente mit dem temperaturabhängigen Segmentdurchmesser multipliziert wird [47].

$$V_{max} = n_{crosslinker} N_{av} \left(\frac{\sqrt{2}^3}{2} \sin \left(\frac{109,5^\circ}{2} \cdot \frac{\pi}{180^\circ} \right) \cdot m_{polymer}^{seg} d_{polymer} \right)^3 \quad (2.29)$$

Für PNIPAAm-Gele wird die Segmentanzahl des Polymers als die Anzahl Monomere in einer Polymerkette angenommen, wie es durch Arndt [47] beschrieben wird. Diese kann dabei mit folgenden Gleichungen aus dem Anteil des Vernetzers y (Vernetzungsgrad) und der Molaren Masse des Monomers $M_{monomer}$ berechnet werden:

$$n_{crosslinker} = \frac{m_{monomer}}{M_{monomer}} \cdot \frac{y}{1-y} \quad (2.30)$$

$$y = \frac{n_{crosslinker}}{n_{crosslinker} + n_{monomer}} \quad (2.31)$$

$$n_{polymer} = \frac{\phi}{2} \cdot n_{crosslinker} \quad (2.32)$$

Die zuvor aufgeführten Berechnungen werden für die Modellierung von Polymeren bei einer Monomermasse von 1 g durchgeführt.

Mit dieser Erweiterung des PC-SAFT-Modells durch einen Elastizitätsterm $F^{elastic}$ ergibt sich folgende Gleichung für die freie Enthalpie [3]:

$$F^{res} = F^{hard\ spheres} + F^{chain\ formation} + F^{dispersion} + F^{association} + F^{elastic} \quad (2.33)$$

Mit diesem Modell wurden in der Literatur bereits Phasengleichgewichte der Polymere PNIPAAm und Polyvinylcaprolactam (PVCL) in Wasser berechnet, sowie der Einfluss von Alkoholen, Dimethylformamid, Polyethylenglycol, Aceton oder verschiedenen Salzen auf das Gleichgewicht der wässrigen Polymerlösungen [2], [16].

Zusätzlich wurde die Dampfsorption verschiedener organischer Verbindungen von Naturkautschuk und die Quellung unter Toluol betrachtet [46], [61]. Auf diese Weise wurde in den Arbeiten die Anwendbarkeit des Modells auf ternäre Systeme geprüft und konnte eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten gezeigt werden.

Bisher erfolgte in der Literatur noch keine Modellierung von Gelen in Mischungen aus hydrophilen und hydrophoben Komponenten, oder die generelle Betrachtung hydrophober Komponenten mit einem hydrophilen Polymer, sodass die Grenzen der Zustandsgleichung PC-SAFT, sowie anderer Modelle in diesem Bereich noch nicht bekannt sind. Im Rahmen dieser Arbeit sollen daher in diesem Zusammenhang auftretende Grenzen des verwendeten Modells aufgezeigt und beschrieben werden. Weiterhin wurden in bisherigen Arbeiten nur binäre, oder ternäre Systeme aus dem Gel und maximal zwei Lösungsmitteln betrachtet. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit auch die Anwendbarkeit des Modells auf Mehrkomponentensysteme und zusätzlich in Mischungen aus hydrophilen und hydrophoben Komponenten geprüft. Diese Untersuchungen zur Prüfung der Grenzen des Modells sind essenziell für die Modellierung von polymerhaltigen Systemen, welche in dieser Arbeit tiefere Einblicke in die Thermodynamik der Gelsysteme liefern soll und für eine erste Einschätzung des Einflusses verschiedener funktioneller Gruppen genutzt wird.

3 Material und Methoden

In dieser Arbeit wird die Modellierung von PNIPAAm-Gelen mit PC-SAFT untersucht. Dafür wurden die binären Quellgleichgewichte der Gele in verschiedenen Lösungsmitteln experimentell untersucht. Anschließend erfolgte auf Basis dieser experimentellen Daten die Modellierung gelhaltiger Systeme. In diesem Kapitel werden zunächst die Materialien und Methoden der experimentellen und anschließend der theoretischen Untersuchungen beschrieben.

3.1 Experimentelle Untersuchungen

Bei den experimentellen Untersuchungen wird zwischen der Gelsynthese und der Vermessung der Quellgleichgewichte unterschieden. Für beide Teile werden im Folgenden die Materialien und Methoden aufgeführt und erläutert.

3.1.1 Gelsynthese

Für die Gelherstellung wurde die Synthesemethode nach Poschlad [18] angewandt. Hierfür wurden folgende Materialien genutzt:

Tabelle 3.1: Genutzte Chemikalien und Mengen zur Gelsynthese für verschiedene Vernetzeranteile

Chemikalie	Menge	Massenanteil (bezogen auf NIPAAm)	Reinheit	Hersteller
NIPAAm	2,175 g	1	≥ 98%	abcr GmbH
MBA	0,0152 g	0,007	≥ 99%	Sigma-Aldrich
	0,0305 g	0,014		
	0,0435 g	0,02		
	0,0761 g	0,035		
	0,1088 g	0,05		
NADS	2,5 mg	0,001	≥ 97,0%	Honeywell Fluka
APS	2,5 mg	0,001	≥ 98,0%	Sigma-Aldrich
VE-Wasser	23 g	10,57	-	-

Im ersten Schritt des Herstellprozesses wurden NIPAAm und MBA in Wasser gelöst und 30 min mit Stickstoff begast. Die Begasung erfolgte um Sauerstoff aus dem System auszutragen, da dieser die Polymerisationsreaktion verhindern kann. In dieser Arbeit werden Gele mit verschiedenen Vernetzergehalten betrachtet, sodass die MBA-Konzentration bei der Einwaage je nach gewünschtem Vernetzungsgrad entsprechend Tabelle 3.1 variiert wurde. Während der Stickstoff-Begasung der Mischungen wurden die angegebenen Mengen NADS und APS mit je 1 mL Wasser versetzt und darin gelöst. Die beiden Lösungen wurden separat hergestellt, um die Radikalbildung erst in der NIPAAm-MBA-Lösung erfolgen zu lassen. Für den Start der Polymerisation wurden die NADS- und APS-Lösungen zu der NIPAAm-MBA-Lösung gegeben und kurz geschüttelt. Anschließend wurde die Polymerisationsmischung in eine aufgeschnittene Spritze (Braun, 10 mL) gegeben und mit Parafilm verschlossen, um den Kontakt der Lösung mit weiterem Sauerstoff zu verhindern. Auf diese Weise wurden zylinderförmige Gele hergestellt. Die

Herstellung der Gele in den aufgeschnittenen Spritzen und das Aussehen der hergestellten Gele ist im Folgenden dargestellt:

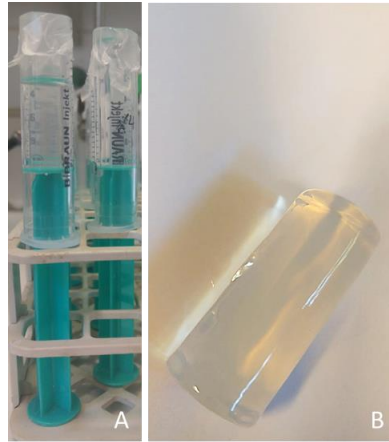


Abbildung 3.1: Gelierung in aufgeschnittenen Spritzen (A), hergestelltes Gel (B)

Die Reaktionslösung wurde für 24 h unberührt stehen gelassen. Auf diese Weise konnte eine vollständige Polymerisation sichergestellt werden. Anschließend wurden die Gele in Wasser gegeben, um übrige Komponente (APS, NADS und ggf. verbliebene Monomer-, oder Vernetzermoleküle) aus dem Gel herauszuwaschen. Hierfür wurde das Wasser zusätzlich in den darauffolgenden zwei Tagen täglich ausgetauscht.

3.1.2 Binäre Phasengleichgewichte

Für die Vermessung der binären Phasengleichgewichte wurden die Gele zugeschnitten. Hierbei wurden die Gele mit einem Skalpell in etwa 1,5 cm hohe zylindrische Stücke geschnitten.

Es wurden die Phasengleichgewichte von PNIPAAm mit VE-Wasser, Essigsäure, Butanol, Butylacetat und Hexan untersucht. Die genutzten Chemikalien sind im Folgenden aufgeführt:

Tabelle 3.2: Genutzte Lösungsmittel zur Bestimmung der Quellgleichgewichte

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Butanol	≥ 99,5%	Chemsolute
Butylacetat	≥ 99,0%	Chemsolute
Essigsäure	≥ 99,0%	Chemsolute
Ethanol	≥ 99,5%	Chemsolute
Hexan	≥ 99,0%	Chemsolute

Für die Vermessung wurde zunächst ein Lösungsmittelaustausch mit den jeweiligen Lösungsmitteln durchgeführt. Für die Phasengleichgewichte mit Butylacetat, Butanol und Hexan erfolgte jedoch erst ein Lösungsmittelaustausch mit Ethanol, aufgrund der besseren Mischbarkeit dieser Lösungsmittel mit Ethanol. Der Lösungsmittelaustausch erfolgte in einer DURAN-Glasflasche, in welcher sich aus Drahtgewebe gefertigte zylindrische Einsätze befinden. Das Lösungsmittel wurde in die Flasche hineingefüllt und die Gele in die flüssigkeitsdurchlässigen Drahtzylinder hineingelegt. Auf diese Weise konnte durch zusätzliches Rühren eine Durchströmung des Drahtgewebes und somit auch eine Umströmung des Gels durch das Lösungsmittel erreicht werden. Dies bewirkte eine Erhöhung des Stofftransportes des Wassers aus dem Gel in das umgebende Lösungsmittel und konnte so einen schnelleren Lösungsmittelaustausch gewährleisten. Der Aufbau ist im Folgenden schematisch dargestellt:

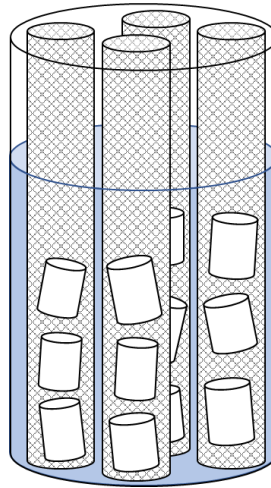


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Lösungsmittelaustausches

Die Durchmischung der Lösung erfolgte für 24 h. Anschließend wurde das Lösungsmittel erneuert, sodass das Lösungsmittel insgesamt drei Mal ausgetauscht wurde. Abschließend wurden die Gele aus den Drahtzylindern heraus in reines Lösungsmittel gegeben und bei der gewünschten Temperatur equilibriert. Es wurden in dieser Arbeit die Phasengleichgewichte bei 19 °C, 24 °C und 30 °C vermessen. Die Phasengleichgewichte bei 19 °C wurden in einem klimatisierten Labor equilibriert, während die Phasengleichgewichte bei höheren Temperaturen in einem Schüttelwasserbad (Typ OLS200, Grant Instruments (Cambridge) Ltd, Thermostat Typ RC 25 CS, LAUDA DR. R. WOBSE GmbH & Co. KG) equilibriert wurden. Bei den im klimatisierten Labor vermessenen Proben erfolgte die Equilibrierung für 72 h. Die im Schüttelwasserbad equilibrierten Proben wurden zunächst für 24 h geschüttelt und anschließend für 48 h bei der jeweiligen Temperatur equilibriert.

Für die Vermessung des Quellgrades der equilibrierten Proben wurden diese zunächst gewogen, anschließend im Vakuumofen (Typ VT 6060 M-BL, Thermo SCIENTIFIC) bei 30 °C getrocknet und erneut gewogen. Auf diese Weise konnte die Masse des sich im Gleichgewicht befindenden Gels sowie die Masse des Referenzzustandes (reines Polymer) bestimmt werden. Die Berechnung des Quellgrades q erfolgte entsprechend

Gleichung (3.1), wobei m_{eq} die Masse des equilibrierten und m_{tr} die Masse des getrockneten Polymers angibt:

$$q = \frac{m_{eq}}{m_{tr}} \quad (3.1)$$

3.2 Theoretische Untersuchungen

Die theoretischen Untersuchungen unterteilen sich in die Modellierung polymerfreier und polymerhaltiger Systeme. Im ersten Schritt erfolgte die Implementierung des originalen PC-SAFT-Modells ohne die Betrachtung des Elastizitätsterms zur Modellierung polymerfreier Systeme. Dabei wurden die in Tabelle 3.2 gelisteten Lösungsmittel als Reinstoffe und in binären Phasengleichgewichten modelliert. Im nächsten Schritt erfolgte die Implementierung des Elastizitätsterms zur polymerhaltiger Systeme. Dabei wurde die Modellierung von Quellgleichgewichten in reinen Lösungsmitteln und die Erweiterung auf Mehrkomponentensysteme durchgeführt. In jedem dieser Schritte erfolgte zusätzlich eine Prüfung der richtigen Implementierung des Modells durch Reproduktion in der Literatur veröffentlichter Simulationsdaten.

3.2.1 Modellierung von polymerfreien Systemen

Bei der Implementierung der Modellierung polymerfreier Systeme erfolgte zunächst die Validierung des Modells und der genutzten Reinstoffparameter über Dampfdruck- und Dichteberechnungen. Analog erfolgte ggf. eine Bestimmung neuer Reinstoffparameter über Dampfdruck- und Dichtedaten. Anschließend wurden binäre Phasengleichgewichte modelliert, um die für Mischungen benötigten binären Interaktionsparameter aller Komponenten untereinander zu bestimmen. Im

Folgendes wird daher zunächst das Vorgehen zur Validierung und Bestimmung der Reinstoffdaten und anschließend die Berechnung binärer VLE-Daten erläutert.

Für die Modellierungen wurde eine durch Zach Baird [62] veröffentlichte Version des originalen PC-SAFT-Modells in Python, bestehend aus den Termen der harten Kette, Dispersion, Assoziation und Dipol genutzt und abgeändert. Dabei wurde die Berechnung des assoziativen Anteils auf die Betrachtung von zwei assoziativen Seiten pro Segment eines Polymers erweitert und Fehler in dem Modell im Verlauf der Arbeit korrigiert.

Um das Modell selbst, sowie die genutzten Reinstoffparameter zu validieren, wurden Dampfdruck- und Dichtedaten genutzt, welche mit den Literaturdaten verglichen wurden. Die betrachteten Lösungsmittel und die genutzten Reinstoffparameter sind in Tabelle 3.3 aufgeführt:

Tabelle 3.3: Reinstoffparameter der Lösungsmittel

Lösungsmittel	m_i	σ_i	$\frac{\epsilon_i}{k_B}$	$\kappa^{A_i B_j}$	$\frac{\epsilon^{A_i B_j}}{k_B}$	$\mu_{d,i}$	n_{μ_i}
	[–]	[Å]	[K]	[–]	[K]	[D]	[–]
Methan[32]	1,0000	3,7039	150,03	-	-	-	-
Hexan[32]	3,0576	3,7983	236,77	-	-	-	-
Toluol[32]	2,8149	3,7169	285,69	-	-	-	-
Essigsäure[38]	1,3403	3,8582	211,59	0,07555	3044,4	-	-
1- Butanol[38]	2,7515	3,6139	259,59	0,006692	2544,6	-	-
Butylacetat[63]	3,9706	3,5440	241,93	-	-	1,86	1
Methanol[38]	1,5255	3,2300	188,90	0,035176	2899,5	-	-
Wasser[44]	1,2047	2,7927 + f(T)	353,95	0,0451	2425,67	-	-

Bei den gelisteten Parametern wird für die Beschreibung des Segmentdurchmessers von Wasser zusätzlich eine Temperaturabhängigkeit eingeführt, welcher die Dichteanomalie des Wassers zwischen 0 °C und 100 °C korrigiert [44]:

$$f(T) = 10,11 \text{ \AA} \cdot e^{-0,01775 \frac{1}{K} \cdot T} - 1,1417 \text{ \AA} \cdot e^{-0,01146 \frac{1}{K} \cdot T} \quad (3.2)$$

Mit den in Tabelle 3.3 aufgeführten Parametern wurden Dampfdruck und Dichte zur Eignungsprüfung dieser Parameter bei verschiedenen Temperaturen berechnet. Für die Bestimmung neuer Reinstoffparameter wurde eine Minimierung der Abweichung des berechneten Dampfdrucks und der berechneten Dichte zur Literatur unter Nutzung der Optimierungsfunktion `scipy.optimize.minimize('BFGS')` durchgeführt [38].

Modellierung der Dichte

Die Dichteberechnung in Reinstoffsystemen oder später auch von Mischungen erfolgte durch Iteration, wobei als Startwert für die Teilchendichte folgende Gleichung genutzt wurde:

$$\rho_0 = \frac{6}{\pi} \cdot \eta \cdot \left(\sum_i x_i m_i d_i^3 \right)^{-1} \quad (3.3)$$

Dabei gibt η die reduzierte Dichte (*engl.: reduced density*) oder auch Packungsdichte (*engl.: packing fraction*), x_i den Molanteil von Komponente i und d_i den temperaturabhängigen Segmentdurchmesser an. Für den Startwert wird die reduzierte Dichte zunächst in einer Flüssigphase als 0,5 oder in einer Dampfphase als 10^{-10} angenommen. Der temperaturabhängige Segmentdurchmesser d_i der Komponente i dagegen wird entsprechend folgender Gleichung über die Reinstoffparameter, die Boltzmann-Konstante k_B und die Temperatur T berechnet:

$$d_i(T) = \sigma_i \cdot \left[1 - 0,12 \cdot e^{-\frac{3\epsilon_i}{k_B T}} \right] \quad (3.4)$$

Ausgehend von dem Startwert für die Berechnung der Dichte, wird diese variiert bis der Systemdruck mit dem durch das Modell berechneten Druck übereinstimmt. Innerhalb des Modells werden für die Berechnung des Drucks, entsprechend Gross und Sadowski [32], [38], zusätzlich der Kompressibilitätsfaktor Z und die Teilchendichte ρ berechnet. Mit diesen Werten wird durch Nutzung der folgenden Gleichung die Druckberechnung durchgeführt:

$$P = Z k_B T \rho \cdot \left(10^{10} \frac{\text{\AA}}{m} \right)^3 \quad (3.5)$$

Für die Berechnung der Dichte in Python wird die Optimierungsfunktion `scipy.optimize.minimize(,BFGS')` genutzt, welche die Abweichung des eingegebenen Drucks von dem berechneten Druck minimiert. Als Abbruchkriterium wird hierfür eine absolute Abweichung des Drucks um 10^{-5} Pascal genutzt.

Modellierung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten

Der zweite Wert, welcher bei der Validierung der Reinstoffdaten genutzt wurde, ist der Dampfdruck. Für diese Berechnung wird lediglich der Druck unter Nutzung der Funktion `scipy.optimize.minimize(,BFGS')` iteriert, bis das Isofugazitätskriterium bei dem iterierten Druck nahezu erfüllt ist:

$$(\varphi_L \cdot x - \varphi_V \cdot y)^2 < 10^{-15} \quad (3.6)$$

In Gleichung (3.6) geben x und y die Zusammensetzung der flüssigen sowie der Dampfphase an, welche bei Reinstoffen jeweils den Wert 1 besitzen. Wird ein Gemisch betrachtet, so muss bei der Berechnung des Dampfdrucks gleichzeitig die

Zusammensetzung der Dampf- und Flüssigphase iteriert werden, wie im Folgenden beschrieben wird.

Für die Berechnung von mehreren Komponenten wird ein isothermer Flash oder bei Iteration der Temperatur ein isobarer Flash angewandt. Die Berechnung nutzt als weitere Parameter den Verteilungskoeffizienten K_i (engl.: *partition coefficient*) und den Molanteil des Dampfes β (engl.: *vapor fraction*), welche wie folgt definiert sind:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (3.7)$$

$$\beta = \frac{n_{Dampf}}{n_{Dampf} + n_{Flüssig}} \quad (3.8)$$

Dabei geben x_i und y_i den Molanteil der Komponente i in der Flüssig- und in der Dampfphase an, während $n_{Flüssig}$ und n_{Dampf} die Molmengen in der jeweiligen Phase bezeichnen. Weiterhin wird auch die Zusammensetzung des Feeds benötigt. Diese ist notwendig, da ausgehend von dieser Zusammensetzung die Zusammensetzungen der entstehenden Dampf- und Flüssigphase berechnet werden.

Der Algorithmus zur Berechnung der Zusammensetzung der einzelnen Phasen wendet folgende Schritte an:

1. **Berechnung der Startwerte:** Für den Algorithmus werden für den Verteilungskoeffizienten K_i und die Zusammensetzung des Feeds z_i Startwerte benötigt. Da Literaturwerte für die Zusammensetzung der einzelnen Phasen vorliegen, wird aus diesen der Verteilungskoeffizient berechnet und als Startwert genutzt. Alternativ lässt sich auch die Berechnung nach Michelsen [64] auf Basis des kritischen Drucks $P_{c,i}$ und der Temperatur $T_{c,i}$ der jeweiligen Komponente i anwenden:

$$K_i = \frac{P_{c,i}}{P} \cdot \exp\left(5,42 \cdot \left(1 - \frac{T_{c,i}}{T}\right)\right) \quad (3.9)$$

Für die Zusammensetzung des Feeds z_i wird als Startwert das arithmetische Mittel aus der Zusammensetzung der flüssigen und der Dampfphase gebildet.

2. **Berechnung des Molanteil des Dampfes:** Ausgehend von den Startwerten für den Verteilungskoeffizienten K_i und die Zusammensetzung des Feeds z_i , wird der Molanteil des Dampfes berechnet indem folgende Gleichung numerisch gelöst wird:

$$\sum_{i=1}^c \frac{z_i(1 - K_i)}{1 + \beta(K_i - 1)} = 0 \quad (3.10)$$

Hierbei beschreibt c die Anzahl der im Gemisch vorliegenden Komponenten. Die Gleichung wird ebenfalls unter Nutzung der `scipy.optimize.minimize(,BFGS')`-Funktion berechnet. Als Startwert wird $\beta = 0,2$ vorgegeben.

3. **Berechnung der Zusammensetzungen von Dampf- und Flüssigphase:** Ausgehend von dem genutzten Verteilungskoeffizienten und dem berechneten Molanteil des Dampfes, werden mit den Rachford-Rice-Gleichungen die Variablen x_i und y_i berechnet:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \beta(K_i - 1)} \quad (3.11)$$

$$y_i = K_i \cdot x_i \quad (3.12)$$

4. **Berechnung eines neuen Verteilungskoeffizienten:** Für die nächste Iteration wird ein neuer Verteilungskoeffizient benötigt, welcher durch das Verhältnis der Fugazitäten in den Phasen mit dem zuvor genutzten Verteilungskoeffizienten berechnet wird:

$$K_i^{k+1} = K_i^k \cdot \frac{f_i^L}{f_i^V} = K_i^k \cdot \frac{\varphi_i^L \cdot x_i}{\varphi_i^V \cdot y_i} \quad (3.13)$$

Die nächste Iteration wiederholt die Schritte 2-4, bis folgende Gleichung erfüllt ist:

$$\sum_{i=1}^c (\varphi_i^L x_i - \varphi_i^V y_i)^2 < 10^{-10} \quad (3.14)$$

Bei der vollständigen Berechnung eines VLEs wird die Berechnung des Dampfdrucks mit der Berechnung der Zusammensetzungen der einzelnen Phasen kombiniert, sodass folgender Algorithmus durchgeführt wird:

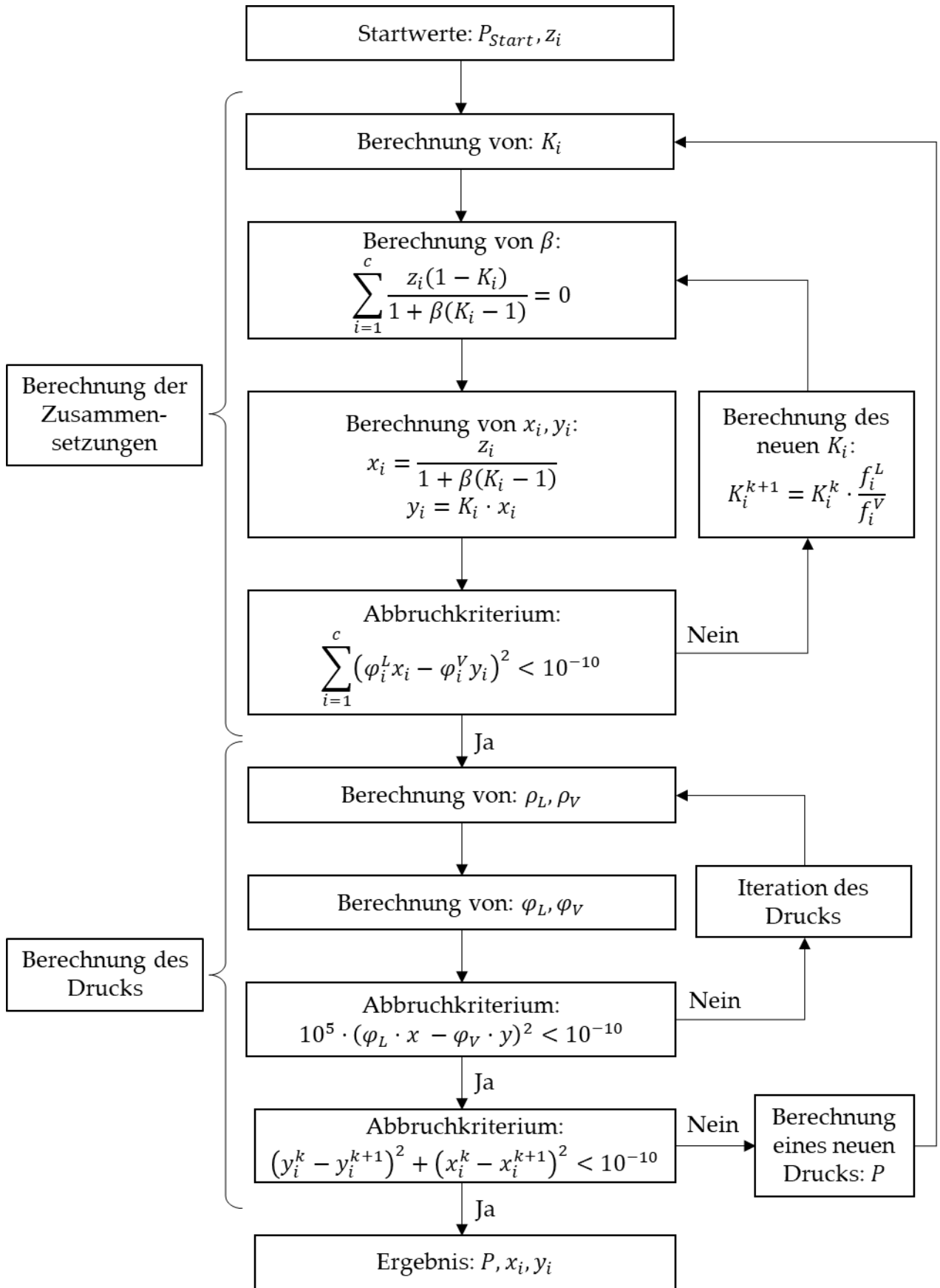


Abbildung 3.3: Algorithmus zur Berechnung eines isothermen VLEs

Analog zu der Betrachtung eines isothermen VLEs, kann mit diesem Algorithmus auch die Berechnung eines isobaren VLEs durchgeführt werden. In diesem Fall wird anstelle des Drucks ein Startwert für die Temperatur angegeben und iteriert.

Für die Beschreibung abweichender Wechselwirkungen der Segmente verschiedener Stoffe wird in Mischungen zusätzlich der binäre Interaktionsparameter k_{ij} angepasst. Da bei der Modellierung von Gelsystemen Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte betrachtet werden, sollte der Interaktionsparameter ebenfalls an die Interaktionen in der Flüssigphase angepasst werden. Für die Beschreibung der Interaktionen wird der Interaktionsparameter in diesem Fall an auftretende Mischungslücken der jeweiligen Lösungsmittel angepasst, um das Verhalten dieser Stoffe untereinander beschreiben zu können. Da allerdings einige Lösungsmittel vollständig miteinander mischbar sind und die Anpassung an die Dichte verschiedener Mischungen für eine vollständige thermodynamische Beschreibung der Systeme nicht ausreicht, erfolgt die Anpassung der binären Interaktionsparameter in dieser Arbeit entsprechend auftretender Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte. Zu diesem Zweck wurde eine Minimierung der Abweichung des berechneten Dampfdrucks von der Literatur bei Anpassung des binären Interaktionsparameters durchgeführt [32], [65].

3.2.2 Modellierung von polymerhaltigen Systemen

Für die Modellierung von Gelsystemen sind zusätzlich zu den Reinstoffparametern der betrachteten Lösungsmittel auch die Reinstoffparameter des Polymers notwendig. Für das PNIPAAm-Gel wurden die von Arndt und Sadowski [47] veröffentlichten Reinstoffparameter genutzt:

Tabelle 3.4: Reinstoffparameter des PNIPAAm-Gels [47]

Polymer	M_i [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	σ_i [Å]	$\frac{\epsilon_i}{k_B}$ [K]	$\kappa^{A_i B_j}$ [-]	$\frac{\epsilon^{A_i B_j}}{k_B}$ [K]	ϕ [-]	M_i^{assoc} [-]
PNIPAAm[47]	$\frac{M_{\text{polymer}}}{M_{\text{monomer}}}$	5,38	297,343	0,045	175,0	2,24	$\frac{2}{\text{monomer}}$

In dieser Auflistung gibt M^{assoc} die Anzahl der assoziativen Seiten an. Bei Lösungsmitteln wird angenommen, dass diese zwei assoziative Seiten haben, indem das Assoziationsschema 2B angewandt wird. Dieses Schema wird auch auf das Polymer angewandt, muss aber aufgrund der Zusammensetzung des Polymers aus einzelnen Monomeren um den Faktor der Anzahl der Monomere angepasst werden.

Die außerdem in Tabelle 3.4 aufgelisteten Parameter M_{polymer} und M_{monomer} bezeichnen die Molare Masse einer Polymerkette und eines Monomermoleküls.

Im ersten Schritt der Gelmodellierung wurden die Reinstoffparameter validiert, indem die Dichte des unvernetzten Polymers entsprechend der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Dichtemodellierung bei Lösungsmitteln erfolgte. Nach der Einarbeitung des Elastizitätsterms wurde auch die Implementierung dieses Terms durch Reproduktion von Literaturdaten validiert. Bei diesen Berechnungen sind die in Kapitel 2.4 aufgeführten Unterschiede der polymerhaltigen Systeme bezüglich des Drucks und des Isofugazitätskriterium des Polymers zu polymerfreien Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichten zu beachten. Weiterhin ist eine Anwendung der zur VLE-Berechnung genutzten Rachford-Rice-Gleichungen für die Modellierung von Quellgleichgewichten nicht möglich, da der Anteil des Polymers in der Gelphase zu gering ist und der Algorithmus in diesem Fall mathematisch instabil ist. Für die Berechnung des Quellgrades eines Gels in einem Lösungsmittel wurde daher der Anteil des Polymers in der Gelphase iteriert, bis das Isofugazitätskriterium nahezu

erfüllt ist, wie in Abbildung 3.4 dargestellt ist. Als Startwert für den Druck in der Gelphase P_{Gel} , wird zu Beginn der Druck der Lösungsmittelphase $P_{Solvent}$ angenommen.

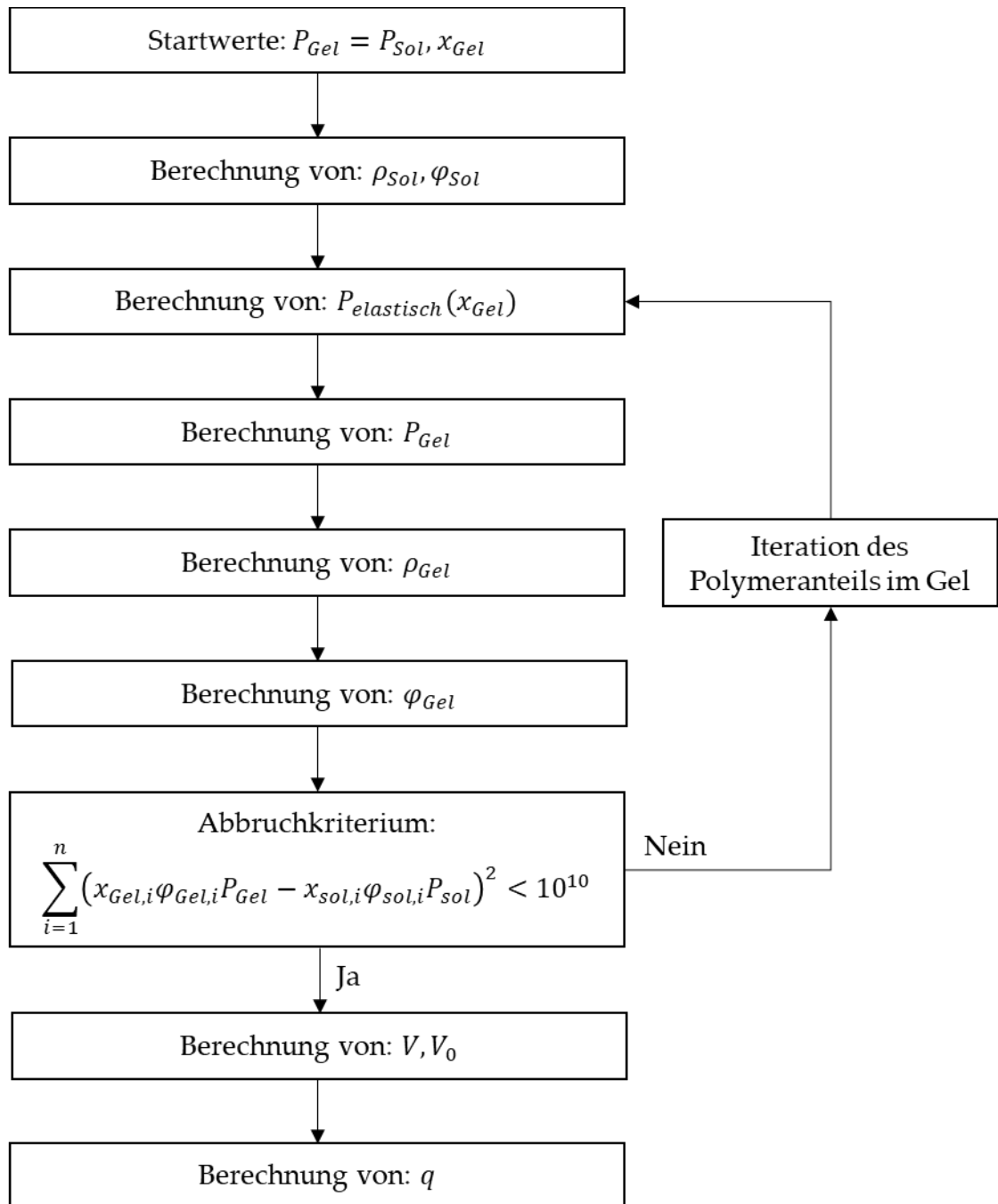


Abbildung 3.4: Modellierung des Quellgrades q in einem binären System

Die Berechnung des elastischen Drucks $P_{elastisch}$ erfolgt hierbei durch die Anwendung des Elastizitätsterms des PC-SAFT-Modells. Die weiteren, zur Berechnung des Drucks in der Gelphase P_{Gel} , der Volumina V, V_0 , und des Quellgrades q , benötigten Formeln

sind in den Kapiteln 2.4, 2.5 und 3.1.2 in den Gleichungen (2.20), (2.28) und (3.1) aufgeführt.

Nach der Validierung der Reinstoffparameter und der einzelnen Schritte für die Quellgradberechnung ist für die Modellierung von Quellgleichgewichten in Mehrkomponentensystemen auch die Bestimmung der binären Interaktionsparameter von Gel und Lösungsmittel notwendig. Die Bestimmung der binären Interaktionsparameter erfolgte durch Anpassung der modellierten Quellgrade an die in dieser Arbeit bestimmten experimentellen Daten der binären Phasengleichgewichte unter Nutzung der `scipy.optimize.minimize(,Nelder-Mead')`-Funktion.

Die Modellierung von Mehrkomponentensystemen erfolgte analog zu dem in Abbildung 3.4 abgebildeten Prozess zur Berechnung binärer Phasengleichgewichte. Bei diesen Berechnungen wurden die Anteile aller Komponenten der Gelphase variiert, bis das Isofugazitätskriterium der Lösungsmittelkomponenten nahezu erfüllt wurde.

3.3 Fehlerrechnung

Die Fehlerrechnung wird analog zur Beschreibung der Methodik in die experimentellen und theoretischen Untersuchungen gegliedert.

3.3.1 Experimentelle Untersuchungen

Alle Datenpunkte wurden als Triplikate angefertigt. Mit Gleichung (3.4) erfolgte die Berechnung des Mittelwertes aus den einzelnen Messwerten:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (3.15)$$

Dabei gibt x_i den Messwert einer Komponente, n die Zahl der Messungen und \bar{x} den daraus berechneten Mittelwert an. Aufgrund des Mittelwertes wurde die Standardabweichung entsprechend Gleichung (3.16) bestimmt:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n \cdot (n - 1)}} \quad (3.16)$$

3.3.2 Theoretische Untersuchungen

In den theoretischen Untersuchungen wurde zur Quantifizierung der Abweichungen des Modells von experimentellen Daten die mittlere relative Abweichung genutzt. Dazu erfolgte die Berechnung der relativen Abweichung (*engl.: relative deviation*) des einzelnen Messwertes entsprechend folgender Gleichung:

$$RD = \frac{x_{Modell} - x_{Ref}}{x_{Ref}} \cdot 100\% \quad (3.17)$$

Dabei gibt RD die relative Abweichung von dem Literaturwert, x_{Ref} den Referenzwert des Datenpunktes aus experimentellen Daten und x_{Modell} den durch das Modell vorhergesagten Wert an. Die Berechnung der mittleren relativen Abweichung erfolgte dann durch die Berechnung des Mittelwertes der Beträge der relativen Abweichung (*engl.: average relative deviation*) bei n Datenpunkten:

$$ARD = \frac{\sum_{i=1}^n |RD_i|}{n} \quad (3.18)$$

4 Ergebnisse und Diskussion

In dieser Arbeit wurden zunächst Quellgleichgewichte von PNIPAAm-Gelen mit unterschiedlichem Vernetzungsgrad in den reinen Lösungsmitteln vermessen, um aus diesen Daten, die zur Modellierung von Mehrkomponentensystemen benötigten binären Interaktionsparameter zwischen Gel und Lösungsmittel zu bestimmen. Im Folgenden werden zunächst die experimentellen Untersuchungen der Quellgleichgewichte der Gele in reinen Lösungsmitteln und anschließend die theoretischen Untersuchungen in den einzelnen Schritten der Modellierung vorgestellt.

4.1 Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

Die Quellgleichgewichte von PNIPAAm in reinen Lösungsmitteln wurden bei den Temperaturen 19 °C, 24 °C und 30 °C vermessen. Bei den betrachteten Lösungsmitteln handelt es sich um Lösungsmittel der Stoffgruppen Ester, Alkohole, Carbonsäuren, Alkane und Wasser. Die Auswahl dieser Stoffgruppen erfolgte aufgrund der in Kapitel 4.2.4 beschriebenen Modellierung der Mehrkomponentensysteme anhand einer Modellreaktion. Bei der betrachteten Modellreaktion handelt es sich um die Veresterungsreaktion von Essigsäure und Butanol zu Butylacetat und Wasser, welche im Lösungsmittel Hexan durchgeführt wurde. Die Auswahl dieser Lösungsmittel ermöglichte weiterhin die Untersuchung des Quellverhaltens von Gelen hinsichtlich verschiedener funktioneller Gruppen der Lösungsmittel, um aus diesen Betrachtungen Rückschlüsse auf auftretende Interaktionen zwischen dem Gel und den einzelnen Lösungsmitteln ziehen zu können.

Zunächst wird das System PNIPAAm-Wasser betrachtet. Die Vermessung des Quellgleichgewichtes zeigt bei verschiedenen Vernetzungsgraden des Gels folgenden Verlauf:

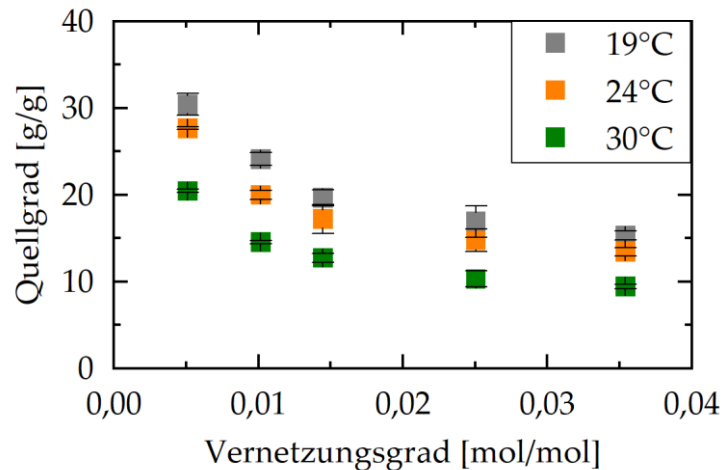


Abbildung 4.1: Experimentell bestimmtes Quellverhalten von PNIPAAm in Wasser bei verschiedenen Vernetzungsgraden

Die Betrachtung verschiedener Vernetzungsgrade ermöglicht hierbei die nähere Untersuchung des Einflusses des entstehenden Netzwerkes. Liegt ein hoher Vernetzungsgrad vor, so sind die Polymerketten kürzer und es liegen mehr Verknüpfungspunkte vor. Eine Erhöhung des Vernetzungsgrades verringert auf diese Weise das Quellvermögen eines Gels, indem die maximale Ausdehnung der Ketten abnimmt. Dieses Verhalten ist in Abbildung 4.1 sehr deutlich zu erkennen. Gleichzeitig ist auch zu erkennen, dass die Abnahme des Quellgrades mit steigendem Vernetzergrad nicht linear, sondern annähernd quadratisch erfolgt. Der Grund dafür ist, dass die Zugabe eines Moleküls des Vernetzers MBA in einem realen PNIPAAm-Netzwerk 2,24 zusätzliche Verknüpfungspunkte ermöglicht [3].

Weiterhin ist in Abbildung 4.1 die Thermoresponsivität von PNIPAAm in Wasser zu erkennen, indem eine Temperaturveränderung von 5 °C bereits einen Unterschied des Quellgrades von bis zu 8 g/g bewirkt. Diese Veränderung verdeutlicht die in Kapitel 2.1 beschriebene Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungen zwischen PNIPAAm und Wasser. Bei hohen Temperaturen unterliegen die Wechselwirkungen

zwischen Gel und Wasser den hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten, wodurch sich diese zusammenlagern und das Lösungsmittel zunehmend aus der Gelmatrix verdrängen. Bei niedrigeren Temperaturen jedoch bilden sich starke Wechselwirkungen des Wassers mit den hydrophilen Amidgruppen des PNIPAAm-Gels aus, wodurch das Gel quillt. Dieses Verhalten lässt darauf schließen, dass hydrophile Stoffgruppen ein positives Quellverhalten aufweisen. Um dies zu prüfen, wurden weiterhin die Lösungsmittel Butanol und Essigsäure als hydrophile Komponenten betrachtet. Diese Untersuchungen ergaben folgende Ergebnisse:

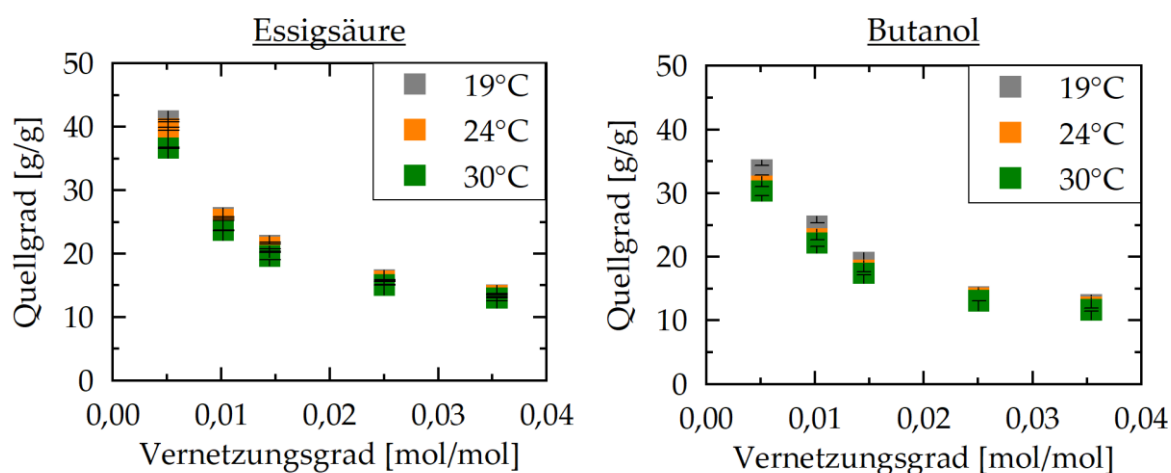


Abbildung 4.2: Experimentell bestimmtes Quellverhalten von PNIPAAm in Essigsäure (links) und Butanol (rechts) bei verschiedenen Vernetzungsgraden

Besonders in Essigsäure sind sehr große Quellgrade zu erkennen. Sowohl die massenbezogenen Quellgrade, als auch die volumetrischen Quellgrade sind dabei größer, als in Wasser. Die Temperaturabhängigkeit ist jedoch in diesen Systemen deutlich weniger ausgeprägt. Eine Temperaturveränderung zeigt in beiden Systemen eine Veränderung des Quellgrades um maximal 3 g/g. Ein in der Literatur beschriebener Grund für die nur in Wasser ausgeprägte Thermoresponsivität ist die auftretende Ausbildung einer Hydrathülle um die Polymerketten [19], [66]. Diese Hülle stabilisiert die Polymerketten, ist allerdings nicht stabil gegenüber Temperaturerhöhungen. Steigt die Temperatur zu hoch, wird diese Hülle instabil,

wodurch das Gel schrumpft. In anderen Lösungsmitteln ist dieser Vorgang aufgrund ihrer Größe nicht möglich, sodass die Polymerketten hierbei nur durch die Wechselwirkungen in der Lösung stabilisiert werden. Diese Interaktionen sind allerdings nicht so temperaturabhängig, wie die sich in Wasser ausbildende Hydrathülle. Eine entsprechende Beobachtung wurde bereits durch Arndt und Sadowski [47] beschrieben, wobei Alkohole mit steigender Kettenlänge einen geringeren Einfluss der Temperatur aufweisen. Diese Beobachtung entspricht der beschriebenen geringeren Temperaturabhängigkeit des Quellverhaltens von PNIPAAm in Essigsäure oder Butanol verglichen mit Wasser.

Insgesamt ist allerdings zu sagen, dass sowohl Essigsäure als auch Butanol starke Quellgrade ermöglichen, wodurch die Vermutung eines positiven Quellverhaltens in hydrophilen Komponenten bestätigt werden kann. Die hydrophilen Gruppen, welche sowohl in Essigsäure, als auch in Butanol vorhanden sind, bilden mit den hydrophilen Amidgruppen des Gels Wasserstoffbrücken aus und ermöglichen so den Quellvorgang. Aufgrund dieser Eigenschaften sind sowohl Alkohol- als auch Carbonsäuregruppen als funktionelle Gruppen einzuordnen, welche ein stark ausgeprägtes Quellverhalten aufweisen.

Im nächsten Schritt wird das Quellverhalten in Hexan betrachtet, welches keine hydrophilen Gruppen aufweist. Verglichen mit den bisher beschriebenen Lösungsmitteln ist Hexan als Alkan ein sehr hydrophobes Lösungsmittel. Die fehlenden hydrophilen Gruppen lassen ein schlechtes Quellverhalten von PNIPAAm in Hexan annehmen, was sich auch durch die experimentellen Daten belegen lässt:

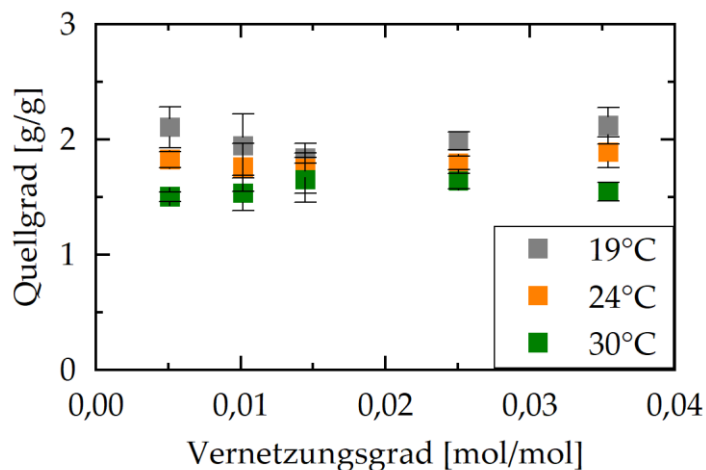


Abbildung 4.3: Quellgrad von PNIPAAm in Hexan bei verschiedenen Vernetzungsgraden und Temperaturen

Die experimentellen Daten zeigen, dass nur geringe Quellgrade von 1-2 g/g erreicht werden, welche durch die geringen Wechselwirkungen des Lösungsmittels mit dem Gel bedingt sein können. Verglichen mit den zuvor beschriebenen Wechselwirkungen der hydrophilen Gruppen zwischen Gel und Lösungsmittel, können in Hexan aufgrund der fehlenden hydrophilen Gruppen nur hydrophobe Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten und dem Lösungsmittel auftreten. Diese sind deutlich schwächer, als die in den bisher betrachteten Systemen auftretenden Wasserstoffbrücken und bewirken daher eine deutlich geringere Mischbarkeit. Die in diesem System fast vollständige Separation der Gele führte sogar zu auftretender Adhäsion zwischen den Gelen, welche eine Verringerung der Grenzflächen zwischen Lösungsmittel und Gel bewirkte.

Zuletzt wird das System PNIPAAm-Butylacetat betrachtet. Butylacetat weist eine Estergruppe auf und ist aufgrund seiner Struktur und schlechten Mischbarkeit in Wasser als hydrophobes Lösungsmittel einzuordnen. Verglichen mit den vorherigen Lösungsmitteln besitzt Butylacetat keine hydrophilen Gruppen. Diese Eigenschaft lässt ein geringes Quellvermögen von PNIPAAm in Butylacetat vermuten, was sich durch die experimentellen Daten bestätigen lässt:

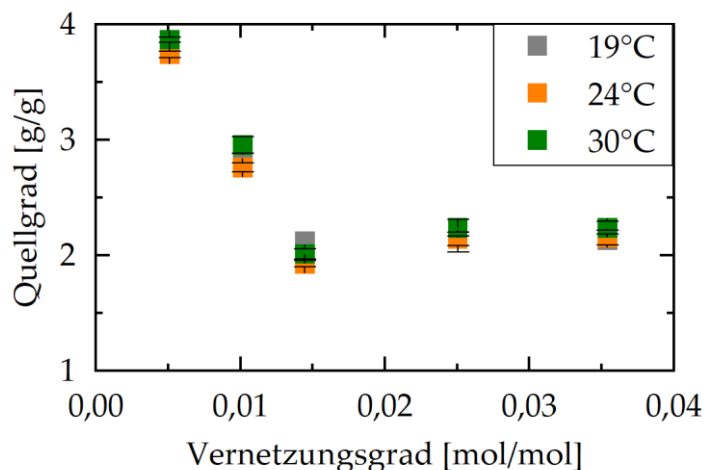


Abbildung 4.4: Quellgrad von PNIPAAm in Butylacetat bei verschiedenen Vernetzungsgraden und Temperaturen

Die geringen Quellgrade lassen darauf schließen, dass die sich ausbildenden Wechselwirkungen zwischen Butylacetat und PNIPAAm nur schwach ausgeprägt sind, wodurch nur ein geringer Anteil des Butylacetats in das Gel aufgenommen werden kann. Verglichen mit Hexan, ergeben sich allerdings mit bis zu 4,3 g/g geringfügig höhere Quellgrade. Ein möglicher Grund dafür kann die polare Estergruppe des Butylacetats sein. Diese ist zwar nicht als hydrophil einzustufen, kann allerdings aufgrund ihrer Polarität mit anderen polaren Gruppen, wie z.B. den im PNIPAAm-Gel enthaltenen Amidgruppen in Wechselwirkung treten. Da Butylacetat aufgrund der zusätzlichen Kohlenwasserstoffketten jedoch nur eine geringe Polarität aufweist, sind diese Wechselwirkungen, verglichen mit den auftretenden Interaktionen in Essigsäure, Wasser oder Butanol relativ schwach, sodass kein starkes Quellverhalten beobachtet werden kann.

Zusammengefasst lässt sich aus den experimentellen Untersuchungen folgern, dass das Quellverhalten von PNIPAAm-Gelen signifikant von den funktionellen Gruppen des Lösungsmittels abhängt. Dabei weisen Lösungsmittel mit hydrophilen Gruppen ein verbessertes Quellverhalten auf, während hydrophobe Lösungsmittel ein schlechtes Quellverhalten zeigen.

4.2 Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen

Die theoretischen Untersuchungen gliedern sich in vier Schritte, wobei in jedem Schritt zusätzlich eine Plausibilitätsprüfung der Ergebnisse durch Reproduktion von Literaturdaten durchgeführt wurde. Die einzelnen Schritte des Modellierungsprozesses sind im Folgenden aufgelistet:

- Implementierung der PC-SAFT-Berechnungen in Python und die Anwendung des Modells auf Reinstoffe.
- Modellierung von binären VLE-Systemen zur Bestimmung der binären Interaktionsparameter zwischen den verschiedenen Lösungsmitteln.
- Implementierung des Elastizitätsterms und die Bestimmung der binären Interaktionsparameter zwischen Gel und Lösungsmittel
- Anwendung des Modells auf Mehrkomponentensysteme

4.2.1 Modellierung der Reinstoffe

Die in dieser Arbeit betrachteten Systeme waren PNIPAAm-Gele in verschiedenen Lösungsmittelgemischen aus Wasser, Essigsäure, Butanol, Butylacetat und Hexan. In diesem Kapitel wird die Eignung der in der Literatur aufgeführten Reinstoffparameter zur Beschreibung des thermodynamischen Verhaltens dieser Stoffe geprüft. Vor dieser Modellierung wurde die Implementierung auf Fehler geprüft, indem in der Literatur veröffentlichte Modellierungen mit PC-SAFT von Methan, Toluol und Methanol reproduziert wurden. In diesem Schritt wurden zunächst Methan und Toluol als nicht-assoziierende Stoffe betrachtet, um auf diese Weise zuerst die Terme der harten Kette und Dispersion zu prüfen. Nach diesen Modellierungen erfolgte die Prüfung des implementierten Assoziationsterms anhand von Methanol.

Reinstoffmodellierung nicht-assoziierender Komponenten

Zu Beginn wurde Methan als nahezu kugelförmiges Molekül zur Modellierung gewählt, da hier nur die Terme der harten Kette und Dispersion betrachtet werden müssen. Um die richtige Implementierung des PC-SAFT-Codes zu prüfen, wurden zunächst die durch Gross und Sadowski [32] modellierte Daten reproduziert. Zu diesem Zweck ist im Folgenden das Dampf-Flüssig-Phasengleichgewicht von Methan im Vergleich mit experimentellen [67], sowie den durch Gross und Sadowski [32] veröffentlichten Simulationsergebnissen mit PC-SAFT dargestellt. Auf diese Weise kann sowohl die Übereinstimmung mit experimentellen Daten, als auch die richtige Implementierung der Berechnungen durch den Vergleich der Simulationsdaten geprüft werden. In Abbildung 4.5 ist die Temperatur über der Dichte bei dem durch das Modell vorhergesagten Sättigungsdampfdruck aufgetragen:

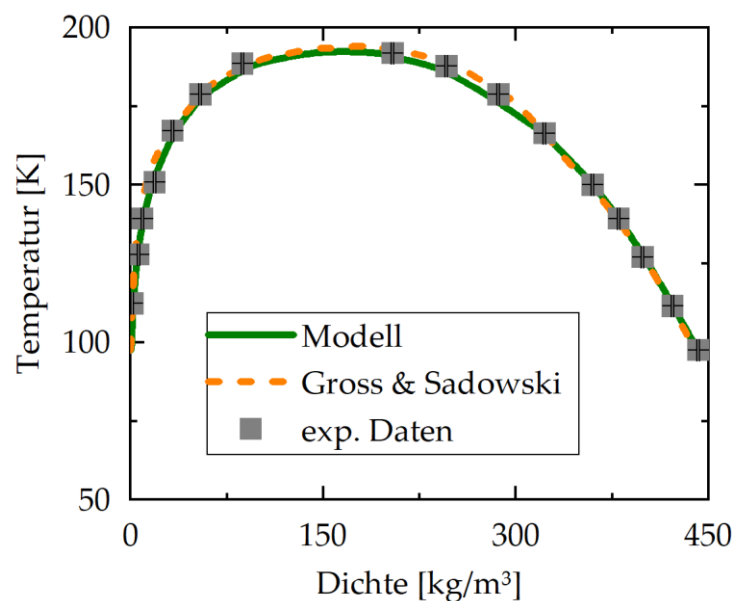


Abbildung 4.5 Dampf-Flüssig-Phasengleichgewicht von Methan, Literaturdaten:

Gross und Sadowski [32], experimentelle Daten [67]

Sowohl die von Gross und Sadowski [32] modellierten Werte, als auch die in dieser Arbeit berechneten Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Zu betonen ist hierbei die Übereinstimmung beider simulierten Messreihen. Lediglich bei den Dichteberechnungen im Bereich von etwa

150-300 kg/m³ zeigen sich geringe Abweichungen zu den simulierten Messdaten von Gross und Sadowski [32]. Diese Abweichungen können allerdings auch durch die Digitalisierung der Simulationsdaten bedingt sein. Aufgrund der ansonsten jedoch sehr guten Übereinstimmung mit beiden Messreihen sowie der Nutzung gleicher Reinstoffparameter ist eine richtige Implementierung der Terme der harten Ketten und Dispersion anzunehmen.

Verglichen mit anderen Stoffen ist Methan ein sehr kleines, sphärisches Molekül, welches lediglich aus einem Segment besteht. Aus diesem Grund ist der Einfluss des Terms der harten Ketten auf die Modellierung von Methan relativ gering. Um anschließend auch die Anwendbarkeit auf komplexere Moleküle zu prüfen, in welchen der Term der harten Ketten einen größeren Einfluss aufweist, wurde zusätzlich das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht von Toluol modelliert. Analog zu der vorherigen Betrachtung von Methan, wurde die Modellierung von Gross und Sadowski [32] reproduziert. Im Folgenden ist graphisch ein Vergleich der Simulationsergebnisse mit den experimentellen Daten von Daubert [68], sowie mit den PC-SAFT modellierten Daten durch Gross und Sadowski [32] dargestellt:

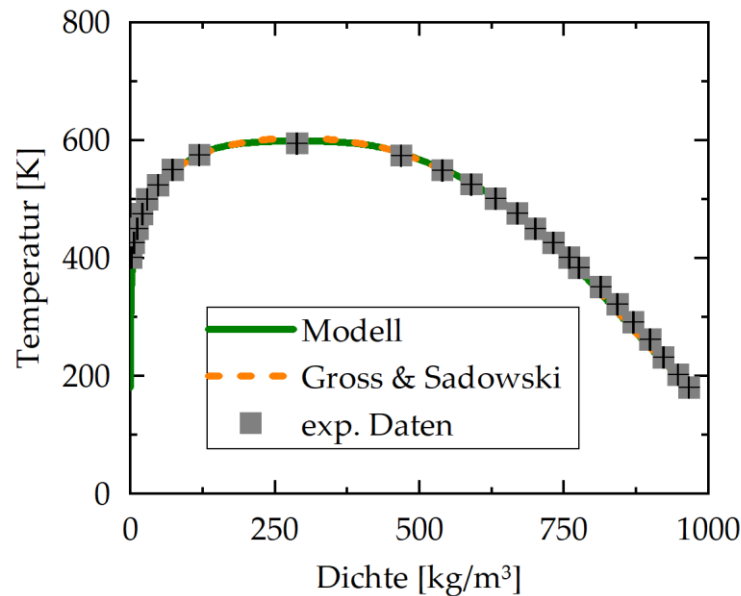


Abbildung 4.6: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht von Toluol, Literaturdaten: Gross und Sadowski [32], experimentelle Daten [68]

Bei der Betrachtung von Toluol stimmen die in dieser Arbeit modellierten Werte ebenfalls sehr gut mit den durch Gross und Sadowski veröffentlichten Daten überein. Die geringen Abweichungen der Modellierungen im System Methan treten hier nicht auf. Aufgrund dessen, ist von einer korrekten Implementierung der Terme zur Beschreibung der Dispersion und der harten Ketten für die Modellierung nicht-assoziierender Stoffe auszugehen. Zusätzlich ist zu erkennen, dass die Modellberechnungen von Toluol auch das reale Verhalten abbilden, wodurch die in der Literatur beschriebene Anwendbarkeit der Zustandsgleichung auf komplexere nicht-assoziierende Komponenten [32] auch in dieser Arbeit bestätigt werden konnte.

In dieser Arbeit werden als nicht-assoziierende Komponenten Hexan und Butylacetat betrachtet. Im nächsten Schritt erfolgt die Prüfung der in der Literatur gelisteten (siehe Tabelle 3.3) Reinstoffparameter. Zu diesem Zweck wurden Dampfdruck- und Dichtedaten der Stoffe modelliert und mit den Literaturdaten verglichen. Unter Nutzung der in Tabelle 3.3 aufgeführten Reinstoffparameter ergeben sich bei der Berechnung des Dampfdrucks und der Dichte bei verschiedenen Temperaturen, im

Vergleich mit Literaturdaten, die nachfolgend dargestellten Ergebnisse:

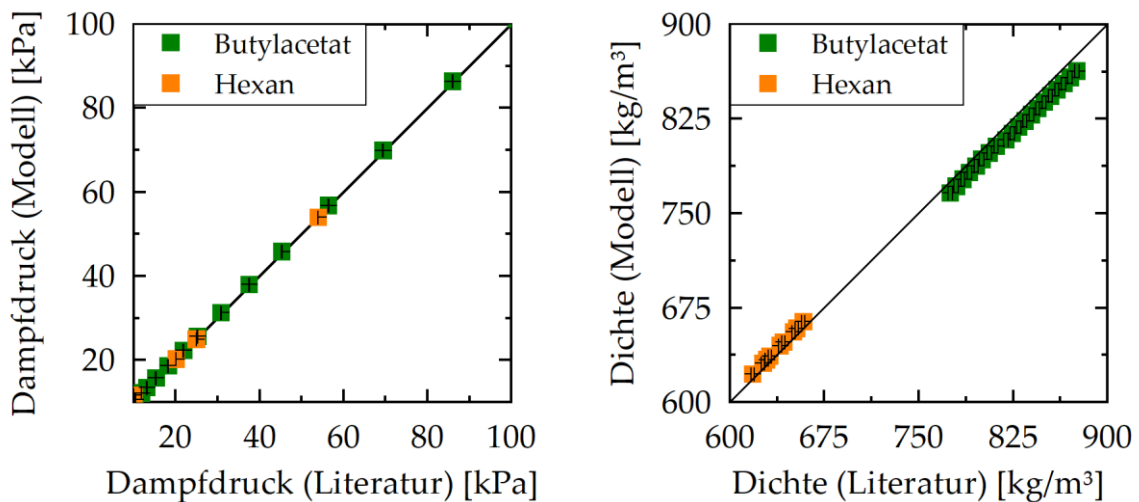


Abbildung 4.7: Parity-Plot der Dampfdrücke (links) und Dichten (rechts) von Hexan und Butylacetat (Reinstoffparameter: Gross und Sadowski [32], Kleiner und Sadowski [63]), Literaturdaten: Hexan [69]–[71], Butylacetat [72], [73]

In Abbildung 4.7 zeigt sich im linken Diagramm für Hexan und Butylacetat eine sehr gute Übereinstimmung der modellierten Dampfdrücke mit den Dampfdruckdaten der Literatur. Hierbei ergab sich eine mittlere Abweichung von 1,42% für Butylacetat und 0,29% für Hexan. Das rechte Diagramm zeigt ebenfalls eine gute Übereinstimmung bei einer mittleren Abweichung von 1,29% für Hexan und 1,24% für Butylacetat. Die geringen Abweichungen zeigen, dass die Reinstoffparameter das thermodynamische Verhalten der Komponenten gut wiedergeben. Dies erlaubt die Nutzung der gewählten Parametersets für spätere Berechnungen. Butylacetat wurde bei den gerade genannten Berechnungen in der Literatur jedoch als einzige in dieser Arbeit betrachtete Komponente nur unter Nutzung des Dipolterms des PC-SAFT-Modells beschrieben, während die anderen Reinstoffe in der Literatur ohne die Nutzung des Dipolterm modelliert wurden [32], [38], [63]. Um in dieser Arbeit alle Komponenten auf dieselbe Weise beschreiben zu können, wurden auf Grundlage der Dampfdruckdaten von Kliment *et al.* [72] und Dichtedaten von Ivanis *et al.* [73] neue Reinstoffparameter m , σ und ϵ/k_B für Butylacetat bestimmt. Die sich ergebenden Reinstoffparameter sind im Folgenden aufgeführt:

Tabelle 4.1: Reinstoffparameter von Butylacetat (selbstbestimmt)

Parameter	Wert
m	4,1325
σ	3,4806 Å
$\frac{\epsilon}{k_B}$	238,10 K

Um auch die Anwendbarkeit der in Tabelle 4.1 aufgeführten selbstbestimmten Parameter zu untersuchen, wurden anschließend weitere Dampfdruck- und Dichtedaten modelliert und mit experimentellen Daten [72]–[75] verglichen. Die unter Nutzung der neu bestimmten Parameter modellierten Daten sind im Folgenden vergleichend mit den Literaturdaten dargestellt:

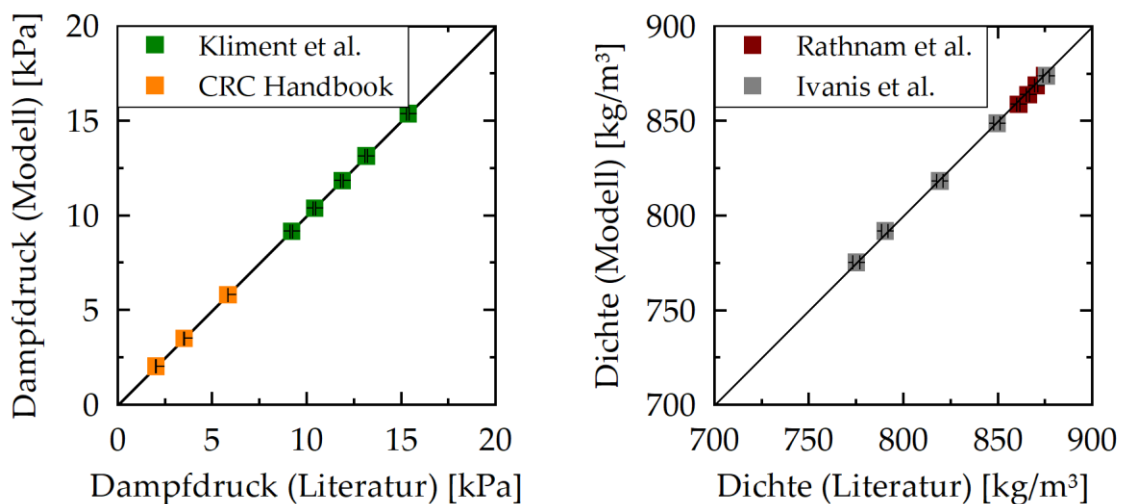


Abbildung 4.8: Parity-Plot der mit selbstbestimmten Reinstoffparametern von Butylacetat bestimmten Dampfdrücke (links) und Dichten (rechts), Literatur: [65]–[68]

Auch für die neuen Reinstoffparameter zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der modellierten Daten mit der Literatur. Es ergab sich eine mittlere relative Abweichung des Dampfdrucks von nur 0,15% und der Dichte von nur 0,18%, welche die sehr gute Übereinstimmung ebenfalls bestätigen. Gleichzeitig zeigt diese Übereinstimmung, dass das reale thermodynamische Verhalten von Butylacetat als Reinstoff auch unter

Vernachlässigung des Dipolmomentes wiedergegeben werden kann. Verglichen mit den durch Kleiner und Sadowski [63] veröffentlichten Parameter, weisen die neuen Reinstoffparameter eine geringere mittlere Abweichung zu den Literaturdaten auf, wie im Vergleich von Abbildung 4.7 und Abbildung 4.8 deutlich erkennbar ist. Der Grund hierfür ist der Temperaturbereich, für welchen diese Parameter bestimmt wurden. Während die in dieser Arbeit bestimmten Parameter für einen Temperaturbereich von 280 K – 399 K angepasst wurden, gelten die durch Kleiner und Sadowski veröffentlichten Parameter in dem deutlich größeren Bereich von 230 K – 560 K [63]. Aufgrund dessen weisen die von Kleiner und Sadowski [63] veröffentlichten Parameter in dem gewählten Temperaturbereich eine geringfügig größere Abweichung auf, während sie mit diesen Parametern gleichzeitig jedoch einen deutlich größeren Temperaturbereich beschreiben können.

Mit der Bestimmung neuer Reinstoffparameter für Butylacetat ist die Betrachtung nicht-assoziierender Komponenten abgeschlossen. Es konnte in diesem Schritt eine sehr gute Übereinstimmung des Modells mit experimentellen Daten gezeigt und die richtige Implementierung der PC-SAFT-Berechnungen in Python bestätigt werden.

Reinstoffmodellierung assoziierender Komponenten

Ausgehend von der Modellierung nicht-assoziierender Komponenten, erfolgte die Betrachtung assoziierender Komponenten. Dabei wurde für alle Komponenten das Assoziationsschema 2B genutzt, in welchem jedes Molekül zwei Seiten besitzt, von denen eine stets ein Elektronenakzeptor und die andere ein Elektronendonator ist (näher erläutert in Kapitel 2.3, Tabelle 2.1).

Die Prüfung der Implementierung des Assoziationsterms erfolgte dabei anhand von Methan. Die zu diesem Zweck modellierten Daten sind nachfolgend vergleichend mit den Simulationsdaten von Gross und Sadowski [38] sowie mit experimentellen Daten [68], [76] dargestellt:

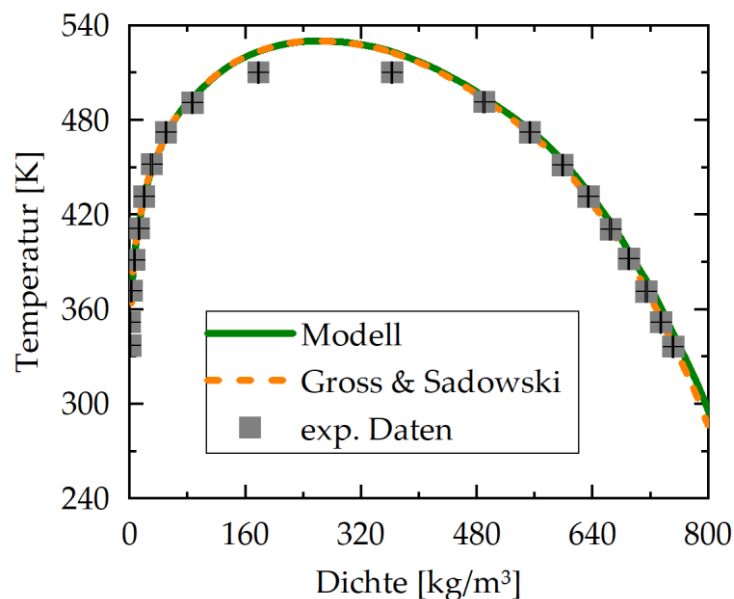


Abbildung 4.9: Dampf-Flüssig-Phasengleichgewicht von Methanol, Literaturdaten: Gross und Sadowski [32], experimentelle Daten [76]

Die in dieser Arbeit modellierten Daten weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit den durch Gross und Sadowski veröffentlichten Daten auf, was die richtige Implementierung des assoziativen Terms für Reinstoffe bestätigt. Gleichzeitig ist zu erkennen, dass das Modell eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten [76] aufweist. Lediglich bei höheren Temperaturen ergeben sich geringfügig größere Abweichungen. Da diese Werte allerdings oberhalb des Gültigkeitsbereichs der Reinstoffparameter von 200 K – 512 K liegen, ist dies zu vernachlässigen.

In dieser Arbeit werden Quellgleichgewichte von PNIPAAm mit Essigsäure, Butanol und Wasser als assoziative Komponenten betrachtet. Um analog zu Butylacetat und Hexan die Eignung der in der Literatur aufgeführten Reinstoffparameter zur Beschreibung assoziierender Komponenten zu prüfen, wurden auch für diese Systeme Dichte- und Dampfdruckdaten berechnet. Die Ergebnisse der Berechnungen sind im Folgenden vergleichend mit der Literatur dargestellt:

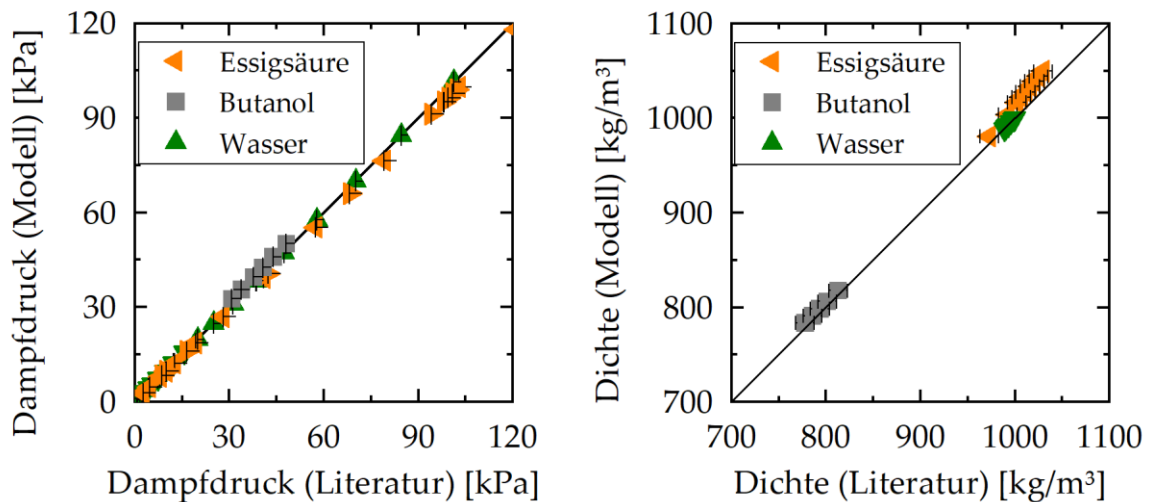


Abbildung 4.10: Parity-Plot der Dampfdrücke und Dichten assoziierender Lösungsmittel, Literaturdaten: Butanol [77], [78], Essigsäure [79], [80], Wasser [72], [81], [82]

Es ist zu erkennen, dass die modellierten Werte des Dampfdrucks, sowie der Dichte sehr gut mit den Literaturwerten übereinstimmen. Die Abweichungen der modellierten Daten von den Literaturwerten liegen zudem alle innerhalb der mittleren relativen Abweichung der Dampfdrücke von maximal 2%, welche in den Veröffentlichungen der Reinstoffparameter angegeben wurde [38], [44]. Die Berechnungen der Dichte weisen mit maximal 1,53% ebenfalls eine sehr geringe mittlere Abweichung zu den Literaturwerten auf. Diese gute Übereinstimmung zeigt, dass die Reinstoffparameter das thermodynamische Verhalten der Komponenten sehr gut beschreiben und daher auch für die weiteren Modellierungen angewandt werden können.

Nachfolgend ist zusammenfassend eine Übersicht der mittleren Abweichungen der modellierten Dampfdrücke und Dichten zu den Literaturdaten aufgeführt:

Tabelle 4.2: Übersicht der mittleren Abweichungen des Dampfdrucks und der Dichte von den Literaturdaten der betrachteten Lösungsmittel

Lösungsmittel	Mittlere Abweichung des Dampfdrucks	Mittlere Abweichung der Dichte
Butanol	1,14%	0,65%
Butylacetat	0,15%	0,18%
Essigsäure	2,10%	1,53%
Hexan	0,29%	1,29%
Wasser	0,62%	0,02%

Mit der Betrachtung der assoziativen Komponenten war die Prüfung der Eignung der Reinstoffparameter anhand von Literaturdaten und der Implementierung des in Kapitel 2.3 beschriebenen originalen PC-SAFT-Modells abgeschlossen. Der nächste Schritt beinhaltete die Modellierung binärer Mischungen und die Bestimmung der binären Interaktionsparameter zwischen den einzelnen Lösungsmitteln.

4.2.2 Modellierung binärer Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte

Bei der Betrachtung binärer Systeme wurden im Folgenden Dampfdrücke oder Siedetemperaturen verschiedener Mischungen der jeweiligen Lösungsmittel modelliert und durch Iteration des binären Interaktionsparameters an Literaturwerte angepasst. Um auch bei diesen Berechnungen Implementierungsfehler auszuschließen, wurden analog zu dem Vorgehen bei der Reinstoffberechnung zunächst zwei nicht-assoziierende Komponenten betrachtet.

Zu Beginn wurde das System Hexan-Butylacetat, als Mischung aus zwei nicht-assoziierenden Komponenten, modelliert. Bei diesem System wird das Verhalten der Mischung im isobaren Zustand betrachtet. Aufgrund dessen erfolgte die Bestimmung des binären Interaktionsparameters an die Siedetemperaturen der Mischung. Die

Berechnungen der Siedetemperaturen bei einer reinen Vorhersage ($k_{ij} = 0$) und einem angepassten Interaktionsparameter sind den nachkommenden Abbildungen dargestellt:

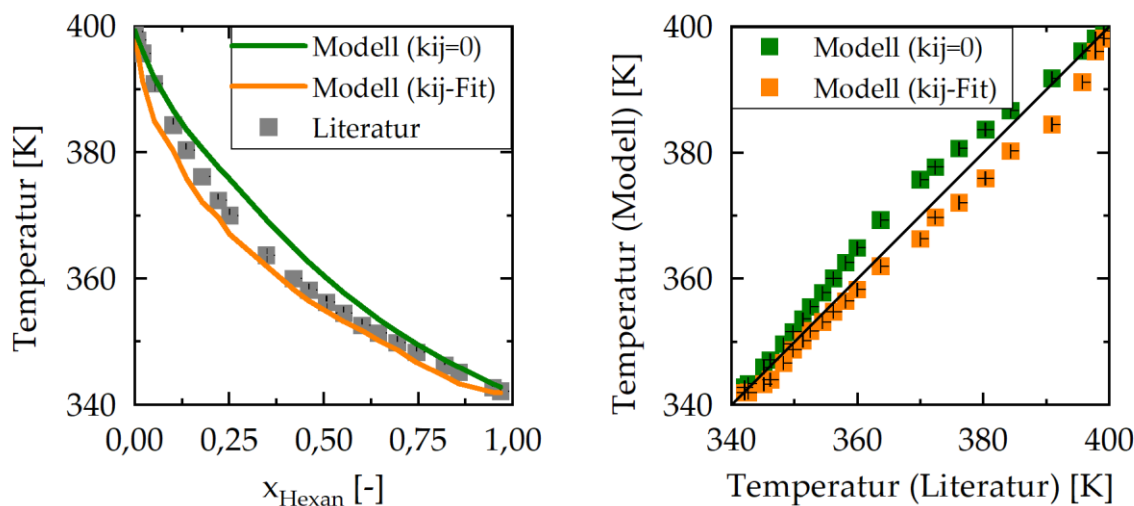


Abbildung 4.11: Siedetemperaturen in Abhängigkeit des Hexananteils in der Lösung und Parity-Plot bei vernachlässigtem ($k_{ij} = 0$) und angepasstem ($k_{ij} = 0.0175$) binären Interaktionsparameter des Systems Hexan-Butylacetat, Literaturdaten: [83]

In Abbildung 4.11 ist links der Verlauf der Siedetemperaturen über den Molanteil von Hexan in der flüssigen Phase aufgetragen, während rechts die modellierten Temperaturen in Abhängigkeit der Literaturdaten dargestellt sind. In beiden Diagrammen ist bereits unter der Vernachlässigung des binären Interaktionsparameters eine relativ gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten zu erkennen. Die mittlere Abweichung von den Literaturwerten beträgt hierbei nur 0,78%, während die Anpassung des binären Interaktionsparameters diesen Wert auf 0,59% senkt. Die Siedetemperaturen zeigen in beiden Fällen eine gute Wiedergabe des realen Verhaltens der Mischung.

Bei der Modellierung des Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichtes ergaben sich für die beiden Fälle folgende Verläufe:

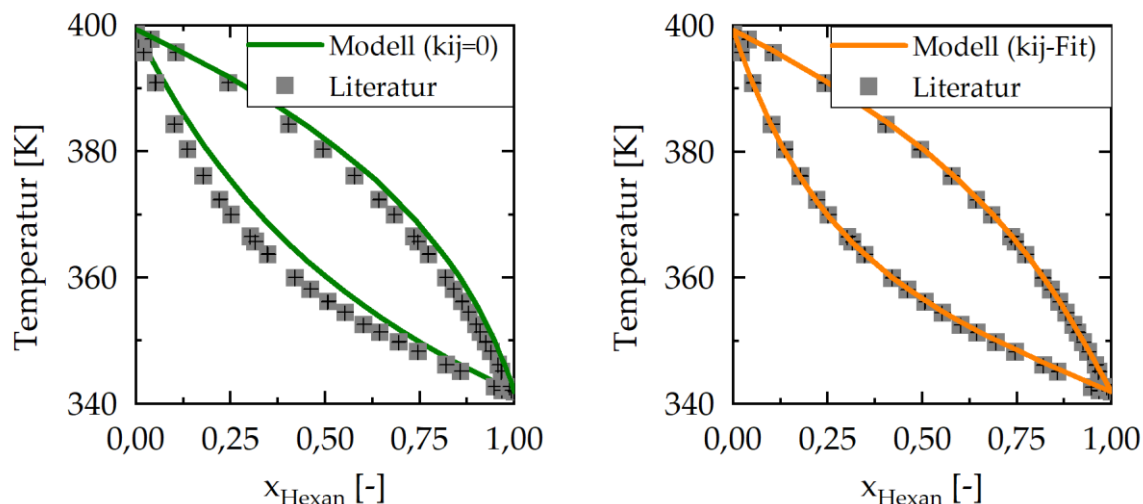


Abbildung 4.12: Dampf-Flüssig-Phasengleichgewicht von Hexan-Butylacetat mit vernachlässigtem ($k_{ij} = 0$) (links) und angepasstem binären Interaktionsparameter ($k_{ij} = 0,0175$) (rechts), Literaturdaten: [83]

Auch bei dem Verlauf des VLEs in Abbildung 4.12 ist bereits ohne Anpassung des Interaktionsparameters (links) eine relativ gute Übereinstimmung zu erkennen. Die anschließende Anpassung des Interaktionsparameters (rechts) bewirkt einen nahezu vollständig übereinstimmenden Verlauf des VLEs verglichen mit den Literaturdaten. Bei einem vernachlässigten Interaktionsparameter ergeben sich geringfügig zu hohe Temperaturen, welche darauf hindeuten können, dass das Modell zwischen Hexan und Butylacetat stärkere Bindungen vorhersagt, als in der Realität auftreten. Nach Anpassung des Interaktionsparameters ist dies jedoch nicht mehr zu beobachten.

Wie auch der Verlauf der Siedetemperaturen, bestätigt der modellierte Verlauf des VLEs die Übereinstimmung des Modellverhaltens mit dem realen thermodynamischen Verhalten der Mischung. Zusätzlich bestätigen die sehr guten Übereinstimmungen in Abbildung 4.11 und Abbildung 4.12 die Anwendbarkeit der in dieser Arbeit neu bestimmten Reinstoffparameter von Butylacetat für nicht-assoziierende Komponentengemische.

Im nächsten Schritt wird das System Wasser-Butylacetat, als Mischung aus einer assoziierenden und einer nicht-assoziierenden Komponente betrachtet. Zur

Anpassung des binären Interaktionsparameters wurden auch hier die Literaturdaten eines isobaren VLEs genutzt. Wie im Folgenden erkennbar ist, weist das System Wasser-Butylacetat allerdings, verglichen mit dem System Hexan-Butylacetat, unter Vernachlässigung des Interaktionsparameters deutliche größere Abweichung von den Siedetemperaturen der Literatur auf:

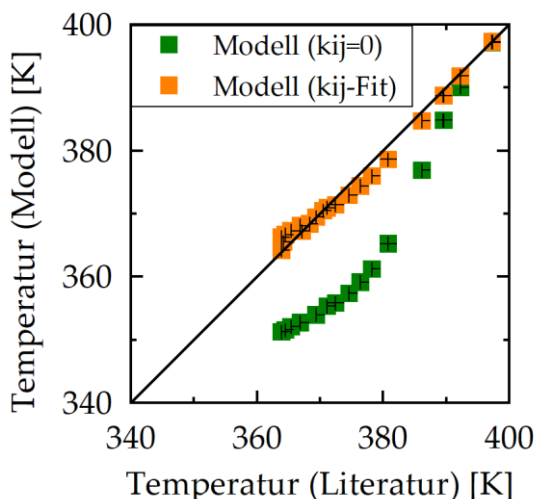


Abbildung 4.13: Parity-Plot der Dampfdrücke bei vernachlässigtem ($k_{ij} = 0$) und angepasstem binären Interaktionsparameter ($k_{ij} = -0,0784$) des Systems Wasser-Butylacetat, Literaturdaten: [84]

Unter Vernachlässigung des Interaktionsparameters ergibt sich mit 3,3% eine signifikant größere mittlere Abweichung von den Siedetemperaturen der Literatur, als im System Hexan-Butylacetat. In dem System Wasser-Butylacetat sagt das Modell ohne die Anpassung des Interaktionsparameters zu niedrige Siedetemperaturen, möglicherweise aufgrund von abweichenden Interaktionsverhalten, vorher. Die Interaktionen zwischen Wasser und Butylacetat werden in diesem Fall durch das Modell schwächer vorhergesagt, sodass die Mischung niedrigere Siedepunkte aufweist, als im realen Verhalten. Dabei ist die auftretende Abweichung deutlich größer als in dem System Hexan-Butylacetat. Ein möglicher Grund wäre, dass Butylacetat und Hexan in den Reinstoffen ähnlichere Interaktionen zwischen den einzelnen Molekülen aufweisen, als Wasser und Butylacetat. Während Wassermoleküle untereinander Wasserstoffbrücken ausbilden, treten in Butylacetat

und Hexan hauptsächlich Van-der-Waals-Kräfte auf. In Mischungen von Hexan und Butylacetat treten entsprechend ihres Verhaltens in Reinstoffen ebenfalls nur Van-der-Waals-Kräfte auf, während zwischen Butylacetat und Wasser aufgrund der Estergruppe des Butylacetats zusätzlich Wasserstoffbrücken zwischen den beiden Lösungsmitteln ausgebildet werden können. Diese Wasserstoffbrücken werden allerdings in der Modellierung aufgrund ihrer Abwesenheit in reinem Butylacetat vernachlässigt. Aus diesem Grund wird für die Beschreibung des Systems ein größerer Interaktionsparameter notwendig als bei dem System Hexan-Butylacetat, in welchem auch eine Vernachlässigung des Interaktionsparameter bereits gute Ergebnisse liefert.

Nach der Anpassung des Interaktionsparameters für die Berechnung von Wasser und Butylacetat allerdings, ergeben sich auch hier sehr gute Übereinstimmungen der modellierten Dampfdrücke mit den Literaturdaten, wie in Abbildung 4.13 zu erkennen ist. Die mittlere Abweichung des Dampfdrucks von der Literatur beträgt in diesem Fall nur noch 0,29% und zeigt auf diese Weise eine sehr gute Beschreibung des thermodynamischen Verhaltens der Mischung. Wird das VLE des Systems betrachtet, so zeigt sich auch hier nach der Anpassung des binären Interaktionsparameters die Übereinstimmung mit den Literaturwerten:

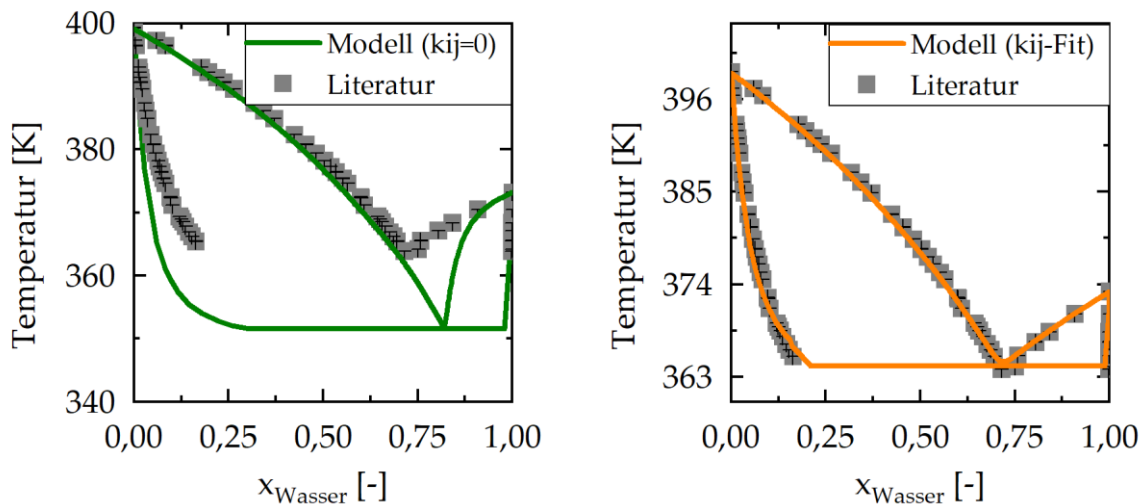


Abbildung 4.14: Dampf-Flüssig-Phasengleichgewicht von Butylacetat-Wasser mit vernachlässigtem ($k_{ij} = 0$) (links) und angepasstem ($k_{ij} = -0,0784$) (rechts) binären Interaktionsparameter (rechts), Literaturdaten: [84]

Bei einem vernachlässigten Interaktionsparameter tritt, wie auch bei Betrachtung der Siedetemperaturen, eine große Abweichung des Modells von dem realen Verhalten der Mischung auf. Besonders die Beschreibung des azeotropen Punktes weist dabei starke Abweichungen auf. Diese Beobachtung verdeutlicht die Notwendigkeit der Anpassung des Interaktionsparameters für das System Wasser und Butylacetat. Wird der Interaktionsparameter hingegen angepasst, so kann entsprechend Abbildung 4.14, sogar um den azeotropen Punkt herum eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erreicht werden. Folglich bestätigt auch die Betrachtung des VLEs die gute Beschreibung des thermodynamischen Verhaltens der Mischung unter der Nutzung eines angepassten binären Interaktionsparameters.

Der nächste Schritt war die Betrachtung einer Mischung aus zwei assoziierenden Komponenten. Beispielhaft wird hier das System Wasser-Butanol näher beschrieben. Die Anpassung des binären Interaktionsparameters erfolgte hierbei, verglichen mit den vorherigen Systemen, an die Literaturdaten eines isobaren VLEs. In dem System ergibt sich auch ohne die Anpassung des Interaktionsparameters eine gute Übereinstimmung der Siedetemperaturen mit den Literaturwerten, wie der folgende Vergleich mit den Literaturdaten zeigt:

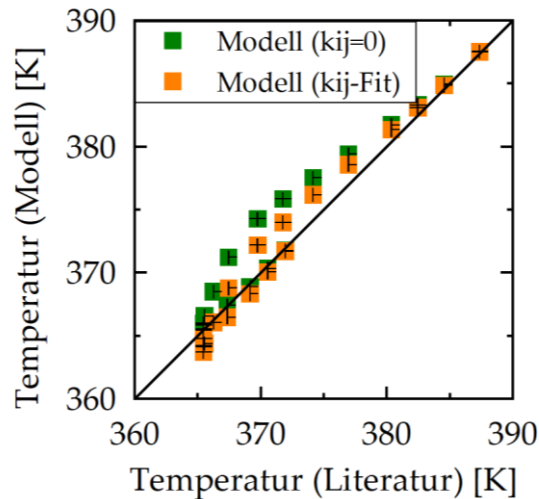


Abbildung 4.15: Parity-Plot der Siedetemperaturen bei vernachlässigtem ($k_{ij} = 0$) und angepasstem ($k_{ij} = 0,0168$) binären Interaktionsparameter des Systems Wasser-Butanol, Literaturdaten: [85]

Die Daten vor und nach Anpassung des binären Interaktionsparameters weisen beide eine relativ gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten auf. Die Anpassung des Interaktionsparameters hat nur einen geringen Einfluss auf die berechneten Siedetemperaturen. Die mittlere Abweichung von den Literaturwerten beträgt in diesem System unter Vernachlässigung des Interaktionsparameters bereits nur 0,36%, welche nach der zusätzlichen Anpassung des binären Interaktionsparameters auf nur 0,29% absinkt.

Wird das zugehörige VLE modelliert, so sind auch hier nur geringe Unterschiede zwischen dem Verlauf unter Vernachlässigung, bzw. unter Anpassung des Interaktionsparameters zu erkennen. Dennoch ist auch hier die qualitativ bessere Beschreibung des Verlaufs durch die Anpassung des Interaktionsparameters erkennbar:

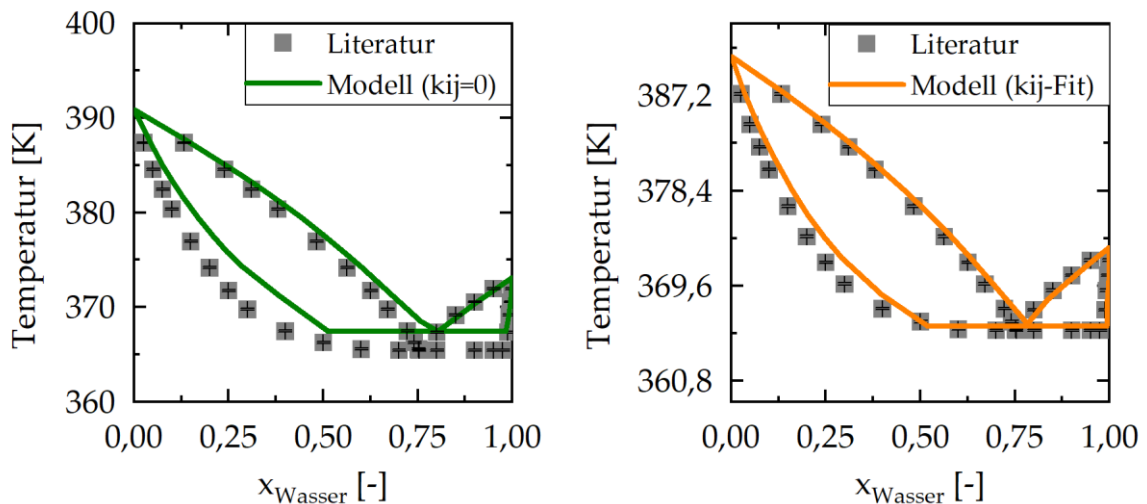


Abbildung 4.16: Dampf-Flüssig-Phasengleichgewicht von Wasser-Butanol mit vernachlässigtem ($k_{ij} = 0$) (links) und angepasstem binärem Interaktionsparameter ($k_{ij} = 0,0168$) (rechts), Literaturdaten: [85]

Wie auch bei der Modellierung der Siedetemperaturen, so zeigt sich bei der Modellierung des VLEs vor und nach der Anpassung des Interaktionsparameters eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Die auftretenden Abweichungen zu den Literaturwerten sind, gerade bei der Modellierung mit dem an die Siedetemperaturen angepassten Interaktionsparameter, nur gering. Der größte Unterschied der beiden Berechnungen zeigt sich, entsprechend der Beobachtungen im System Butylacetat-Wasser, bei der Annäherung an den azeotropen Punkt. Hierbei bewirkt die Anpassung des binären Interaktionsparameters eine bessere Annäherung an das reale Verhalten, während die Berechnungen unter Vernachlässigung des Interaktionsparameters hier die größten Abweichungen aufweisen. Insgesamt ist dennoch zu sagen, dass das thermodynamische Verhalten der Mischung aufgrund der geringen Abweichungen sehr gut durch das Modell wiedergegeben werden kann.

Mit den bisher beschriebenen Systemen konnte aufgezeigt werden, dass das Modell PC-SAFT gut für die Modellierung von Mischungen verschiedener Komponenten geeignet ist und, dass die Implementierung in Python keine erkennbaren Fehler aufweist.

Im Vergleich zu den bisher betrachteten Systemen wiesen allerdings einige Systeme ein besonderes Verhalten auf, weshalb im Folgenden zusätzlich auf diese Systeme eingegangen wird. Zunächst werden dabei die Systeme Butanol-Butylacetat und Essigsäure-Butylacetat näher betrachtet. In beiden Systemen konnte durch die Anpassung der binären Interaktionsparameter an die Literaturdaten eine geringe mittlere relative Abweichung erreicht werden. Die Anpassung des Interaktionsparameters bewirkt in diesen Systemen jedoch gleichzeitig einen Verlauf der Siedetemperaturen, welcher das thermodynamische Verhalten der Mischung nicht im Trend wiedergibt, wie in Abbildung 4.17 dargestellt ist:

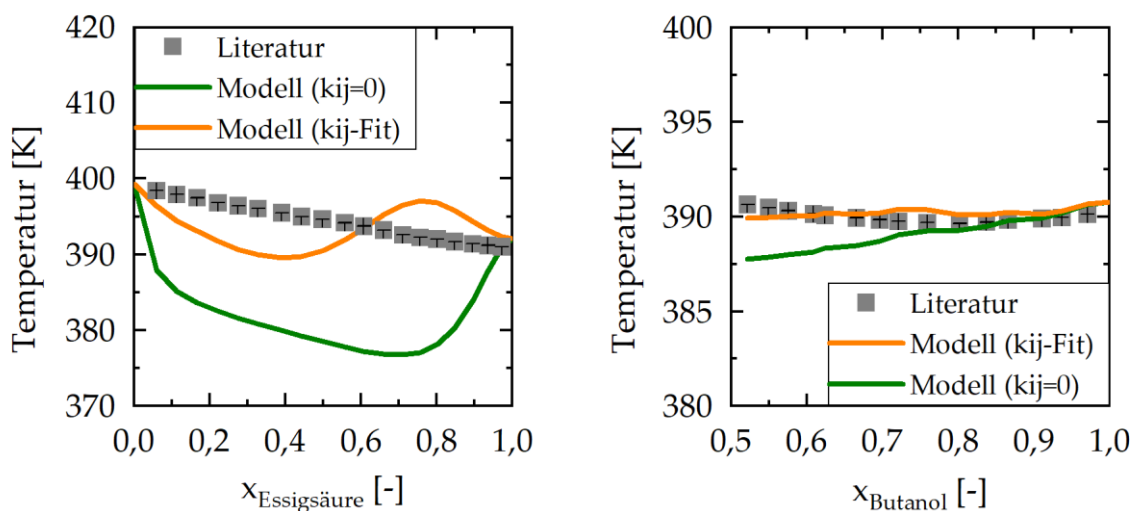


Abbildung 4.17: Siedetemperaturen bei vernachlässigtem ($k_{ij} = 0$) und angepasstem binären Interaktionsparameter der Systeme Butylacetat-Essigsäure ($k_{ij} = -0,1464$) (links) und Butylacetat-Butanol ($k_{ij} = -0,0130$) (rechts), Literaturdaten: [78], [86]

Im System Butylacetat-Essigsäure (links) bewirkt die Anpassung des Interaktionsparameters eine bessere Übereinstimmung mit den Literaturwerten, indem die mittlere Abweichung von 3,27% auf 0,94% gesenkt wird. Gleichzeitig ergibt sich durch diese Anpassung zusätzlich ein alternierender Verlauf der Siedetemperaturen, welcher nicht das reale Verhalten der Mischung eines nahezu linearen Verlaufs wiedergibt. Das System Butanol-Butylacetat (rechts) dagegen weist ohne Anpassung des Interaktionsparameters bereits eine sehr geringe Abweichung der Siedetemperaturen von 0,28% auf, welche durch die Anpassung auf 0,10% gesenkt

wird. Die Literaturdaten dieses Systems weisen einen annähernd parabelförmigen Verlauf auf, während das Modell mit angepasstem Interaktionsparameter einen annähernd linearen Verlauf zeigt. In beiden Systemen bildet das Modell vor und nach der Anpassung das reale Verhalten der Mischung nicht gut ab. Ein möglicher Grund dafür kann die geringe Größe des betrachteten Zweiphasengebietes sein. Verglichen mit den bisher betrachteten Systemen, welche sich über einen Bereich von mindestens 20 K erstreckten, wird in dem System Essigsäure-Butylacetat ein Bereich von nur 7 K und bei Butanol-Butylacetat von gerade einmal 1,5 K betrachtet. Aus diesem Grund besteht die Möglichkeit, dass das betrachtete Gebiet zu klein ist, um eine gute Anpassung der Werte zu erreichen. In diesem Fall wäre der Fehler des Modells zu groß um die geringen Temperaturunterschiede wiederzugeben.

Da für die Beschreibung von Butylacetat zuvor neue Reinstoffparameter unter Vernachlässigung des Dipolmomentes bestimmt wurden, erfolgte zusätzlich eine Berechnungen der Siedetemperaturen unter Anwendung der von Kleiner und Sadowski [63] veröffentlichten Reinstoffparameter inklusive des Dipolterms. Auf diese Weise kann für die Beschreibung der Systeme die Verwendung ungeeigneter Reinstoffparameter ausgeschlossen werden. Diese Modellierung ist im Folgenden exemplarisch für das System Essigsäure-Butylacetat dargestellt:

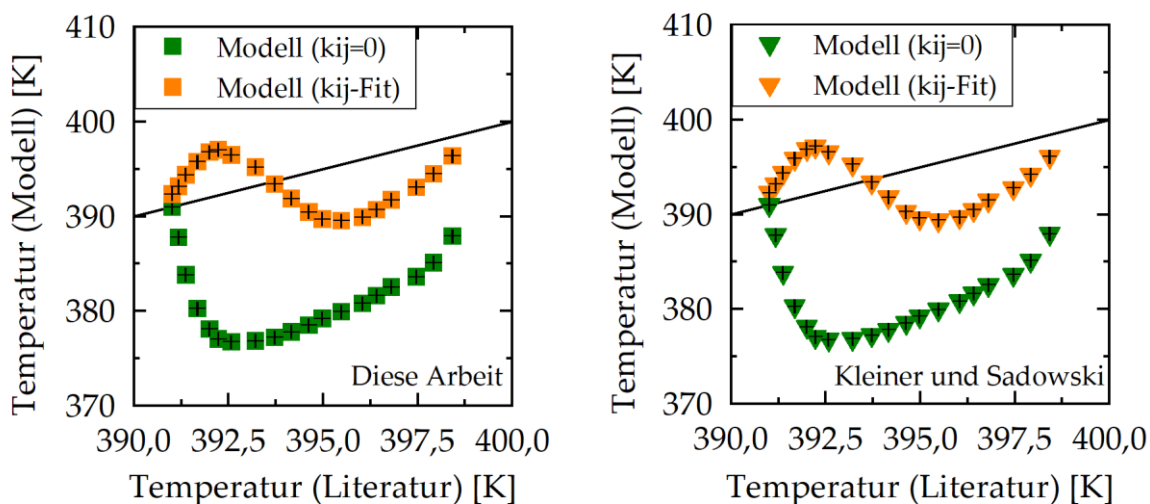


Abbildung 4.18: Parity-Plot der Siedetemperaturen des Systems Butylacetat-Essigsäure bei vernachlässigtem ($k_{ij} = 0$) und angepasstem binären Interaktionsparameter unter Nutzung der in dieser Arbeit bestimmten ($k_{ij} = -0,1464$) (links) und durch Kleiner und Sadowski veröffentlichten Reinstoffparameter ($k_{ij} = -0.1506$) (rechts) für Butylacetat, Literaturdaten: [78]

Wie in Abbildung 4.18 zu erkennen ist, liefern beide Reinstoffparameter sehr ähnliche Ergebnisse. Es ergibt sich keine signifikante Veränderung durch die Variation der Reinstoffparameter. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass eine Vernachlässigung des Dipolmomentes nicht der Grund für die starken Abweichungen der Systeme Butylacetat-Essigsäure und Butylacetat-Butanol ist.

Zuletzt besteht weiterhin die Möglichkeit einer falschen Modellierungsannahme von Butylacetat, entsprechend bereits bestehender Modellierungen in der Literatur [63], als nicht-assoziiierendes Lösungsmittel. Bei der Betrachtung der Strukturformel von Butylacetat wird deutlich, dass Butylacetat durch die Estergruppe Elektronendonoren, jedoch keine Elektronenakzeptoren aufweist. Aufgrund dessen kann Butylacetat nach Huang und Radosz [40] nicht als selbstassoziiierend angenommen werden, wodurch es, wie auch in dieser Arbeit, als nicht-assoziiierend betrachtet wird. Befindet sich Butylacetat allerdings in Mischungen mit assoziierenden Lösungsmitteln, so kann hierbei Assoziation zwischen den Elektronendonoren des Butylacetats und Elektronenakzeptoren der anderen Komponente auftreten. Derartige Interaktionen

werden in dieser Arbeit vernachlässigt, indem das Assoziationsschema 2B angewandt wird [40]. Eine Vernachlässigung dieser Eigenschaft kann dabei das durch das Modell vorhergesagte Verhalten von Butylacetat in Mischungen mit assoziierenden Lösungsmitteln signifikant verändern. Um diese Eigenschaft allerdings näher zu betrachten, wäre die Anpassung der Python-Implementierung an andere Assoziationsschemata, sowie eine andere Art der Reinstoffparameterbestimmung notwendig, da die Assoziationsparameter des Butylacetats nicht durch die Betrachtung des Reinstoffes bestimmt werden können.

Obwohl der Verlauf der Siedetemperaturen nach der Anpassung des binären Interaktionsparameters nicht vollständig das reale thermodynamische Verhalten wiedergibt, ist zu betonen, dass das Modell nur eine mittlere Abweichung von 0,94% im System Essigsäure-Butylacetat und sogar nur 0,10% im System Butanol-Butylacetat aufweist. Da die Lösungsmittel Essigsäure und Butylacetat, sowie Butanol und Butylacetat vollständig ineinander mischbar sind [87] ist eine Bestimmung der binären Interaktionsparameter nicht über ein Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht möglich. Aufgrund dessen werden die aus den Siedetemperaturen bestimmten Interaktionsparameter trotz des Verlaufs der Siedetemperaturen für die späteren Modellierungen genutzt.

Besonders große Abweichungen zu den Literaturdaten ergeben sich im System Hexan-Wasser, weshalb dieses System im Weiteren näher betrachtet wird. Die Anpassung des binären Interaktionsparameters bewirkt zwar eine deutlich geringere Abweichung zwischen den modellierten Temperaturen und den Literaturdaten, jedoch beträgt die mittlere Abweichung der Siedetemperaturen auch nach der Anpassung des Interaktionsparameters noch 9,32%. Der genaue Verlauf der Siedetemperaturen vor und nach der Anpassung des Interaktionsparameters ist im Folgenden dargestellt:

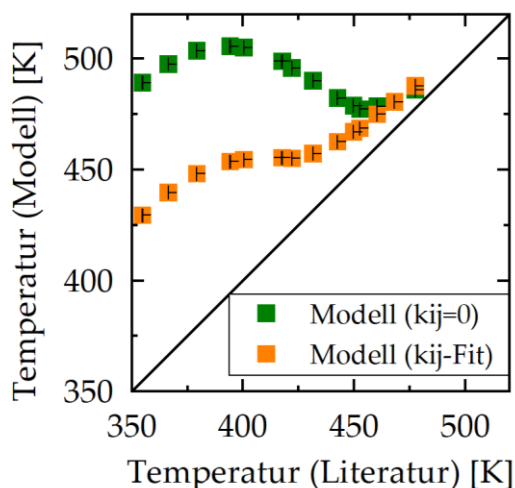


Abbildung 4.19: Siedetemperaturen des Systems Hexan-Wasser bei vernachlässigtem ($k_{ij} = 0$) und angepasstem ($k_{ij} = -0,0420$) binären Interaktionsparameter, Literaturdaten: [88]

Zu erkennen ist, dass die Siedetemperaturen nach Anpassung des binären Interaktionsparameters näher an den experimentellen Daten aus der Literatur liegen, aber dennoch an fast allen Punkten einen signifikant zu hohen Wert aufweisen. Ein Grund für die starken Abweichungen kann die Wahl des Assoziationsschemas sein. In der Literatur konnte gezeigt werden, dass die Annahme eines 2B Assoziationsschemas für die Beschreibung vieler Systeme gute bis sehr gute Ergebnisse liefert, diese Annahme für Wasser jedoch nur bedingt gilt [89], [90]. Das Wassermolekül besitzt zwei Elektronenakzeptoren und zwei Elektronendonoren, weshalb es entsprechend der Klassifizierung von Huang und Radosz [40] (beschrieben in Kapitel 2.3) als Assoziationstyp 4C einzuordnen wäre. Diese, wie auch die Einordnung als Assoziationsschema 3B, in welcher die Elektronenpaare des Wassers aufgrund der Struktur als eine Elektronenwolke und somit nur ein Elektronendonator bei zwei Elektronenakzeptoren betrachtet werden [91], sind häufige in der Literatur genutzte Assoziationsschemata [89], [91]. Die Modellierung von Mischungen aus Wasser mit n-Alkanen ist entsprechend der Literatur zwar möglich, allerdings wird in diesem Fall die Anwendung eines höheren Assoziationsschemas als 2B empfohlen, da diese eine signifikant bessere Übereinstimmung mit dem realen Verhalten der

Mischungen aufweisen [89], [92]. Im Fall des Assoziationsschemas 2B wird das Vorliegen eines Elektronenakzeptors und eines Elektronendonors im Wasser angenommen, wodurch das Molekül eine geringere Polarität aufweist, als unter Annahme des Assoziationsschemas 4C oder 3B. Auf diese Weise ergeben sich mit dem 2B Schema deutlich abweichende Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen als unter der Nutzung anderer Schemata.

Das gewählte Assoziationsschema ist allerdings nicht der einzige Grund für die auftretenden Abweichungen. Ein weiterer zu beachtender Aspekt sind die auftretenden Interaktionen zwischen Alkanen und Wassermolekülen. In der Literatur konnte bereits gezeigt werden, dass die auftretenden Wasser-Alkan-Wechselwirkungen stärker sind, als durch die meisten Modelle vorhergesagt [93], [94]. Während experimentelle Daten eine Dispersionsenergie des Wassers bezogen auf die Boltzmann-Konstante von etwa $\frac{\epsilon_{\text{Wasser}}}{k_B} = 200 \text{ K}$ aufweisen, zeigen sich in den modellierten Daten nur Werte von etwa 80 K [93]. Für diese Unterschiede sind verschiedene Gründe zu nennen. Ein wichtiger Faktor ist die Polarisierbarkeit der Komponenten, welche in den meisten Modellierungen vernachlässigt wird [94]. Diese Polarisierbarkeit der Alkane sowie der Wassermoleküle kann eine stärkere Anziehung der Komponenten untereinander bewirken. Dabei ist zu betonen, dass der Beitrag der Polarisierbarkeit der Komponenten sogar in etwa der Höhe des auftretenden Lennard-Jones-Potentials entsprechen und damit einen starken Einfluss auf das Verhalten der Mischung haben kann [93]. Ein weiterer Grund kann die in den Modellierungen vernachlässigte Ladung von Alkanen sein. Diese Annahme wird zwar in der Literatur häufig getroffen, jedoch zeigen Alkane in experimentellen Daten eine deutliche Ladungsverteilung, wodurch sogar Quadrupol-Dipol-Interaktionen zwischen Wasser und Alkanen auftreten können [93], [94]. Ein Quadrupol, wie z.B. in Wassermolekülen vorhanden, besteht dabei aus zwei entgegengesetzten Dipolen, welche in diesem Fall mit einem einzelnen Dipol in Wechselwirkung treten [93], [95]. Auch diese Interaktionen beeinflussen das Mischungsverhalten der Komponenten

signifikant, wodurch in der Literatur sogar teils stark voneinander abweichende Interaktionsparameter für die Beschreibung des Verhaltens von Hexan in Wasser und von Wasser in Hexan notwendig sind [93]. Eine nähere Untersuchung der Modellierung von Alkan-Wasser-Systemen und der hierbei auftretenden Besonderheiten sind in Ballal *et al.* [94] aufgeführt. Die darin beschriebene Komplexität des Verhaltens von Mischungen aus Wasser und Alkanen zeigt sich auch durch die in dieser Arbeit beschriebenen Abweichungen der modellierten Daten von den experimentellen Daten.

Zusätzlich zu den bisher beschriebenen Systemen erfolgte auch eine Modellierung der Systeme Hexan-Butanol, Hexan-Essigsäure, Essigsäure-Butanol und Essigsäure-Wasser. Die Ergebnisse dieser Berechnungen wiesen keine Besonderheiten auf und lieferten Ergebnisse, welche gut mit den Literaturwerten übereinstimmten. Aufgrund dessen werden diese Systeme nicht näher betrachtet. Die konkreten Ergebnisse der Modellierungen sind im Appendix angefügt (Abbildung 8.1 bis Abbildung 8.4).

Die Modellierung binärer Phasengleichgewichte wurde einerseits zur Prüfung der gewählten Reinstoffparameter durchgeführt, andererseits jedoch auch zur Bestimmung der binären Interaktionsparameter der in dieser Arbeit betrachteten Lösungsmittel. Die sich im Verlauf der Modellierung ergebenden und für spätere Berechnungen genutzten Interaktionsparameter sind im Folgenden mit der mittleren Abweichung der Siedetemperaturen oder Dampfdrücke zusammenfassend aufgeführt:

Tabelle 4.3: Binäre Interaktionsparameter der Lösungsmittel

Lösungsmittel 1	Lösungsmittel 2	Binärer Interaktionsparameter	Mittlere relative Abweichung von Literaturdaten
Butanol	Butylacetat	-0,01304	0,10%
Butanol	Essigsäure	-0,09182	2,80%
Butanol	Hexan	0,00430	2,97%
Butanol	Wasser	0,01683	0,29%
Butylacetat	Essigsäure	-0,14636	0,94%
Butylacetat	Hexan	0,01750	0,59%
Butylacetat	Wasser	-0,07840	0,29%
Essigsäure	Hexan	0,00922	5,64%
Essigsäure	Wasser	-0,07870	0,24%
Hexan	Wasser	-0,04204	9,32%

4.2.3 Modellierung von Gelen in reinen Lösungsmitteln

Für die Modellierung der Gele in verschiedenen Lösungsmitteln wurde zunächst eine Prüfung der Reinstoffparameter des Gels sowie der Implementierung des Elastizitätsterms anhand von Literaturdaten durchgeführt. Zudem war für die Modellierung von Polymeren, eine Anpassung genutzten Implementierung des PC-SAFT-Codes notwendig, da die Berechnung des assoziativen Terms auf zwei assoziative Seiten pro Komponente begrenzt war. Die durchgeführte Anpassung der Modellierung hingegen beschrieb eine Erweiterung des Codes auf die Modellierung von zwei assoziativen Seiten pro Monomer.

Auf die Prüfung der Reinstoffparameter sowie die anschließende Implementierung des Modells folgend, wurden auf Grundlage der in dieser Arbeit experimentell

bestimmten Quellgleichgewichte die binären Interaktionsparameter zwischen Gel und Lösungsmittel zur vollständigen Beschreibung der Systeme angepasst.

Prüfung der Reinstoffparameter und Implementierung des Netzwerkmodells

Im ersten Schritt erfolgte die Eignungsprüfung der Reinstoffparameter für die Beschreibung des Gels. Dabei wurde zunächst die Dichte des unvernetzten Polymers mit experimentellen Daten aus der Literatur [96] und den durch Arndt und Sadowski modellierten Daten verglichen:

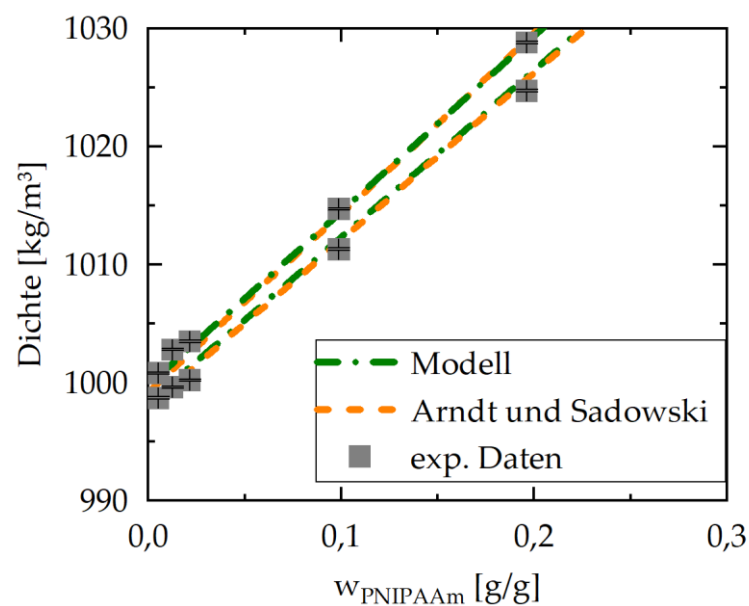


Abbildung 4.20: Parity-Plot der Dichten von unvernetztem PNIPAAm-Polymer, Literaturdaten: experimentelle Daten [96], Arndt und Sadowski [47]

Zu erkennen ist eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten aus der Literatur und auch zu den durch Arndt und Sadowski mit PC-SAFT modellierten Daten. Diese Übereinstimmungen bestätigen die Anwendbarkeit der durch Arndt und Sadowski [47] veröffentlichten Reinstoffparameter für PNIPAAm-Lösungen. Die in Abbildung 4.20 dargestellten Ergebnisse zeigen zusätzlich zu der Anwendbarkeit der Reinstoffparameter auch die richtige Implementierung der Berechnung des assoziativen Terms für Polymere mit zwei assoziativen Seiten pro Monomer [47].

Nach der Prüfung der Reinstoffparameter und der Assoziationsberechnung erfolgte die Implementierung des Elastizitätsterms und die Modellierung der Quellgleichgewichte in reinen Lösungsmitteln. Um die richtige Implementierung des Elastizitätsterms zu prüfen, wurden auch in diesem Schritt zunächst in der Literatur beschriebene modellierte Daten reproduziert. Dazu wurde das durch Arndt und Sadowski [47] modellierte Quellgleichgewicht von PNIPAAm in Wasser betrachtet. Das Quellgleichgewicht wurde zum einen unter der Annahme eines idealen Netzwerkes mit einer Netzwerkfunktionalität von 4,00 sowie unter der Annahme eines realen Netzwerkes mit einer Netzwerkfunktionalität von 2,24 modelliert. Für die vollständige Reproduktion der veröffentlichten Daten, wurde zusätzlich zu den Reinstoffparametern außerdem der binäre Interaktionsparameter zwischen Wasser und PNIPAAm als Funktion der Temperatur $T[K]$ aus der Arbeit von Arndt und Sadowski genutzt [47]:

$$k_{PNIPAAm,Wasser} = -0,17 + 0,0013 \cdot (T - 298,15 K) \quad (4.1)$$

Die sich unter der Nutzung dieser Parameter ergebenden Daten sind im Folgenden vergleichend mit den Literaturdaten dargestellt:

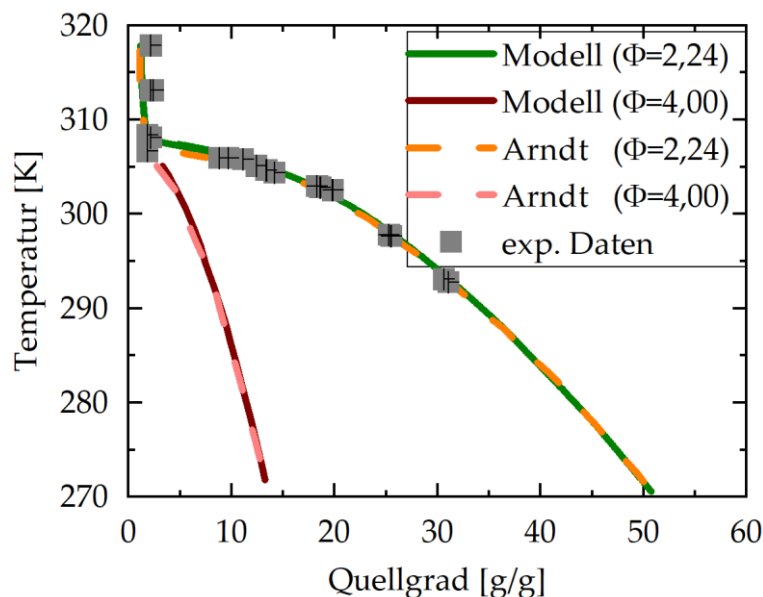


Abbildung 4.21: Quellgleichgewicht von PNIPAAm-Wasser bei einer Netzwerkfunktionalität von 4,00 und 2,24 und einem Vernetzungsgrad von 0,01, Literaturdaten: experimentelle Daten [18], modellierte Daten [3], [47]

Die in dieser Arbeit modellierten Daten weisen bei der durch Arndt und Sadowski bestimmten Netzwerkfunktionalität für ein reales PNIPAAm-Gel ($\phi = 2,24$) eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten aus der Literatur auf. Dabei zeigt Abbildung 4.21, dass sowohl geringe, als auch große Quellgrad mit nur geringen Abweichungen durch das Modell berechnet werden können. Gleichzeitig ist allerdings zu erkennen, dass sich bei niedrigen Quellgraden größere relative Abweichungen zu den experimentellen Daten ergeben. Diese Abweichungen bei sehr geringen Quellgraden sind auch in den im Folgenden beschriebenen Modellierungen der binären Systeme vorhanden. Die insgesamt jedoch sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten bestätigt die in der Literatur beschriebene Eignung des Modells und der gewählten Parameter zur Beschreibung von binären Quellgleichgewichten [3], [47], [61].

Unter der Annahme eines idealen Netzwerkes ($\phi = 4,00$), ergeben sich in den modellierten Daten deutlich geringere Quellgrade, als durch experimentelle Daten bestimmt wurden. Der Grund für dieses Verhalten ist die stärkere Vernetzung, welche in dem idealen Netzwerk auftreten würde. In diesem Fall wäre jedes

Vernetzermolekül mit vier Polymerketten verbunden, wie in Abbildung 2.4 dargestellt ist. Bei der Gelherstellung wird dieser ideale Zustand allerdings aufgrund von Netzwerkfehlern nicht erreicht. Diese in Kapitel 2.4 näher erläuterten Netzwerkfehler bewirken einen geringeren Vernetzungsgrad und erlauben auf diese Weise eine stärkere Quellung der Gele. Die Übereinstimmung der Literatur mit den modellierten Daten unter Nutzung der geringeren Netzwerkfunktionalität des Netzwerkes ($\phi = 2,24$) zeigt allerdings für das Herstellverfahren nach Poschlad [18] eine gute Eignung des durch Arndt und Sadowski [47] bestimmten Wertes der Netzwerkfunktionalität zur Beschreibung des entstehenden Netzwerkes. Aufgrund dessen wird die Netzwerkfunktionalität von 2,24 auch in dieser Arbeit für alle folgenden Berechnungen genutzt.

Ein weiterer beachtenswerter Aspekt in Abbildung 4.21 ist die Übereinstimmung der in dieser Arbeit modellierten Daten zu den durch Arndt und Sadowski veröffentlichten Modellierungen für das reale und das ideale Netzwerk. Die Reproduktion dieser Daten zeigt daher die richtige Implementierung des Elastizitätsterms und der Berechnung der elastischen Netzwerke sowie die zuvor beschriebene Anwendbarkeit der in der Literatur genutzten Reinstoffparameter des PNIPAAm-Gels.

Der nächste Schritt zur Modellierung des Quellverhaltens von Gelen in Mehrkomponentensystemen war die Bestimmung der binären Interaktionsparameter zwischen Gel und Lösungsmitteln anhand binärer Phasengleichgewichte.

Anpassung der binären Interaktionsparameter an experimentelle Daten

Zur Bestimmung der binären Interaktionsparameter zwischen Gel und Lösungsmittel wurde dieser an die in Kapitel 4.1 beschriebenen binären Quellgleichgewichte angepasst. In dieser Arbeit wurden die Quellgleichgewichte bei 19 °C modelliert.

Mit den nicht-assoziiierenden Lösungsmitteln beginnend, wird zunächst das System PNIPAAm-Hexan betrachtet. Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, ergeben sich in Hexan, wie auch in Butylacetat, nur geringe Quellgrade. Das modellierte Quellverhalten bei einem vernachlässigten Interaktionsparameter sowie nach der Anpassung des Parameters an die experimentellen Daten, sind im Folgenden vergleichend mit den experimentellen Quelldaten in Hexan dargestellt:

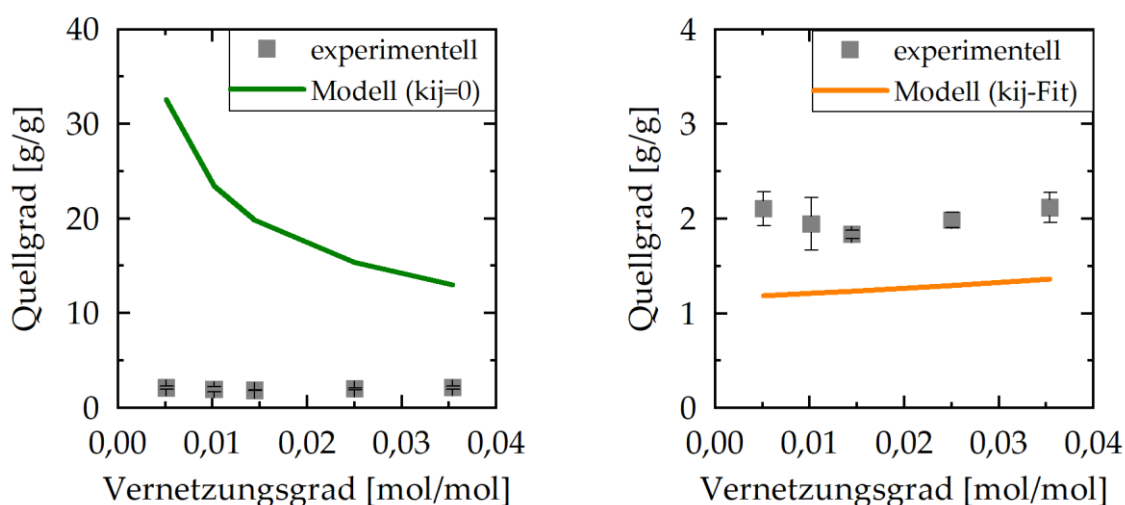


Abbildung 4.22: Vergleich der modellierten und experimentell bestimmten Quellgrade von PNIPAAm in Hexan bei verschiedenen Vernetzungsgraden unter Vernachlässigung ($k_{ij} = 0$) und Anpassung ($k_{ij} = 0,05250$) des binären Interaktionsparameters

Ohne die Anpassung des Interaktionsparameters ergeben sich deutlich höhere Quellgrade durch das Modell, als experimentell bestimmt wurden. Während in den experimentellen Untersuchungen sogar eine Agglomeration der Gele zur Verringerung der Grenzfläche zwischen Gel und Lösungsmittel zu beobachten ist, beschreibt das Modell unter Vernachlässigung des binären Interaktionsparameters ein deutlich abweichendes Verhalten. Das Modell sagt dabei eine Aufnahme des Hexans in das Polymernetzwerk voraus. Nach der Anpassung des Interaktionsparameters ist die Abweichung von den experimentellen Untersuchungen zwar noch deutlich erkennbar, jedoch deutlich geringer als zuvor. Diese Anpassung lässt zusätzlich auch den Trend der experimentell bestimmten Daten in den modellierten Werten

ansatzweise erkennen. Eine zusätzliche Anpassung der Netzwerkfunktionalität könnte in diesem System zu einer weiteren Verringerung der Abweichungen zu den experimentellen Daten führen, jedoch kann der genaue Verlauf auch in diesem Fall durch das Modell nicht wiedergegeben werden.

Diese Ergebnisse zeigen die Notwendigkeit der Anpassung des binären Interaktionsparameters von Hexan und PNIPAAm. Gleichzeitig wird in diesem System aber auch die Schwierigkeit der Modellierung derartig geringer Quellgrade deutlich. Während größere Quellgrade entsprechend der zuvor beschriebenen Modellierung des Quellverhaltens in Wasser sehr gute Übereinstimmungen mit experimentellen Daten aufweisen können, zeigen sich bei der Modellierung geringer Quellgrade die größten Abweichungen. Diese Aspekte sind auch bei der Modellierung von PNIPAAm in Butylacetat zu beobachten. In diesem System zeigt sich ebenfalls eine signifikante Abweichung von den experimentell bestimmten Daten:

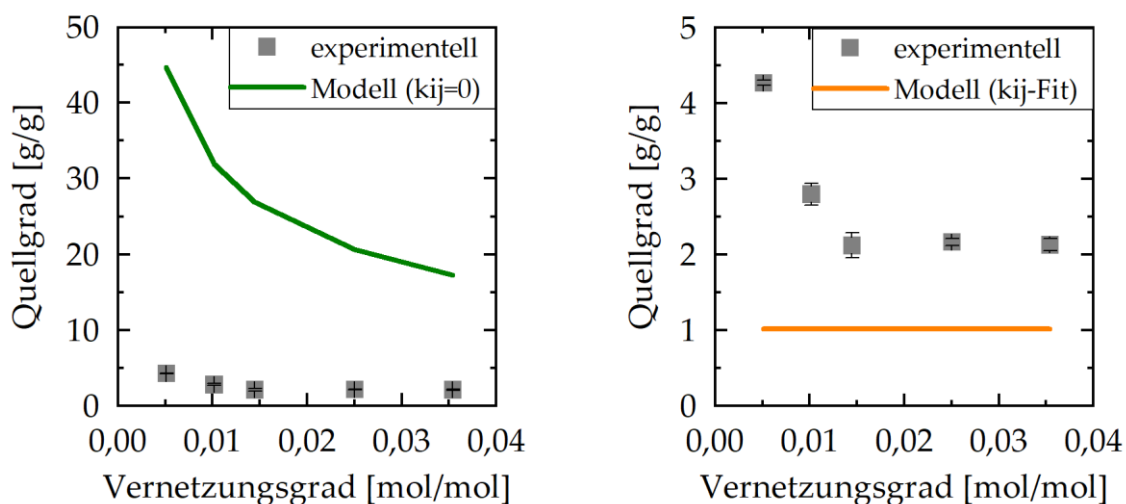


Abbildung 4.23: Vergleich der modellierten und experimentell bestimmten Quellgrade von PNIPAAm in Butylacetat bei verschiedenen Vernetzungsgraden unter Vernachlässigung ($k_{ij} = 0$) und Anpassung ($k_{ij} = 0,10125$) des binären Interaktionsparameters

Die Vernachlässigung des Interaktionsparameters ergibt auch in diesem System deutlich größere Quellgrade, als in den experimentellen Untersuchungen bestimmt

wurden. Allerdings ist zu beobachten, dass das Modell unter Vernachlässigung des Interaktionsparameters, trotz der Abweichungen der absoluten Werte, gut den Trend der experimentellen Daten wiedergeben kann. Die Anpassung des Interaktionsparameters bewirkt anschließend zwar eine geringere, jedoch nach wie vor deutlich erkennbare Abweichung der modellierten Daten zu den experimentellen Untersuchungen und einen von den experimentellen Daten abweichenden Trend.

Verglichen mit dem Quellverhalten von PNIPAAm in Hexan, zeigt sich in diesem System ein geringer Anstieg des Quellgrades bei niedrigem Vernetzungsgrad, welcher wie in Kapitel 4.1 beschrieben, wahrscheinlich durch die schwach ausgeprägten Wechselwirkungen der Estergruppe des Butylacetats mit den hydrophilen Amidgruppen des Gels bedingt ist. Da Butylacetat in dieser Arbeit allerdings als nicht-assoziierend angenommen wird, werden diese Wechselwirkungen vernachlässigt. Diese Annahme bewirkt daher einen durch das Modell nahezu konstant vorhergesagten Quellgrad, welcher entsprechend der Beobachtungen nicht den Verlauf der experimentellen Daten wiedergibt.

Die Betrachtung der nicht-assoziativen Komponenten Hexan und Butylacetat zeigt jeweils eine deutliche Abweichung des Modells von den experimentellen Daten. Gleichzeitig ist in beiden Systemen zu erkennen, dass eine prädiktive Anwendung des Modells ohne experimentelle Daten zur Abschätzung des Quellverhaltens in diesen Lösungsmitteln nicht möglich ist. Das Modell würde unter Vernachlässigung des Interaktionsparameters in beiden Systemen signifikant größere Quellgrade voraussagen, als in den experimentellen Untersuchungen bestimmt wurden. In diesem Fall kann das thermodynamische Verhalten der Gele daher nicht vorhergesagt werden. Lediglich die Anpassung des Interaktionsparameters ermöglicht die Annäherung des Modells an die experimentell bestimmten geringen Quellgrade der Systeme. In diesem Fall ist eine akzeptable Anwendbarkeit des Modells zu beobachten.

Die Notwendigkeit der Anpassung des Interaktionsparameters zur Beschreibung des Quellverhaltens zeigt sich auch bei der Betrachtung der assoziativen Lösungsmittel Wasser, Essigsäure und Butanol. In diesen Systemen kann durch die Anpassung des Interaktionsparameters allerdings eine signifikant bessere Übereinstimmung der Modelldaten mit den experimentell bestimmten Daten erzielt werden.

Bei der Modellierung von Wasser als assoziierende Komponente zeigen sich unter vernachlässigtem und angepasstem binären Interaktionsparameter folgende Verläufe des Quellgrades bei Variation des Vernetzungsgrades:

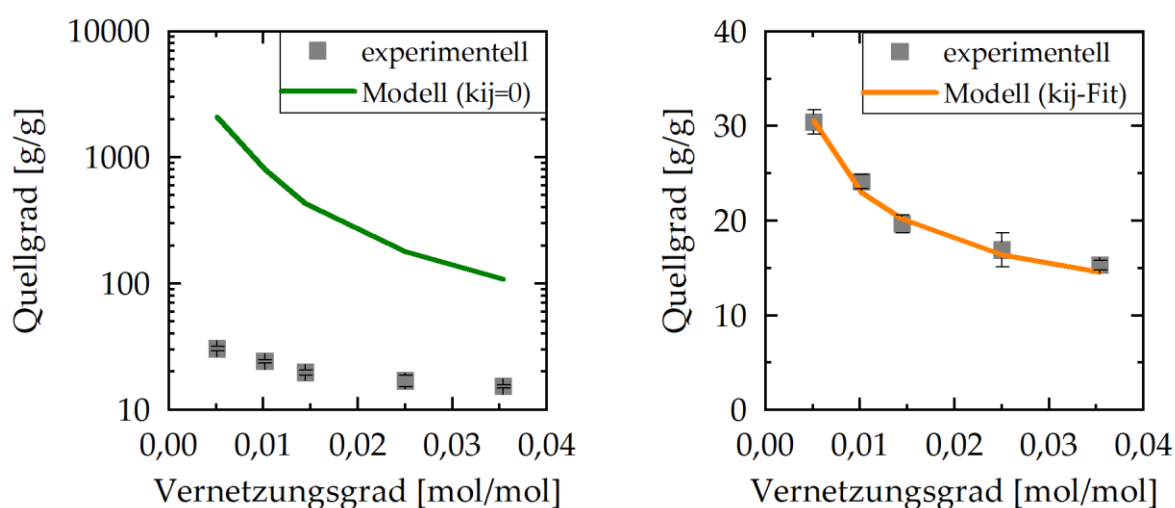


Abbildung 4.24: Vergleich der modellierten und experimentell bestimmten Quellgrade von PNIPAAm in Wasser bei verschiedenen Vernetzungsgraden unter Vernachlässigung ($k_{ij} = 0$) und Anpassung ($k_{ij} = -0,17145$) des binären Interaktionsparameters

Aufgrund der großen Quellgrade unter Vernachlässigung des Interaktionsparameters wurden die Werte hier logarithmisch aufgetragen. In Abbildung 4.24 sind starke Abweichungen des Quellgrades bei vernachlässigten Interaktionsparameter erkennbar. Gleichzeitig ist zu erkennen, dass sich in diesem System ohne die Anpassung des Interaktionsparameters zwar starke Abweichungen ergeben, der vorhergesagte Trend des Modells jedoch, wie im System PNIPAAm-Butylacetat, bereits mit den experimentell bestimmten Daten übereinstimmt.

Nach der Anpassung des binären Interaktionsparameters stimmen zusätzlich zu dem vorhergesagten Trend des Modells auch die absoluten Werte sehr gut mit den experimentell bestimmten Daten überein. Der durch das Modell vorhergesagte Verlauf der Quellgrade liegt sogar innerhalb der Standardabweichung der Messwerte, bei einer mittleren Abweichung von nur 1,37%. Diese deutliche Übereinstimmung der Daten bestätigt die in der Literatur [3], [47] beschriebene Anwendbarkeit des gewählten Zustands- und Netzwerkmodells auf assoziative Komponenten.

Auch bei der Modellierung der Quellgleichgewichte in Butanol wird die Anwendbarkeit des Modells deutlich, wie im Folgenden dargestellt ist:

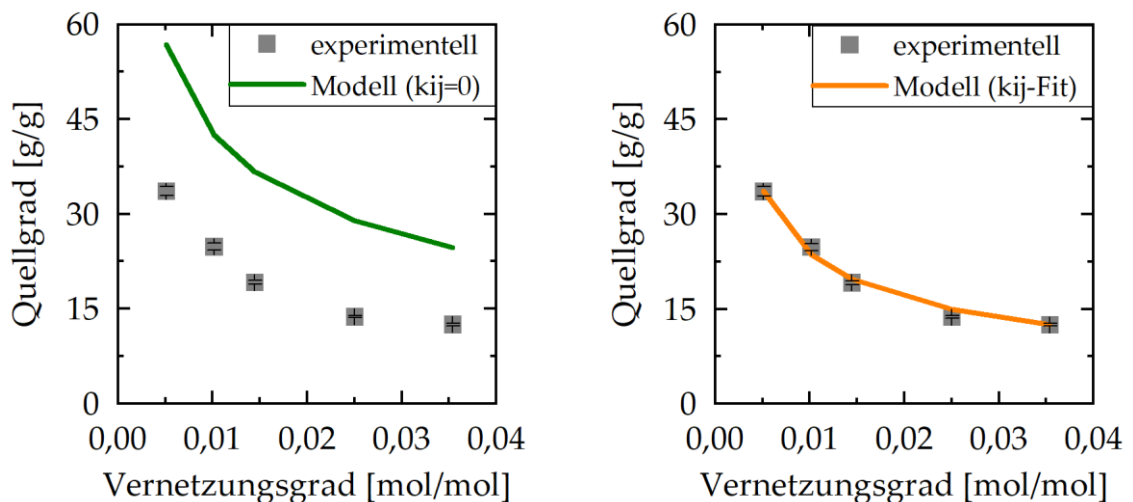


Abbildung 4.25: Vergleich der modellierten und experimentell bestimmten Quellgrade von PNIPAAm in Butanol bei verschiedenen Vernetzungsgraden unter Vernachlässigung ($k_{ij} = 0$) und Anpassung ($k_{ij} = -0,02190$) des binären Interaktionsparameters

Entsprechend der Beobachtungen des Quellverhaltens in Wasser, zeigt auch das vorhergesagte Quellverhalten in Butanol unter Vernachlässigung des binären Interaktionsparameters eine große relative Abweichung zu den experimentell bestimmten Daten, während der vorhergesagte Trend bereits übereinstimmt. Allerdings ist hierbei zu betonen, dass bei der Betrachtung von PNIPAAm-Butanol, in Relation zu den Abweichungen im System PNIPAAm-Wasser, die auftretenden

Abweichungen zu den Messwerten unter Vernachlässigung des binären Interaktionsparameters relativ gering sind. Dies ermöglicht in diesem System bereits eine qualitative Abschätzung des Quellverhaltens unter Vernachlässigung des Interaktionsparameters.

Die Anpassung des binären Interaktionsparameters bewirkt anschließend eine sehr gute Übereinstimmung des Modells mit den experimentellen Daten. Es ergibt sich eine mittlere relative Abweichung von nur 1,51%, was auch hier die Anwendbarkeit des genutzten Modells bestätigt.

Abschließend wird das System PNIPAAm-Essigsäure betrachtet. Die durch das Modell bestimmten Daten sind im Folgenden vergleichend mit den experimentellen Daten dargestellt:

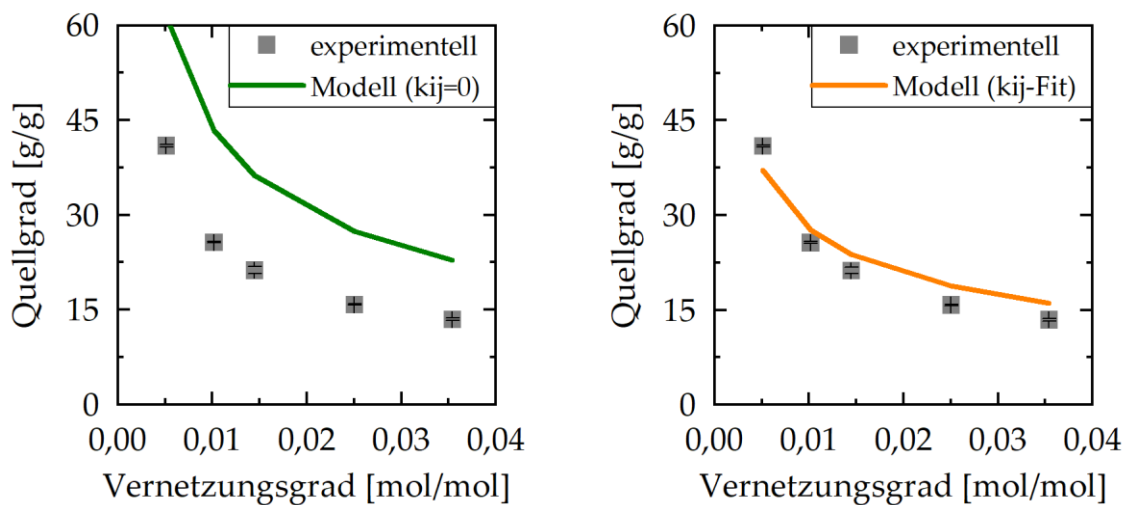


Abbildung 4.26: Vergleich der modellierten und experimentell bestimmten Quellgrade von PNIPAAm in Essigsäure bei verschiedenen Vernetzungsgraden unter Vernachlässigung ($k_{ij} = 0$) und Anpassung ($k_{ij} = 0,03279$) des binären Interaktionsparameters

Die Modellierung unter Vernachlässigung des binären Interaktionsparameters zeigt auch in diesem System, in Relation zu den Abweichungen im System PNIPAAm-Wasser, geringe Abweichungen zu den experimentellen Daten. Auch hier ist entsprechend der Beobachtung des Systems PNIPAAm-Butanol, eine qualitative

Abschätzung des Quellverhaltens unter prädiktiver Anwendung des Modells möglich. Die Ergebnisse nach Anpassung des Interaktionsparameters stimmen mit den Modellierungen der bisher betrachteten assoziativen Komponenten überein. Hierbei zeigen sich jedoch geringfügig größere Abweichungen von den experimentellen Daten, als in den Systeme mit Butanol und Wasser. Dennoch lässt sich auch in diesem System die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten und die sehr gute Anwendbarkeit des Modells auf das Quellverhalten in assoziativen Lösungsmitteln bestätigen.

Insgesamt wurde das Quellverhalten in fünf Lösungsmitteln betrachtet. Die assoziativen Komponenten konnten das experimentell untersuchte Quellverhalten dabei sehr gut durch das Modell wiedergeben. Die nicht-assoziativen Lösungsmittel dagegen, wiesen zwar eine stärkere Abweichung auf, allerdings kann auch in diesen Systemen das thermodynamische Verhalten der Separation der Gele von diesen Lösungsmitteln zumindest qualitativ nach der Anpassung des Interaktionsparameters beschrieben werden.

Mit den in diesem Abschnitt beschriebenen Ergebnissen konnte somit die in der Literatur beschriebene Anwendbarkeit der Zustandsgleichung und des Netzwerkmodells in dieser Arbeit bestätigt werden. Eine prädiktive Nutzung des Modells für die Abschätzung des Quellverhaltens in verschiedenen Lösungsmitteln ist allerdings ohne die Anwendung experimenteller Daten zur Anpassung des Interaktionsparameters lediglich für einige assoziierende Lösungsmittel möglich. In allen weiteren Systemen sind experimentelle Daten notwendig um die Wechselwirkungen der Komponenten richtig beschreiben zu können. Liegen diese Daten jedoch vor, so ist eine gute Vorhersage des Quellverhaltens in diesen Lösungsmitteln möglich. Eine Übersicht der in dieser Arbeit bestimmten binären Interaktionsparameter zwischen PNIPAAm und den einzelnen Lösungsmitteln ist im Folgenden aufgeführt:

Tabelle 4.4: Übersicht der bestimmten binären Interaktionsparameter zwischen dem betrachteten PNIPAAm-Gel und den verwendeten Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Binärer Interaktionsparameter
Butanol	-0,02190
Butylacetat	0,10125
Essigsäure	0,03279
Hexan	0,05250
Wasser	-0,17145

Anhand dieser Werte ist zu erkennen, dass der größte binäre Interaktionsparameter für das Quellgleichgewicht von PNIPAAm in Wasser benötigt wird, wodurch sich in diesem System die stärkste Abhängigkeit des Quellverhaltens von dem Interaktionsparameter ergibt. Um dies weiter zu verdeutlichen ist im Folgenden exemplarisch eine Sensibilitätsanalyse bezüglich des binären Interaktionsparameters in Wasser aufgeführt, in welcher der Interaktionsparameter um $\pm 1\%$ variiert wird. Die sich dabei ergebenden Quellgrade sind im Folgenden dargestellt:

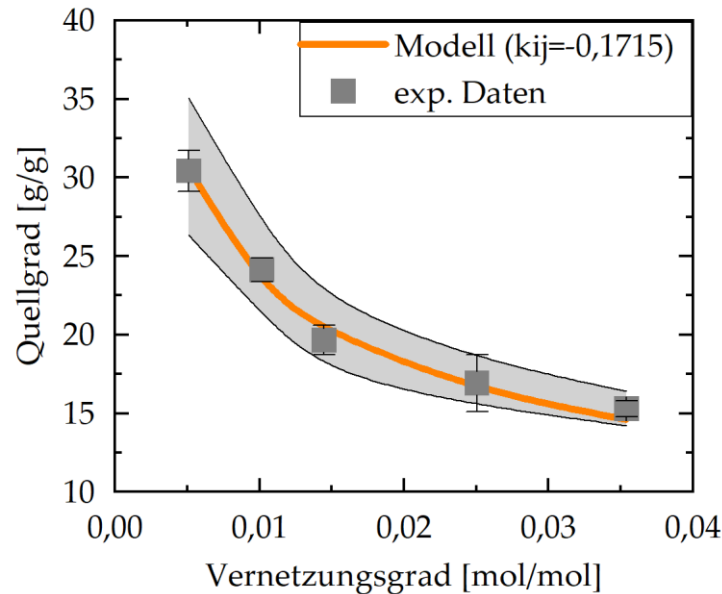


Abbildung 4.27: Sensibilitätsanalyse des Einflusses des binären Interaktionsparameters von PNIPAAm-Wasser bei einer Variation des Parameters um $\pm 1\%$

Durch die Variation des Interaktionsparameters ergibt sich eine mittlere relative Abweichung der Quellgrade von 13,48% von den modellierten Daten bei dem ursprünglich angepassten Interaktionsparameter von -0,1715. Diese starke Abweichung betont die erforderliche Genauigkeit, mit welcher die Bestimmung der Parameter erfolgen muss.

Nachdem in diesem Abschnitt die generelle Anwendbarkeit des Modells auf die Beschreibung des Quellverhaltens in verschiedenen Lösungsmitteln betrachtet wurde, wird im Folgenden abschließend die Anwendbarkeit des Modells auf Mehrkomponentensysteme geprüft.

4.2.4 Modellierung von Gelen in Mehrkomponentensystemen

Aufgrund des in Kapitel 3.2.2 beschriebenen geringen Polymeranteils in der Gelphase, ist eine Anwendung der zu Modellierung der Zusammensetzung polymerfreier Systeme genutzten Rachford-Rice-Gleichungen nicht möglich. Bei der Anwendung der Rachford-Rice-Gleichungen nähert sich der Algorithmus den Grenzen 0 und 1 an

und wird mathematisch instabil. Aufgrund dessen sind andere Methoden der Gleichgewichtsmodellierung erforderlich. Im Verlauf dieser Arbeit wurden daraufhin verschiedene Optimierungsalgorithmen der `scipy.optimize.minimize`-Funktion auf ihre Eignung geprüft. Aufgrund der Komplexität der Optimierung wurden die Untersuchungen allerdings auf einen lokalen Optimierungsalgorithmus beschränkt. Die zu minimierende Funktion stellte in den Optimierungen die Abweichung des Systems von dem Isofugazitätskriterium für die Lösungsmittelkomponenten dar:

$$\sum_{i=1}^n x_{i,Gel} \cdot (P - P_{elastic}) \cdot \varphi_{i,Gel} = \sum_{i=1}^n x_{i,Sol} \cdot P \cdot \varphi_{i,Sol} \quad (4.2)$$

Insgesamt wurden fünf verschiedene Lösungsalgorithmen auf ihre Eignung überprüft, wobei Algorithmen mit und ohne Beschränkungen (*engl.: constraints*) getestet wurden. Die angegebene Beschränkung stellte dabei die Summenbeziehung der Gelphase dar:

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad (4.3)$$

Die Gleichungslöser (*engl.: solver*) „Cobyla“, „SLSQP“ und „trust-constr“, welche aufgrund ihrer Funktionsweise die Beschränkung der Summenbeziehung als Grenzen nutzen können, wiesen bei den Tests aufgrund einer zu geringen Schrittweite eine sehr große Berechnungszeit auf. Die Berechnungsdauer ist allerdings bereits in binären polymerhaltigen Systemen ein signifikanter Faktor. Aus diesem Grund wurde bei der Modellierung der Mehrkomponentensysteme auf Gleichungslöser ohne Beschränkung zurückgegriffen. Bei diesen Gleichungslösern wurden sowohl die Berechnungen mittels „Nelder-Mead“- und „Powell“-Algorithmus getestet. Da diese Algorithmen im Funktionsaufruf eingefügte Beschränkungen nicht in die Berechnungen einbeziehen können, wurde die Summenbeziehung in die

Berechnungsvorschrift eingearbeitet. Dabei erfolgte die Bestimmung der Zusammensetzung der Gelphase, indem bei n Komponenten die Molanteile von $n-1$ Komponenten iteriert wurden, während der Anteil der n -ten Komponente aus der Summenbeziehung berechnet wurde. Um hierbei den Einfluss der Berechnung möglichst gering zu halten wurde der Anteil der Komponente mit dem größten Anteil in der Lösungsmittelphase berechnet, während die Komponenten mit geringerem Anteil iteriert wurden.

Bei Nutzung dieser Methodik wurde zunächst der Powell-Algorithmus auf die Anwendbarkeit auf Mehrkomponentensysteme geprüft. Unter Nutzung dieses Algorithmus werden lediglich die absoluten Funktionswerte der zu optimierenden Funktion zur Ausführung des nächsten Iterationsschrittes betrachtet und es erfolgen, verglichen mit anderen Algorithmen, keine Berechnungen numerischer Ableitungen [97]. Unter Nutzung dieses Algorithmus konnte allerdings eine starke Startwertabhängigkeit der Berechnungen beobachtet werden, sodass die Anwendung dieses Algorithmus für die Modellierung von Mehrkomponentensystemen als ungeeignet einzuordnen ist.

Zuletzt wurde der Nelder-Mead-Algorithmus auf seine Anwendbarkeit geprüft. Dieser Algorithmus, welcher auf dem Simplex-Verfahren basiert [98], gilt in der Literatur als eine bekannte, robuste Optimierungsmethode für die Berechnung nichtlinearer Funktionen mit mehreren Parametern. In der Anwendung auf Mehrkomponentensysteme polymerhaltiger Systeme stellt der Nelder-Mead-Algorithmus eine Optimierungsmethode dar, welche unter Betrachtung der langen Simulationsdauer der Gelphase, eine relativ schnelle Konvergenz bei geringer Startwertabhängigkeit liefert. Auf diese Weise ist der Optimierungsalgorithmus deutlich robuster gegenüber lokalen Minima, als die anderen in dieser Arbeit betrachteten Algorithmen. Aufgrund dieser Beobachtungen wurden die folgenden

Berechnungen der Mehrkomponentensysteme alle unter Anwendung des Nelder-Mead-Algorithmus durchgeführt.

Für die Anwendung des PC-SAFT-Modells zur Modellierung des Quellverhaltens von PNIPAAm in Mehrkomponentensystemen wurde die Veresterungsreaktion von Butanol und Essigsäure zu Butylacetat als Modellreaktion genutzt. Dieses System wurde gewählt, da die Komponenten dieser Reaktion, verglichen mit anderen Reaktionen, in einige verschiedene Stoffgruppen einzuordnen sind und daher eine Analyse des Einflusses dieser verschiedenen Stoffklassen auf die Modellierung ermöglichen. Die Pro- und Edukte dieser Reaktion stellen dabei Lösungsmittel der Klassen der Ester, Carbonsäuren, Alkohole und Wasser dar.

Die Veresterungsreaktion kann unter anderem unter Nutzung des Enzyms *Candida antarctica* Lipase B (CalB) als Katalysator durchgeführt werden. In der Literatur konnte dabei bereits gezeigt werden, dass die Nutzung von Hexan als Lösungsmittel für die Veresterungsreaktion gute Ergebnisse liefert, weshalb es auch in dieser Arbeit als das für die ablaufende Reaktion verwendete Lösungsmittel mit in das Reaktionssystem einbezogen wird [99]. Um während des Reaktionsfortschritts eine auftretende Limitierung auszuschließen, wurde bei den experimentellen Untersuchungen stets ein Edukt im Überschuss (Molverhältnis 2:1) vorgelegt. Zur Untersuchungen des Quellverhaltens während des Reaktionsverlaufs wurden in vorangegangenen Versuchen verschiedene Lösungsmittelgemische bei 0, 33, 66 und 100% Umsatz der limitierenden Komponente (Essigsäure oder Butanol) bei einem Hexananteil von 60 gew-% hergestellt und das Quellgleichgewicht der Gele in diesen Mischungen untersucht. Bei diesen Versuchen konnte bereits der signifikante Einfluss der Esterkonzentration auf das Quellverhalten der Gele gezeigt werden. In weiteren Versuchen wurde zusätzlich der Einfluss des Hexangehalts den Quellgrad von PNIPAAm in der Ausgangsmischung (0% Reaktionsumsatz) experimentell untersucht.

In dieser Arbeit soll nun an die institutsintern durchgeführten experimentellen Untersuchungen anschließend eine theoretische Beschreibung dieses Reaktionssystems unter Nutzung der zuvor bestimmten Parameter durchgeführt werden. Dabei wird sowohl das Quellverhalten von PNIPAAm in den Lösungsmittelgemischen bei 0% Umsatz und variierendem Hexangehalt, als auch das Quellverhalten während des Reaktionsverlaufs modelliert. Die dazu in diesem Kapitel aufgeführten experimentellen Daten, zum Vergleich der theoretischen Untersuchungen, wurden außerhalb dieser Arbeit institutsintern vermessen.

Im ersten Schritt wurde der Einfluss des Hexangehaltes auf Mischungen von Butanol und Essigsäure (Molverhältnis 2:1) untersucht, da diese Systeme nur drei Lösungsmittel beinhalten und somit weniger komplex sind als die Reaktionsgemische bei höheren Umsätzen. Die genauen Zusammensetzungen der Lösungsmittelphase sind in Tabelle 8.1 im Appendix angefügt. Der sich ergebende Verlauf des Quellgrades von PNIPAAm in diesen Mischungen ist nachfolgend über den Hexananteil in der Lösungsmittelphase dargestellt:

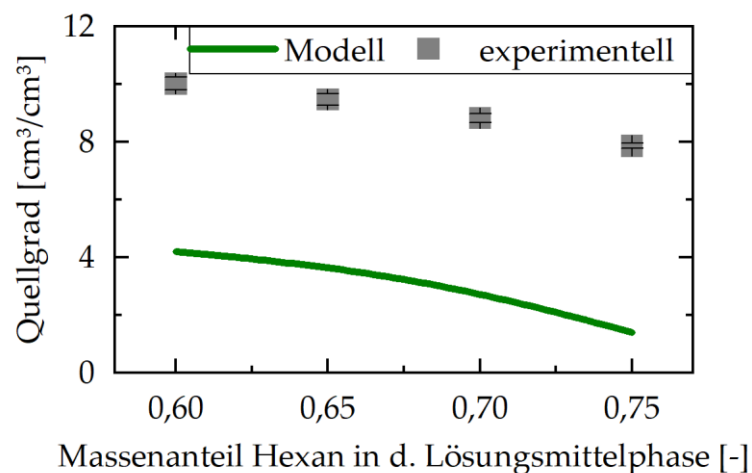


Abbildung 4.28: Quellgradverlauf über den Anteil von Hexan in der Lösungsmittelphase (Umsatz 0%)

Die Betrachtung des Quellverhaltens bei steigendem Hexananteil zeigt, dass der Trend der absinkenden Quellgrade in den experimentellen Daten auch durch das Modell vorausgesagt wird. Dabei stimmt außerdem die durch das Modell vorhergesagte

Größenordnung der Quellgrade, in Relation zu den bisherigen Modellierungen, mit den experimentellen Daten überein. Lediglich die absoluten Werte weisen eine geringe Abweichung auf, wobei die experimentellen Daten größere Quellgrade zeigen, als durch das Modell vorhergesagt. Dabei können Ungenauigkeiten der experimentellen Untersuchungen, Fehler in der Modellierung oder auch die Grenzen des Modells den Grund für diese Abweichungen darstellen. Um diese Ursachen näher zu untersuchen, wurde zusätzlich das Quellverhalten des Gels bei fortschreitendem Reaktionsverlauf betrachtet.

Die bei fortschreitendem Reaktionsverlauf vorliegenden Mischungen weisen allerdings eine Mischungslücke auf. Da das Gel bei diesen Versuchen innerhalb der hexanreichen Phase equilibriert wurde, erfolgte zur Modellierung dieser Systeme zunächst eine Berechnung der Zusammensetzung der flüssigen Phasen (siehe Appendix: Tabelle 8.2 bis Tabelle 8.4). Auf Grundlage dieser Zusammensetzungen wurde anschließend der Quellgrad des Gels in der hexanreichen Phase bestimmt. Die für diesen Prozess modellierten Daten sind dabei im Folgenden über dem simulierten Umsatz von Essigsäure aufgetragen:

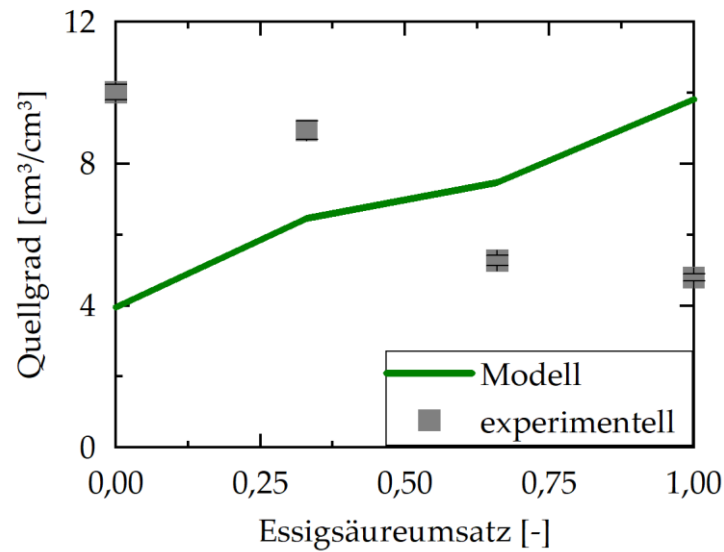


Abbildung 4.29: Quellgradbestimmung bei steigendem Reaktionsumsatz der Essigsäure in 60gew.% Hexan

Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Abweichungen des Modells bei einem Reaktionsumsatz von 0% ist hierbei zu erkennen, dass das Modell einen den experimentellen Daten entgegengesetzten Trend vorhersagt. Anstelle eines sinkenden Quellgrades wird durch das Modell eine Zunahme des Quellgrades beschrieben was möglicherweise durch die Voraussage eines zu hohen Wassergehaltes im Gel bedingt ist. Um dies näher zu erläutern, ist im Folgenden zusätzlich die Zusammensetzung der Gelphase bei den verschiedenen Reaktionsumsätzen aufgeführt:

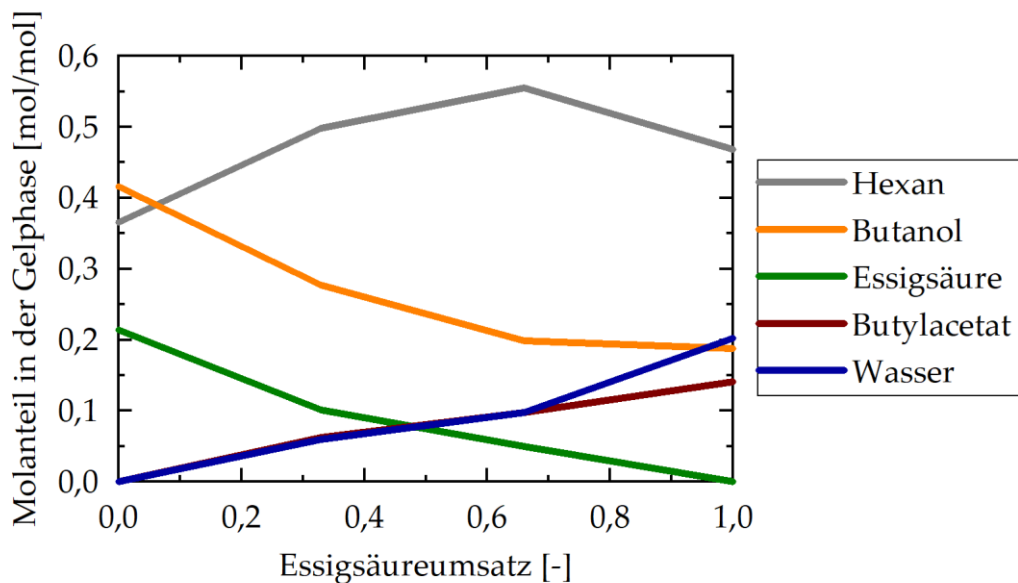


Abbildung 4.30: Zusammensetzung der Gelphase mit steigendem Reaktionsumsatz

Die Konzentrationen der im Verlauf der Reaktion verbrauchten Edukte Essigsäure und Butanol nimmt auch innerhalb der Gelphase ab. Dieser Vorgang allein würde eigentlich ein Absinken des Quellgrades bewirken. Während des Verbrauchs der Edukte steigen die Anteile der Produkte Wasser und Butylacetat an. Da sich bei höherem Butylacetatgehalt jedoch nach Betrachtung der binären Systeme ein geringerer Quellgrad ergibt, ist es wahrscheinlich, dass die Zunahme des Wasseranteils für den steigenden Quellgrad verantwortlich ist. Allerdings ist fraglich aus welchem Grund der Wassergehalt im Gel zu hoch ist. Möglicherweise werden hierbei die Interaktionen der einzelnen Komponenten falsch vorhergesagt, wodurch sich dieser Verlauf ergeben kann.

Da für das betrachtete Reaktionssystem keine Literaturwerte vorliegen mit welchen die Daten verglichen werden können, besteht für die beschriebenen Abweichungen des Modells zum einen die Möglichkeit einer fehlerbehafteten Messung und zum anderen ein Fehler in der Modellierung des Reaktionssystems. Für die experimentellen Untersuchungen wurde in Hexan equilibriertes Gel in das Lösungsmittelgemisch gegeben und erneut equilibriert. Die Equilibrierung erfolgte anschließend über 96 h hinweg, wobei die Proben täglich 5-mal geschüttelt wurden.

Bei diesem Schritt besteht die Möglichkeit, dass der Stoffaustausch zwischen Gel- und Lösungsmittelphase aufgrund der vorliegenden Diffusionslimitierung im Gel zu gering ist und die Zeit der Equilibrierung und das Schütteln nicht ausreichend waren, sodass die Gele bei der Vermessung noch nicht im Gleichgewicht vorlagen. Um dies auszuschließen, wären weitere Versuche notwendig, in welchen die Equilibrierung über einen längeren Zeitraum und erst nach länger andauerndem Rühren erfolgt. Zusätzlich zu der Bestimmung der experimentellen Daten kann jedoch auch ein Fehler in der Modellierung vorliegen.

Da der Trend der modellierten Daten bei 0% Umsatz gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt, kann bei der Betrachtung des Reaktionsverlaufs unter anderem die Modellierung von Butylacetat einen wichtigen Einfluss darstellen. Wie in Kapitel 4.2.2 bereits beschrieben, wurde Butylacetat aufgrund nicht-vorhandener Selbstassoziation als nicht-assoziiierendes Lösungsmittel angenommen, obwohl es in Mischungen mit assoziierenden Stoffen aufgrund der Estergruppe durchaus assoziierende Wechselwirkungen ausbilden kann. Da die Abweichung von den experimentellen Daten mit fortschreitendem Reaktionsverlauf und somit steigendem Butylacetatgehalt ebenfalls ansteigt, kann auch die Modellierung von Butylacetat als nicht-assoziiierende Komponente fehlerbehaftet sein. In diesem Fall besteht die Möglichkeit, dass aufgrund der Vernachlässigung der Assoziation von Butylacetat zu anderen assoziativen Komponenten eine stärkere Verdrängung des Wassers in die Gelphase erfolgt, wodurch ein größerer Quellgrad vorhergesagt wird. Um dies auszuschließen ist jedoch eine Erweiterung des implementierten Assoziationsterms, welche bisher auf das Modell 2B begrenzt ist, notwendig. Zusätzlich ist anschließend eine neue Bestimmung der Reinstoffparameter des Butylacetats und der binären Interaktionsparameter von Butylacetat mit assoziierenden Lösungsmitteln erforderlich.

Entsprechend Abbildung 4.28 sind allerdings auch in Abwesenheit von Butylacetat Abweichungen von den experimentellen Daten zu erkennen, sodass die Annahme der Berechnung von Butylacetat zwar möglich ist, möglicherweise jedoch nicht die einzige Ursache für die starken Abweichungen der Modellierung darstellt. Eine weitere Möglichkeit kann dabei eine fehlerhafte Implementierung der Erweiterung des assoziativen Terms auf zwei assoziative Seiten pro Monomer darstellen. Aufgrund der Vielzahl benötigter Parameter, besteht außerdem die Möglichkeit, dass einer oder mehrere in der Berechnung genutzte Parameter zur Beschreibung des Systems nicht geeignet sind.

Um zunächst die richtige Erweiterung der Berechnung des assoziativen Terms zu prüfen, wurde analog der bisherigen Prüfungen bezüglich der Implementierung ein in der Literatur beschriebenes System reproduziert. Bei dem betrachteten System handelt es sich um das ternäre System PNIPAAm-Ethanol-Wasser, welches bereits durch Arndt und Sadowski [47] modelliert wurde. Zur Reproduktion dieses Systems wurden die durch Arndt und Sadowski genutzten Parameter [47] angewandt (angefügt im Appendix, siehe Tabelle 8.5 und Tabelle 8.6). Die in dieser Arbeit modellierten Daten sind dabei nachfolgend im Vergleich mit den durch Arndt und Sadowski [47] veröffentlichten modellierten und den durch Hüther bestimmten experimentellen Daten [57] dargestellt:

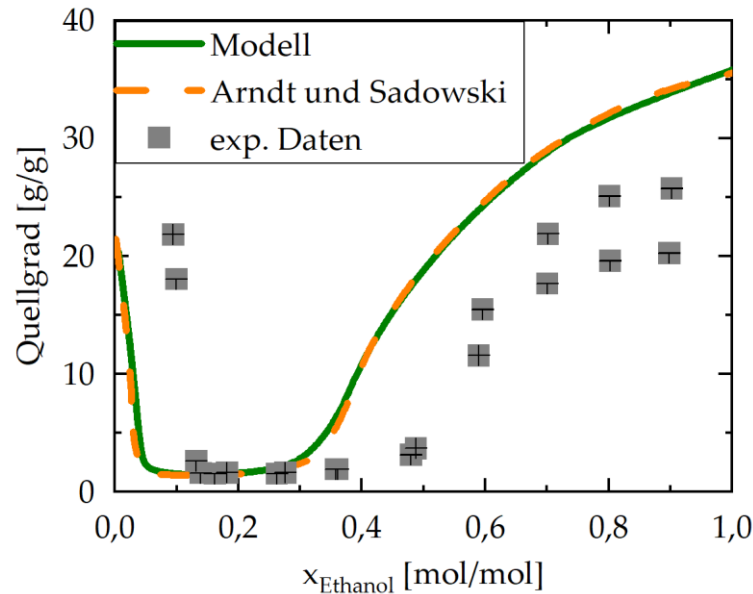


Abbildung 4.31: Reproduktion des ternären Systems PNIPAAm-Ethanol-Wasser bei einem Vernetzungsgrad von 0,015 und 25 °C, Literaturdaten: Modelldaten (Arndt und Sadowski [47]), experimentelle Daten bestehend aus zwei Datensets (Hüther [57])

Bei der Auftragung des Quellgrades über den Ethanolgehalt in der Lösungsmittelphase wird die bereits in Kapitel 2.1 beschriebene Co-Nonsolvenz der Lösungsmittel in Systemen mit PNIPAAm-Gelen [19] deutlich. Sowohl die experimentellen Daten, als auch die modellierten Daten, zeigen das erwartete Absinken des Quellgrades bei steigendem Ethanolgehalt. Dabei ist die Übereinstimmung der in dieser Arbeit bestimmten Daten mit den durch Arndt und Sadowski [47] veröffentlichten Daten deutlich zu erkennen. Diese Beobachtung zeigt, dass die in dieser Arbeit durchgeführte Implementierung des Modells durchaus die Beschreibung von Gelen in Lösungsmittelgemischen ermöglicht und auch die Erweiterung des Assoziationsterms auf zwei assoziative Seiten pro Monomer korrekt durchgeführt wurde. Dies schließt eine fehlerhafte Implementierung des Modells als Ursache für die beschriebenen Abweichungen der modellierten Daten bezüglich des Quellverhaltens von PNIPAAm im Verlauf der Modellreaktion aus.

Zusätzlich zu der erfolgreichen Reproduktion der durch Arndt und Sadowski [47] veröffentlichten Daten, ist in Abbildung 4.31 gleichzeitig eine signifikante

Abweichung der experimentellen Daten von den Literaturdaten erkennbar. Um diese zu verringern, erfolgte in einer Veröffentlichung von Arndt und Sadowski eine erneute Anpassung der Netzwerkfunktionalität von 2,24 auf 2,88 [47]. Dieses Vorgehen betont den starken Einfluss der Netzwerkfunktionalität auf das entstehenden Gleichgewicht. Gleichzeitig wird dabei deutlich, dass die zuvor gewählte Netzwerkfunktionalität von 2,24 zwar für verschiedene Systeme sehr gute Ergebnisse liefern kann, jedoch bereits in bestimmten binären Systemen eine Anpassung der Netzwerkfunktionalität notwendig wird. Aus diesem Grund lässt sich sagen, dass sich die in Abbildung 4.28 beschriebenen Abweichungen der Modellierung des Systems bei einem Reaktionsumsatz von 0% möglicherweise durch eine Anpassung der Netzwerkfunktionalität verringern lassen. Dabei ist allerdings zu betonen, dass die Netzwerkfunktionalität aufgrund ihrer Definition und ihrer Funktion zur Beschreibung des elastischen Netzwerkes lediglich zu hohe oder zu geringe Quellgrade bewirken kann. Aufgrund dessen lässt sich der zwischen den modellierten und experimentellen Daten abweichende Trend, welcher in Abbildung 4.29 in Kombination mit dem produzierten Ester auftritt, nicht durch eine Anpassung der Netzwerkfunktionalität verändern, sodass hierfür ein anderer Grund vorliegen muss.

Als weitere Parameter werden in dieser Arbeit die Reinstoffparameter der einzelnen Komponenten und die binären Interaktionsparameter zur Modellierung der Mehrkomponentensysteme benötigt. Aufgrund der ausführlichen Eignungsprüfung der Reinstoffparameter ist davon auszugehen, dass diese nicht der Grund für die beschriebenen Abweichungen sind. Abschließend wird daher in dieser Arbeit die Eignung der binären Interaktionsparameter überprüft, welche aufgrund ihrer Bestimmung anhand von Dampfdruckdaten möglicherweise für die Beschreibung von flüssigen Phasengleichgewichten ungeeignet sein könnten [100]. Diese Prüfung wurde anhand der Modellierung der Löslichkeit von Wasser in Butanol, analog zu den Berechnungen von Dampf-Flüssig-Phasengleiten durch Anwendung der

Rachford-Rice-Gleichungen, durchgeführt. Anhand dieser Modellierung kann somit geprüft werden, ob bereits bei den Berechnungen binärer, polymerfreier Systeme deutliche Abweichungen zu den Literaturdaten auftreten. Vergleichend wurde diese Modellierung zusätzlich unter Vernachlässigung des Interaktionsparameters sowie unter Anwendung eines Interaktionsparameters durchgeführt, welcher auf der Grundlage von Löslichkeitsdaten bestimmt wurde. Die Modellierungen ergaben folgende Verläufe:

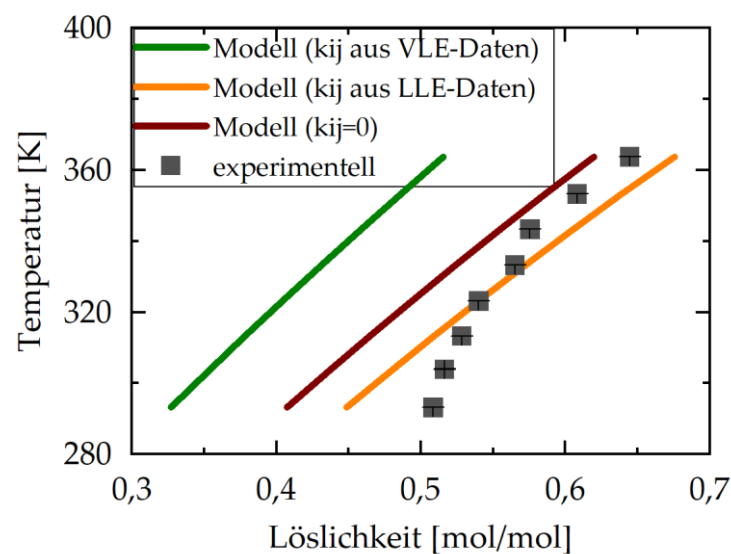


Abbildung 4.32: Löslichkeit des Systems Wasser in Butanol mit einem an LLE-Daten ($k_{ij} = -0,00711$), einem an VLE-Daten ($k_{ij} = 0,01683$) angepassten und einem vernachlässigten binären Interaktionsparameter ($k_{ij} = 0$), Literatur: [101]

Die Löslichkeitsdaten, welche unter Nutzung des an Dampfdruckdaten angepassten Interaktionsparameters bestimmt wurden, zeigen eine deutliche Abweichung zu den Literaturdaten. Sie weisen sogar eine stärkere Abweichung auf, als die unter Vernachlässigung des Interaktionsparameters bestimmten Daten. Diese Abweichungen können durch eine Anpassung des Interaktionsparameters an Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichte allerdings signifikant verringert werden. Die Werte der auf verschiedene Weise angepassten Interaktionsparameter weichen dabei sehr stark voneinander ab. Diese deutliche Abweichung der verschiedenen binären Interaktionsparameter deutet darauf hin, dass zwischen Butanol und Wasser in den

verschiedenen Zuständen des VLEs und LLEs, unterschiedliche Interaktionen vorliegen. Aufgrund dieser Betrachtung ist davon auszugehen, dass das Modell die real auftretenden Interaktionen mit den bisher genutzten Parametern zwischen den einzelnen Lösungsmitteln nur bedingt wiedergeben kann, wodurch sich in Abbildung 4.32 die starken Abweichungen zwischen den Modelldaten und den experimentellen Daten ergeben. Diese Untersuchung zeigt, dass die Parameter durchaus den Grund dafür darstellen können, dass das Modell bei der Betrachtung der Mehrkomponentensysteme starke Abweichungen aufweist. Ob sich die Abweichungen allerdings unter der Anpassung der binären Interaktionsparameter an Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichte verringern lassen, ist erst nach einer erneuten Modellierung der Mehrkomponentensysteme zu sagen. In jedem Fall ergibt diese Anpassung allerdings eine bessere Beschreibung der tatsächlich auftretenden Interaktionen zwischen den verschiedenen Lösungsmitteln.

Aus den beschriebenen Untersuchungen kann gefolgert werden, dass die Modellierung des Quellverhaltens von Gelen in Mehrkomponenten aufgrund zahlreicher Einflussparameter sehr komplex ist. Die zuvor genannten Aspekte der Anpassung der binären Interaktionsparameter an VLE-Daten, die genutzte Netzwerkfunktionalität, sowie die Wahl der Assoziationsschemata haben einen signifikanten Einfluss auf die modellierten Daten. Weiterhin ist eine differenziertere experimentelle Untersuchung der Quellgleichgewichte notwendig, um mögliche Messungenauigkeiten oder systematische Fehler auszuschließen. Bisher zeigten sich in den Daten relativ starke Abweichungen zu den experimentellen Daten. Allerdings ist anhand der Betrachtung des Zusammenhangs zwischen dem Hexananteil in der Lösung und dem sich ergebenden Quellgrad zu erkennen, dass die Beschreibung des Quellverhaltens von Gelen in diesen Systemen durchaus möglich ist.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde schrittweise die Berechnung polymerhaltiger Systeme unter der Nutzung der Zustandsgleichung und des darin eingearbeiteten Netzwerkmodells nach Arndt und Sadowski [47] in Python implementiert und anschließend auf das Quellverhalten von Gelen in binären sowie Mehrkomponentensystemen angewandt. Für die Modellierung der Gele in verschiedenen Lösungsmittelgemischen erfolgte dabei zunächst eine Validierung der polymerfreien Systeme durch Modellierung von Reinstoffen und binärer Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte.

Der erste Schritt der Modellierung polymerfreier Systeme war die Prüfung der Reinstoffparameter der Lösungsmittel, indem Dampfdruck- und Dichtedaten modelliert und mit Literaturdaten verglichen, sowie die Modellierung binärer Dampfdruck-Daten durchgeführt wurden. Die Prüfung zeigte dabei für alle Lösungsmittel eine erfolgreiche Anwendbarkeit der gewählten und für Butylacetat der neu bestimmten Parameter. Durch die erfolgreiche Anpassung der Dampfdruckdaten an Literaturdaten konnten die binären Interaktionsparameter zwischen den Lösungsmitteln bestimmt werden. Insgesamt wurden dabei alle binären Mischungen der Lösungsmittel Hexan, Essigsäure, Butanol, Wasser und Butylacetat modelliert. Lediglich die Betrachtung der Systeme Butylacetat-Butanol, Butylacetat-Essigsäure und Hexan-Wasser wiesen dabei Auffälligkeiten im Vergleich mit den Literaturdaten auf. In den Butylacetat-Systemen konnte der Trend der experimentellen Daten durch das Modell nicht wiedergegeben werden. Dabei bestand ein möglicher Grund in der Annahme der Modellierung des Lösungsmittels als nicht-assoziierend, da Butylacetat zwar keine Selbstassoziation aufweist, jedoch aufgrund der Estergruppe als Elektronendonator assoziative Wechselwirkungen mit Elektronenakzeptorgruppen eingehen kann. Dennoch konnten sehr gute Übereinstimmungen mit den

Literaturdaten für die nicht-assoziierenden Systeme erreicht werden. Die Betrachtung von Hexan-Wasser zeigte hingegen, dass in diesem System Schwierigkeiten bei der Modellierung der Wechselwirkungen der Wassermoleküle in Mischungen mit Hexan vorliegen. Für dieses Verhalten sind in der Literatur bereits einige Gründe betrachtet worden. Das gewählte Assoziationsschema des Wassers, die vernachlässigte Polarisierbarkeit der Komponenten oder auch auftretende Quadrupol-Dipol-Interaktionen sind an dieser Stelle exemplarisch zu nennen [89], [93], [94].

Der nächste Schritt bestand darin binäre Quellgleichgewichte von PNIPAAm in den einzelnen Lösungsmitteln experimentell zu untersuchen und zu modellieren. Die experimentellen Untersuchungen ergaben dabei mit steigendem Vernetzungsgrad einen sinkenden Quellgrad. Lediglich in Hexan war der Quellgrad bei den verschiedenen Vernetzungsgraden nahezu konstant. Der Grund hierfür ist die schlechte Mischbarkeit in Hexan, wodurch das Gel bei allen Vernetzungsgraden nahezu vollständig separiert von dem Lösungsmittel vorliegt. In diesem System sind die Interaktionen zwischen den Polymerketten stärker, als die Interaktionen mit dem Lösungsmittel, wodurch das Lösungsmittel mit Zusammenlagerung der Polymerketten aus der Gelmatrix verdrängt wird. Die Lösungsmittel Butanol, Essigsäure und Wasser dagegen wiesen aufgrund ihrer hydrophilen Gruppen ein starkes Quellverhalten auf. Dies liegt an einer energetisch günstigeren Mischung der Polymerketten aufgrund von Wasserstoffbrücken der Amidgruppen des Gels mit dem Lösungsmittel. Dieses positive Quellverhalten ist auch ansatzweise in Butylacetat zu erkennen. In Butylacetat liegt allerdings nur die schwach polare Estergruppe vor, sodass die Polymerketten nur bei einem sehr geringen Vernetzungsgrad eine verbesserte Mischbarkeit mit Butylacetat aufweisen. Die anschließende Modellierung der Systeme zeigte sehr gute Übereinstimmungen zu den experimentellen Daten für die assoziativen Lösungsmittel. Das nur schwach ausgeprägte Quellverhalten von Butylacetat kann dabei jedoch nicht gut wiedergegeben werden, was sich möglicherweise ebenfalls aufgrund der Annahme von Butylacetat als nicht-

assoziiertes Lösungsmittel ergibt. Generell konnte gezeigt werden, dass die größten Abweichungen des Modells bei der Beschreibung geringer Quellgrade auftreten. Verglichen damit konnte gerade für größere Quellgrade eine sehr gute Anwendbarkeit des Modells gezeigt werden.

Im letzten Schritt erfolgte eine Modellierung des Quellverhaltens von PNIPAAm während der Veresterungsreaktion von Essigsäure und Butanol zu Butylacetat. Dabei konnte zwar bei einem Reaktionsumsatz von 0% der Trend der experimentellen Daten bei steigendem Hexananteil wiedergegeben werden, allerdings ergaben sich bereits hier große Abweichungen zu den experimentell bestimmten Quellgraden des Gels. Die weitere Modellierung des Quellverhaltens bei Fortschreiten der Reaktion zeigte sogar einen den experimentellen Daten entgegengesetzten Verlauf. Diesem Verhalten können dabei verschiedene Ursachen zugrunde liegen. Aufgrund der fehlenden Literaturdaten besteht zum einen die Möglichkeit fehlerbehafteter experimenteller Daten, gleichzeitig können aber auch in der Modellierung einige Aspekte aufgezeigt werden, durch welche sich die Abweichungen ergeben könnten. So ist unter anderem die Annahme von Butylacetat als nicht-assoziiierende Komponenten zu nennen, da die Abweichung vom realen Verhalten mit steigendem Reaktionsumsatz und somit steigendem Butylacetat ansteigt. Weiterhin kann jedoch auch die Bestimmung der binären Interaktionsparameter genannt werden, welche in dieser Arbeit auf der Grundlage von Dampfdruckdaten durchgeführt wurde. Bei Untersuchung der Interaktionsparameter konnte gezeigt werden, dass die Bestimmung des binären Interaktionsparameters einen signifikanten Einfluss auf die sich ergebenden Daten hat. So kann ein über LLE-Daten bestimmter Interaktionsparameter deutlich von einem durch Anpassung an Dampfdruckdaten bestimmten Interaktionsparameter abweichen und auch eine einfache Löslichkeitsbestimmung kann dadurch starke Abweichungen aufweisen.

Aufgrund der beschriebenen Abweichungen der modellierten Daten von den experimentellen Daten kann zwar bei Betrachtung des Quellgradverlaufs mit steigendem Hexangehalt eine generelle Anwendbarkeit des Modells auf Mehrkomponentensysteme gezeigt werden, allerdings zeigt die Modellierung noch deutliche Schwächen und erfordert aufgrund der Komplexität noch weitere Untersuchungen.

6 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene experimentelle und theoretische Untersuchungen des Quellverhaltens von Gelen in reinen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen durchgeführt. Die Untersuchungen dienten dem Zweck das thermodynamische Verständnis für das Quellverhalten von Gelen zu verbessern.

Die Untersuchungen der binären Systeme zeigte bereits den Einfluss von hydrophilen oder hydrophoben Gruppen der Lösungsmittel auf das resultierende Quellverhalten und die auftretenden Interaktionen. In welchen Lösungsmitteln die auftretenden Interaktionen allerdings stark genug sind um ein Quellen des Gels zu gewährleisten ist noch nicht hinreichend untersucht. Trotz verschiedener in der Literatur aufgeführten Untersuchungen einiger Lösungsmittel (z.B. diverse Alkohole und Carbonsäuren, Dimethylsulfoxid, Aceton oder Dimethylformamid) bezüglich ihres Quellverhaltens, konnte anhand dieser Analysen bisher keine einheitliche Klassifizierung von Stoffgruppen erfolgen [3], [18], [57], [61]. Auch die Stärke der in diesen Lösungsmitteln auftretenden Interaktionen ist bisher in der Literatur nicht weiter betrachtet worden. Eine einfache Möglichkeit zur Quantifizierung der auftretenden Wechselwirkungen kann auf Grundlage von experimentellen Daten erfolgen, indem das Quellverhalten von Gelen in verschiedenen Lösungsmitteln weiter untersucht wird. In Rahmen dieser Versuche können zusätzlich Untersuchungen der equilibrierten Gele mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR) oder Raman-Spektroskopie durchgeführt werden, welche eine Analyse des Einflusses der Wechselwirkungen zwischen Gel und Lösungsmittel auf die einzelnen funktionellen Gruppen der Komponenten ermöglichen können.

Auch die Betrachtung ternärer Systeme kann das thermodynamische Verständnis verbessern. Dabei ist eine Modellierung verschiedener ternärer Systeme mittels PC-SAFT möglich, um unter anderem das Phänomen der Co-Nonsolvenz in einigen Lösungsmittelgemischen näher zu untersuchen zu können. Auf diese Weise ist auch eine Untersuchung der möglichen Interaktionen oder konformellen Veränderungen der Polymerketten durch Variation der Lösungsmittelzusammensetzung, verglichen mit experimentellen Untersuchungen, unter einem geringeren Zeitaufwand möglich. Hierbei kann zusätzlich eine molekulare Modellierung weitere Einblicke in die Strukturen des Gels in verschiedenen Lösungsmittelgemischen ermöglichen, wobei diese aufgrund der Größe des Polymernetzwerkes sehr zeitintensiv sind und, aufgrund der Komplexität der Systeme, nur Ausschnitte des Netzwerkes betrachtet werden können. So wurden in der Literatur unter anderem die Thermoresponsivität von PNIPAAm [102] sowie das Verhalten von PNIPAAm in Wasser-Methanol-Gemischen [24] molekulardynamisch analysiert, wobei speziell die konformellen Veränderungen des Polymernetzwerkes näher betrachtet wurden.

Die weitere Untersuchung von Mehrkomponentensystemen kann das thermodynamische Verständnis ebenfalls signifikant verbessern und auch die Anwendung von Gelen in chemischen Prozessen ermöglichen. Dabei können sowohl theoretische Untersuchungen der Systeme, als auch weitere experimentelle Untersuchungen zielführend sein. Während für die theoretischen Untersuchungen eine nähere Betrachtung der in dieser Arbeit beschriebenen Schwierigkeiten notwendig ist, können die experimentellen Untersuchungen bereits ohne weitere Vorbereitungen durchgeführt werden. Mögliche Untersuchungen können dabei weitere Vermessung auftretender Quellgrade, sowie der genauen Gelzusammensetzung hinsichtlich Unterschieden der Molanteile in der Gelmatrix zur Zusammensetzung der umgebenden Lösungsmittelphase (*engl. bulk phase*) darstellen. Ein mögliches Verfahren zur Analyse der Zusammensetzung der Gelphase kann hierbei die Trocknung des Gels mit anschließender Dampfraumanalyse

(*engl. headspace*) durch einen Gaschromatographen darstellen. Eine derartige Analyse kann zudem nicht nur weitere Daten für die Analyse der Wechselwirkungen innerhalb des Gels liefern, sondern auch die experimentelle Analyse der Quellgrade validieren. Unter Nutzung dieser Analyse können außerdem die durch PC-SAFT vorhergesagten Zusammensetzungen ebenfalls validiert oder auch Schwächen des Modells aufgezeigt werden. Für die Modellierung von Mehrkomponentensystemen ist dabei auch eine Erweiterung der Assoziationsberechnung auf andere Assoziations schemata möglich, da in der bisherigen Implementierung speziell Stoffe wie Butylacetat aufgrund der vorhandenen funktionellen Gruppen nicht ausreichend beschrieben werden können. Auch Mischungen aus Wasser und Alkanen können mit dem gewählten Assoziations schema nur schlecht wiedergegeben werden, wobei hier die Wahl des Assoziations schemas nach Ballal *et al.* [94] nur einer von mehreren Gründen für die auftretenden Abweichungen der modellierten Daten von den experimentellen Daten ist. Dennoch bietet eine Anpassung der Assoziations schemata hinsichtlich dieser Systeme die Möglichkeit Ungenauigkeiten aufgrund der gewählten Assoziations schemata näher zu untersuchen und zu verbessern. Für diese Untersuchungen ist allerdings eine zusätzliche Anpassung des implementierten Codes in Python oder die Bestimmung neuer Reinstoffparameter für Butylacetat aufgrund des thermodynamischen Verhaltens in Mischungen erforderlich.

Neben der Interaktionsanalyse ist auch die Schwellkinetik, welche die Thermodynamik überlagert, bisher nicht ausreichend untersucht. Gerade für die Anwendung von Gelen in chemischen Prozessen ist allerdings das Verständnis beider Aspekte, Thermodynamik und Schwellkinetik, essentiell. Um auch diese Prozesse näher zu untersuchen, können kontinuierliche Reaktionsprozesse genutzt werden, in welchen in einer Kolonne mit veränderter Position eine Konzentrationsänderung stattfindet, welche durch eine ablaufende chemischen Reaktion bedingt ist. Um dabei speziell die Schwellkinetik näher zu untersuchen ist eine Anwendung der Zustandsgleichung PC-SAFT denkbar, wobei das chemische Potential als Gradient für

Berechnung der auftretenden Stoffströme dient. Auf diese Weise kann eine Modellierung der Stoffströme in das Gel und aus dem Gel heraus ermöglicht werden. Mit diesen Daten kann so zusätzlich zur Thermodynamik das Verständnis der Schwellkinetik der Gele verbessert werden. Für diese Methodik ist allerdings zusätzlich eine Implementierung der Berechnung des chemischen Potential der Lösungsmittel innerhalb des Gels notwendig. Die Berechnung muss dabei über eine numerische Ableitung der Helmholtz-Energie oder die Bildung der mathematischen Ableitung erfolgen, da bei Publikation des Netzwerkmodells keine Beschreibung des Terms des chemischen Potentials veröffentlicht wurde. [47]

7 Literaturverzeichnis

- [1] G. Gerlach und K.-F. Arndt, Hrsg., *Hydrogel sensors and actuators*. Heidelberg ; New York: Springer, 2009.
- [2] F. Ullah, M. B. H. Othman, F. Javed, Z. Ahmad, und H. Md. Akil, „Classification, processing and application of hydrogels: A review“, *Materials Science and Engineering: C*, Bd. 57, S. 414–433, Dez. 2015, doi: 10.1016/j.msec.2015.07.053.
- [3] M. C. Arndt, „Thermodynamic modelling of hydrogels“, Dissertation, TU Dortmund, Dortmund, 2014.
- [4] X. Hu u. a., „Smart reactors – Combining stimuli-responsive hydrogels and 3D printing“, *Chemical Engineering Journal*, Bd. 387, S. 123413, Mai 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123413.
- [5] X. Hu, C. Spille, M. Schlüter, und I. Smirnova, „Smart Structures—Additive Manufacturing of Stimuli-Responsive Hydrogels for Adaptive Packings“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 59, Nr. 43, S. 19458–19464, Okt. 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.0c03137.
- [6] E. M. Ahmed, „Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review“, *Journal of Advanced Research*, Bd. 6, Nr. 2, S. 105–121, März 2015, doi: 10.1016/j.jare.2013.07.006.
- [7] I. Gibas und H. Janik, „REVIEW: SYNTHETIC POLYMER HYDROGELS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS“, S. 8.
- [8] F. Ganji, S. Vasheghani-Farahani, und E. Vasheghani-Farahani, „Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review“, S. 24.
- [9] A. Richter, G. Paschew, S. Klatt, J. Lienig, K.-F. Arndt, und H.-J. Adler, „Review on Hydrogel-based pH Sensors and Microsensors“, *Sensors*, Bd. 8, Nr. 1, S. 561–581, Jan. 2008, doi: 10.3390/s8010561.
- [10] H. Li, *Smart Hydrogel Modelling*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [11] R. Dinarvand und A. D’Emanuele, „The use of thermoresponsive hydrogels for on-off release of molecules“, *Journal of Controlled Release*, Bd. 36, Nr. 3, S. 221–227, Okt. 1995, doi: 10.1016/0168-3659(95)00035-7.
- [12] S. B. Turturro u. a., „The effects of cross-linked thermo-responsive PNIPAAm-based hydrogel injection on retinal function“, *Biomaterials*, Bd. 32, Nr. 14, S. 3620–3626, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.01.058>.

- [13] T. Ougizawa, T. Inoue, und H. W. Kammer, „UCST and LCST behavior in polymer blends“, *Macromolecules*, Bd. 18, Nr. 10, S. 2089–2092, Okt. 1985, doi: 10.1021/ma00152a052.
- [14] A. Gandhi, A. Paul, S. O. Sen, und K. K. Sen, „Studies on thermoresponsive polymers: Phase behaviour, drug delivery and biomedical applications“, *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*, Bd. 10, Nr. 2, S. 99–107, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.ajps.2014.08.010.
- [15] J. Karnetzke, „Kombination von Stimuli-Responsiven Hydrogelen und 3D-Druck zur Entwicklung intelligenter Reaktoren“, S. 128.
- [16] H. G. Schild, „Poly(N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application“, *Progress in Polymer Science*, Bd. 17, Nr. 2, S. 163–249, Jan. 1992, doi: 10.1016/0079-6700(92)90023-R.
- [17] H.-G. Elias, *Makromoleküle, Band 3: Industrielle Polymere und Synthesen*. John Wiley & Sons, 2009.
- [18] K. Poschlad, „Experimentelle und theoretische Untersuchungen der Wirkstoffaufnahme und -abgabe von Poly-(N-isopropylacrylamid)-Hydrogelen“, Dissertation, TU Berlin, Berlin, 2011.
- [19] C. Scherzinger, A. Schwarz, A. Bardow, K. Leonhard, und W. Richtering, „Cononsolvency of poly-N-isopropyl acrylamide (PNIPAM): Microgels versus linear chains and macrogels“, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Bd. 19, Nr. 2, S. 84–94, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.cocis.2014.03.011.
- [20] G. Dalkas, K. Pagonis, und G. Bokias, „Control of the lower critical solution temperature—type cononsolvency properties of poly(N-isopropylacrylamide) in water—dioxane mixtures through copolymerisation with acrylamide“, *Polymer*, Bd. 47, Nr. 1, S. 243–248, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.polymer.2005.10.115.
- [21] P. W. Zhu und D. H. Napper, „Light scattering studies of poly(N-isopropylacrylamide) microgel particles in mixed water-acetic acid solvents“, *Macromolecular Chemistry and Physics*, Bd. 200, Nr. 8, S. 1950–1955, 1999.
- [22] P. W. Zhu und D. H. Napper, „Volume phase transitions of poly(N-isopropylacrylamide) latex particles in mixed water-N,N-dimethylformamide solutions“, *Chemical Physics Letters*, Bd. 256, Nr. 1–2, S. 51–56, Juni 1996, doi: 10.1016/0009-2614(96)00420-4.
- [23] J. Pang, H. Yang, J. Ma, und R. Cheng, „Solvation Behaviors of N - Isopropylacrylamide in Water/Methanol Mixtures Revealed by Molecular Dynamics Simulations“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 114, Nr. 26, S. 8652–8658, Juli 2010, doi: 10.1021/jp100743k.
- [24] J. Walter, J. Sehart, J. Vrabec, und H. Hasse, „Molecular Dynamics and Experimental Study of Conformation Change of Poly(N -isopropylacrylamide)

- Hydrogels in Mixtures of Water and Methanol“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 116, Nr. 17, S. 5251–5259, Mai 2012, doi: 10.1021/jp212357n.
- [25] S. Wu, H. Li, J. P. Chen, und K. Y. Lam, „Modeling Investigation of Hydrogel Volume Transition“, *Macromolecular Theory and Simulations*, Bd. 13, Nr. 1, S. 13–29, 2004, doi: 10.1002/mats.200300013.
- [26] J. R. Saunders, S. Abu-Salih, T. Khaleque, S. Hanula, und W. Moussa, „Modeling Theories of Intelligent Hydrogel Polymers“, *Jnl of Comp & Theo Nano*, Bd. 5, Nr. 10, S. 1942–1960, Okt. 2008, doi: 10.1166/jctn.2008.1001.
- [27] P. Krsko, T. E. McCann, T.-T. Thach, T. L. Laabs, H. M. Geller, und M. R. Libera, „Length-scale mediated adhesion and directed growth of neural cells by surface-patterned poly(ethylene glycol) hydrogels“, *Biomaterials*, Bd. 30, Nr. 5, S. 721–729, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.biomaterials.2008.10.011.
- [28] T. Tanaka und D. J. Fillmore, „Kinetics of swelling of gels“, *The Journal of Chemical Physics*, Bd. 70, Nr. 3, S. 1214–1218, Feb. 1979, doi: 10.1063/1.437602.
- [29] J. Wang u. a., „Self-Actuated, Thermo-Responsive Hydrogel Valves for Lab on a Chip“, *Biomed Microdevices*, Bd. 7, Nr. 4, S. 313–322, Dez. 2005, doi: 10.1007/s10544-005-6073-z.
- [30] J. M. Prausnitz, *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*, 3. ed. Upper Saddle River, NJ u.a.: Prentice-Hall PTR, 1999.
- [31] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson, und M. Radosz, „SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids“, *Fluid Phase Equilibria*, Bd. 52, S. 31–38, Dez. 1989, doi: 10.1016/0378-3812(89)80308-5.
- [32] J. Gross und G. Sadowski, „Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 40, Nr. 4, S. 1244–1260, Feb. 2001, doi: 10.1021/ie0003887.
- [33] M. S. Wertheim, „Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics“, *J Stat Phys*, Bd. 35, Nr. 1, S. 19–34, Apr. 1984, doi: 10.1007/BF01017362.
- [34] W. G. Chapman, G. Jackson, und K. E. Gubbins, „Phase equilibria of associating fluids: Chain molecules with multiple bonding sites“, *Molecular Physics*, Bd. 65, Nr. 5, S. 1057–1079, Dez. 1988, doi: 10.1080/00268978800101601.
- [35] P. J. Leonard, D. Henderson, und J. A. Barker, „Perturbation theory and liquid mixtures“, *Trans. Faraday Soc.*, Bd. 66, S. 2439, 1970, doi: 10.1039/tf9706602439.
- [36] G. Sadowski, *Thermodynamik der Polymerlösungen*. Shaker Verlag, 2000.
- [37] S. S. Chen und A. Kreglewski, „Applications of the Augmented van der Waals Theory of Fluids.: I. Pure Fluids“, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, Bd. 81, Nr. 10, S. 1048–1052, 1977.

- [38] J. Gross und G. Sadowski, „Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems“, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Bd. 41, Nr. 22, S. 5510–5515, Okt. 2002, doi: 10.1021/ie010954d.
- [39] G. M. Kontogeorgis und G. K. Folas, *Thermodynamic Models for Industrial Applications*, 1. Aufl. John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
- [40] S. H. Huang und M. Radosz, „Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 29, Nr. 11, S. 2284–2294, Nov. 1990, doi: 10.1021/ie00107a014.
- [41] G. M. Kontogeorgis, M. L. Michelsen, G. K. Folas, S. Derawi, N. von Solms, und E. H. Stenby, „Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part 1. Pure Compounds and Self-Associating Systems“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 45, Nr. 14, S. 4855–4868, Juli 2006, doi: 10.1021/ie051305v.
- [42] M. Kleiner und J. Gross, „An equation of state contribution for polar components: Polarizable dipoles“, *AIChE Journal*, Bd. 52, Nr. 5, S. 1951–1961, 2006.
- [43] J. Gross und J. Vrabec, „An equation-of-state contribution for polar components: Dipolar molecules“, *AIChE Journal*, Bd. 52, Nr. 3, S. 1194–1204, 2006, doi: 10.1002/aic.10683.
- [44] C. Held, L. F. Cameretti, und G. Sadowski, „Modeling aqueous electrolyte solutions: Part 1. Fully dissociated electrolytes“, *Fluid Phase Equilibria*, Bd. 270, Nr. 1, S. 87–96, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.fluid.2008.06.010.
- [45] C. Held, A. Prinz, V. Wallmeyer, und G. Sadowski, „Measuring and modeling alcohol/salt systems“, *Chemical Engineering Science*, Bd. 68, Nr. 1, S. 328–339, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.ces.2011.09.040.
- [46] N. Gushterov u. a., „VOC Sorption in Stretched Cross-Linked Natural Rubber“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 55, Nr. 26, S. 7191–7200, Juli 2016, doi: 10.1021/acs.iecr.6b01710.
- [47] M. C. Arndt und G. Sadowski, „Modeling Poly(N -isopropylacrylamide) Hydrogels in Water/Alcohol Mixtures with PC-SAFT“, *Macromolecules*, Bd. 45, Nr. 16, S. 6686–6696, Aug. 2012, doi: 10.1021/ma300683k.
- [48] P. J. Flory, „Thermodynamics of High Polymer Solutions“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 10, Nr. 1, S. 51–61, Jan. 1942.
- [49] Y. Akagi, J. P. Gong, U. Chung, und T. Sakai, „Transition between Phantom and Affine Network Model Observed in Polymer Gels with Controlled Network Structure“, *Macromolecules*, Bd. 46, Nr. 3, S. 1035–1040, Feb. 2013, doi: 10.1021/ma302270a.
- [50] Y. Orlov, „Modellierung des Phasengleichgewichts bei der Quellung von ionischen und nichtionischen Hydrogelen in wässrigen Lösungen“, 2007.

- [51] U. W. Gedde und M. S. Hedenqvist, *Fundamental Polymer Science*. Cham: Springer International Publishing, 2019.
- [52] P. J. Flory, „Network Structure and the Elastic Properties of Vulcanized Rubber.“, *Chem. Rev.*, Bd. 35, Nr. 1, S. 51–75, Aug. 1944, doi: 10.1021/cr60110a002.
- [53] P. J. Flory, „Statistical Mechanics of Swelling of Network Structures“, *The Journal of Chemical Physics*, Bd. 18, Nr. 1, S. 108–111, Jan. 1950, doi: 10.1063/1.1747424.
- [54] H. M. James und E. Guth, „Theory of the Increase in Rigidity of Rubber during Cure“, *The Journal of Chemical Physics*, Bd. 15, Nr. 9, S. 669–683, Sep. 1947, doi: 10.1063/1.1746626.
- [55] P. J. Flory und B. Erman, „Theory of elasticity of polymer networks. 3“, *Macromolecules*, Bd. 15, Nr. 3, S. 800–806, Mai 1982, doi: 10.1021/ma00231a022.
- [56] P. J. Flory, „Theory of elasticity of polymer networks. The effect of local constraints on junctions“, Bd. 66, Nr. 12, S. 11, 1977.
- [57] A. Hüther, „Experimentelle und theoretische Untersuchungen zum Quellungsgleichgewicht von Hydrogelen in wässrigen Lösungen“, TU Kaiserslautern, Lehrstuhl für Thermodynamik, 2000.
- [58] B. Miao, T. A. Vilgis, S. Poggendorf, und G. Sadowski, „Effect of Finite Extensibility on the Equilibrium Chain Size“, *Macromolecular Theory and Simulations*, Bd. 19, Nr. 7, S. 414–420, 2010.
- [59] M. C. Arndt und G. Sadowski, „Thermodynamic Modelling of Hydrogel Systems“, in *Intelligent Hydrogels*, G. Sadowski und W. Richtering, Hrsg. Cham: Springer International Publishing, 2013, S. 175–187.
- [60] A. Hüther und G. Maurer, „Swelling of N-isopropyl acrylamide hydrogels in aqueous solutions of poly(ethylene glycol)“, *Fluid Phase Equilibria*, Bd. 226, S. 321–332, Dez. 2004, doi: 10.1016/j.fluid.2004.10.012.
- [61] N. Gushterov, „Thermodynamic and Mechanical Characterization of Shape-Memory Natural Rubber“, Technische Universität Dortmund, Dortmund, 2017.
- [62] „zmeri/PC-SAFT“, *GitHub*. <https://github.com/zmeri/PC-SAFT> (zugegriffen Feb. 09, 2021).
- [63] M. Kleiner und G. Sadowski, „Modeling of Polar Systems Using PCP-SAFT: An Approach to Account for Induced-Association Interactions +“, *J. Phys. Chem. C*, Bd. 111, Nr. 43, S. 15544–15553, Nov. 2007, doi: 10.1021/jp072640v.
- [64] M. L. Michelsen, „The isothermal flash problem. Part I. Stability“, *Fluid Phase Equilibria*, Bd. 9, Nr. 1, S. 1–19, Dez. 1982, doi: 10.1016/0378-3812(82)85001-2.
- [65] S. J. Han, H. M. Lin, und K. C. Chao, „Vapor-liquid equilibrium of molecular fluid mixtures by equation of state“, *Chemical Engineering Science*, Bd. 43, Nr. 9, S. 2327–2367, Jan. 1988, doi: 10.1016/0009-2509(88)85170-4.

- [66] H. Kojima, F. Tanaka, C. Scherzinger, und W. Richtering, „Temperature dependent phase behavior of PNIPAM microgels in mixed water/methanol solvents“, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Bd. 51, Nr. 14, S. 1100–1111, 2013, doi: 10.1002/polb.23194.
- [67] S. Angus und I. U. of P. and A. C. D. of P. Chemistry, *International Thermodynamic Tables of the Fluid State: Methane*, Nr. Bd. 5. Pergamon, 1978.
- [68] T. E. Daubert, „Physical and thermodynamic properties of pure chemicals: data compilation“, *Design Institute for Physacal Property Data (DIPPR)*, 1989.
- [69] K. Růžička und V. Majer, „Simultaneous Treatment of Vapor Pressures and Related Thermal Data Between the Triple and Normal Boiling Temperatures for n -Alkanes C_5 – C_{20} “, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Bd. 23, Nr. 1, S. 1–39, Jan. 1994, doi: 10.1063/1.555942.
- [70] F. J. Carmona, J. A. González, I. García de la Fuente, J. C. Cobos, V. R. Bhethanabotla, und S. W. Campbell, „Thermodynamic Properties of n -Alkoxyethanols + Organic Solvent Mixtures. XI. Total Vapor Pressure Measurements for n -Hexane, Cyclohexane or n -Heptane + 2-Ethoxyethanol at 303.15 and 323.15 K“, *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 45, Nr. 4, S. 699–703, Juli 2000, doi: 10.1021/je990292n.
- [71] B. Guignon, C. Aparicio, und P. D. Sanz, „Specific Volume of Liquid Water from (253 to 323) K and Pressures up to 350 MPa by Volumetric Measurements“, *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 55, Nr. 9, S. 3338–3345, Sep. 2010, doi: 10.1021/je100083w.
- [72] V. Kliment, V. Fried, und J. Pick, „Gleichgewicht Flüssigkeit-Dampf XXXIII. Systeme Butylacetat-Phenol und Wasser-Phenol“, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, Bd. 29, Nr. 9, S. 2008–2015, 1964, doi: 10.1135/cccc19642008.
- [73] G. Ivanis, A. Tasic, I. Radovic, B. Djordjevic, S. Serbanovic, und M. Kijevcanin, „An apparatus proposed for density measurements in compressed liquid regions at the pressures 0.1-60 MPa and the temperatures 288.15-413.15 K“, *J. Serb Chem Soc*, Bd. 80, Nr. 8, S. 1073–1085, 2015, doi: 10.2298/JSC141127026I.
- [74] D. R. Lide, G. Baysinger, S. Chemistry, L. I. Berger, R. N. Goldberg, und H. V. Kehiaian, „CRC Handbook of Chemistry and Physics“, S. 2660.
- [75] M. V. Rathnam, R. T. Sayed, K. R. Bhanushali, und M. S. S. Kumar, „Density and Viscosity of Binary Mixtures of n -Butyl Acetate with Ketones at (298.15, 303.15, 308.15, and 313.15) K“, *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 57, Nr. 6, S. 1721–1727, Juni 2012, doi: 10.1021/je300085z.
- [76] *VDI-Wärmeatlas*, 11., Bearb. und erw. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 1994.
- [77] J. Gregorowicz, K. Kiciak, und S. Malanowski, „Vapour pressure data for 1-butanol, cumene, n -octane and n -decane and their statistically consistent

- reduction with the antoine equation“, *Fluid Phase Equilibria*, Bd. 38, Nr. 1, S. 97–107, Jan. 1987, doi: 10.1016/0378-3812(87)90006-9.
- [78] E. Lladosa, J. B. Montón, M. C. Burguet, und R. Muñoz, „Phase Equilibrium for the Esterification Reaction of Acetic Acid + Butan-1-ol at 101.3 kPa“, *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 53, Nr. 1, S. 108–115, Jan. 2008, doi: 10.1021/je700411p.
- [79] A. E. Potter und H. L. Ritter, „The Vapor Pressure of Acetic Acid and Acetic-d₃ Acid-d. The Liquid Density of Acetic-d₃ Acid-d“, *J. Phys. Chem.*, Bd. 58, Nr. 11, S. 1040–1042, Nov. 1954, doi: 10.1021/j150521a025.
- [80] R. A. McDonald, S. A. Shrader, und D. R. Stull, „Vapor Pressures and Freezing Points of Thirty Pure Organic Compounds.“, *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 4, Nr. 4, S. 311–313, Okt. 1959, doi: 10.1021/je60004a009.
- [81] E. B. Munday, J. C. Mullins, und D. D. Edie, „Vapor pressure data for toluene, 1-pentanol, 1-butanol, water, and 1-propanol and for the water and 1-propanol system from 273.15 to 323.15“, *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 25, Nr. 3, S. 191–194, Juli 1980, doi: 10.1021/je60086a006.
- [82] P. J. Linstrom und W. G. Mallard, *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. Gaithersburg MD: National Institute of Standards and Technology.
- [83] L.-C. Feng, C.-H. Chou, M. Tang, und Y.-P. Chen, „Vapor–Liquid Equilibria of Binary Mixtures 2-Butanol + Butyl Acetate, Hexane + Butyl Acetate, and Cyclohexane + 2-Butanol at 101.3 kPa“, *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 43, Nr. 4, S. 658–661, Juli 1998, doi: 10.1021/je9800205.
- [84] T.-H. Cho, K. Ochi, und K. Kojima, „Measurement of vapor-liquid equilibrium for systems with limited miscibility“, *Fluid Phase Equilibria*, Bd. 11, Nr. 2, S. 137–152, Jan. 1983, doi: 10.1016/0378-3812(83)80054-5.
- [85] M. Kato, H. Konishi, und M. Hirata, „New apparatus for isobaric dew and bubble point method. Methanol-water, ethyl acetate-ethanol, water-1-butanol, and ethyl acetate-water systems“, *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 15, Nr. 3, S. 435–439, Juli 1970, doi: 10.1021/je60046a021.
- [86] E. González und J. Ortega, „Densities and Isobaric Vapor–Liquid Equilibria for the Mixtures Formed by Four Butyl Esters and 1-Butanol“, *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 41, Nr. 1, S. 53–58, Jan. 1996, doi: 10.1021/je9501649.
- [87] F. Ruiz Bevia, D. Prats Rico, V. Gomis Yagües, und P. Varo Galvañ, „Quaternary liquid-liquid equilibrium: water-acetic acid-1-butanol-n-butyl acetate at 25°C“, *Fluid Phase Equilibria*, Bd. 18, Nr. 2, S. 171–183, Okt. 1984, doi: 10.1016/0378-3812(84)87005-3.
- [88] S. D. Burd und W. G. Braun, „Vapor-Liquid Equilibria of Some Hydrocarbons with Water“, *Proc. Div. Refining, Am. Pet. Znst*, Bd. 48, S. 464, 1968.

- [89] N. Haarmann, S. Enders, und G. Sadowski, „Modeling binary mixtures of n-alkanes and water using PC-SAFT“, *Fluid Phase Equilibria*, Bd. 470, S. 203–211, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.fluid.2017.11.015.
- [90] X. Liang, I. Tsivintzelis, und G. M. Kontogeorgis, „Modeling Water Containing Systems with the Simplified PC-SAFT and CPA Equations of State“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 53, Nr. 37, S. 14493–14507, Sep. 2014, doi: 10.1021/ie501993y.
- [91] A. J. de Villiers, C. E. Schwarz, und A. J. Burger, „New Association Scheme for 1-Alcohols in Alcohol/Water Mixtures with sPC-SAFT: The 2C Association Scheme“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 50, Nr. 14, S. 8711–8725, Juli 2011, doi: 10.1021/ie200521k.
- [92] L. F. Vega, F. Llovel, und F. J. Blas, „Capturing the Solubility Minima of n - Alkanes in Water by Soft-SAFT“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 113, Nr. 21, S. 7621–7630, Mai 2009, doi: 10.1021/jp9018876.
- [93] Walter Chapman, „Molecular modeling insights for dilute systems in engineering applications“, gehalten auf der ATOMS seminar, Rio de Janeiro, März 25, 2021, Zugegriffen: März 31, 2021. [Online]. Verfügbar unter: https://www.youtube.com/watch?v=JCN-jvZ_x7k.
- [94] D. Ballal, P. Venkataraman, W. A. Fouad, K. R. Cox, und W. G. Chapman, „Isolating the non-polar contributions to the intermolecular potential for water-alkane interactions“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 141, Nr. 6, S. 064905, Aug. 2014, doi: 10.1063/1.4892341.
- [95] S. Niu, M.-L. Tan, und T. Ichiye, „The large quadrupole of water molecules“, *J Chem Phys*, Bd. 134, Nr. 13, Apr. 2011, doi: 10.1063/1.3569563.
- [96] C. Wohlfarth, *CRC Handbook of Thermodynamic Data of Aqueous Polymer Solutions*. CRC Press, 2004.
- [97] M. J. D. Powell, „An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives“, *The Computer Journal*, Bd. 7, Nr. 2, S. 155–162, Jan. 1964, doi: 10.1093/comjnl/7.2.155.
- [98] J. A. Nelder und R. Mead, „A Simplex Method for Function Minimization“, *The Computer Journal*, Bd. 7, Nr. 4, S. 308–313, Jan. 1965, doi: 10.1093/comjnl/7.4.308.
- [99] Y. Thielmann *u. a.*, „Catalytic properties of *Candida antarctica* lipase B clusters solubilized in hexane“, *Biocatalysis and Biotransformation*, Bd. 27, Nr. 2, S. 152–158, Jan. 2009, doi: 10.1080/10242420802604956.
- [100] G. K. Folas, G. M. Kontogeorgis, M. L. Michelsen, und E. H. Stenby, „Vapor-liquid, liquid-liquid and vapor-liquid-liquid equilibrium of binary and multicomponent systems with MEG: Modeling with the CPA EoS and an EoS/GE model“, *Fluid Phase Equilibria*, Bd. 249, Nr. 1, S. 67–74, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.fluid.2006.08.021.

- [101] H. Fühner, „Die Wasserlöslichkeit in homologen Reihen“, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B*, Bd. 57, Nr. 3, S. 510–515, März 1924, doi: 10.1002/cber.19240570326.
- [102] M. Alaghemandi und E. Spohr, „Molecular Dynamics Investigation of the Thermo-Responsive Polymer Poly(N-isopropylacrylamide)“, *Macromolecular Theory and Simulations*, Bd. 21, Nr. 2, S. 106–112, 2012, doi: <https://doi.org/10.1002/mats.201100071>.
- [103] V. Rodriguez, J. Pardo, M. C. Lopez, F. M. Royo, und J. S. Urieta, „Vapor pressures of binary mixtures of hexane + 1-butanol, + 2-butanol, + 2-methyl-1-propanol, or +2-methyl-2-propanol at 298.15 K“, *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 38, Nr. 3, S. 350–352, Juli 1993, doi: 10.1021/je00011a003.
- [104] S. Miyamoto, S. Nakamura, Y. Iwai, und Y. Arai, „Measurement of Isothermal Vapor–Liquid Equilibria for Binary and Ternary Systems Containing Monocarboxylic Acid“, *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 46, Nr. 5, S. 1225–1230, Sep. 2001, doi: 10.1021/je0003849.
- [105] S. Miyamoto, S. Nakamura, Y. Iwai, und Y. Arai, „Measurement of Isothermal Vapor–Liquid Equilibria for Hydrocarbon + Monocarboxylic Acid Binary Systems by a Flow-Type Apparatus“, *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 45, Nr. 5, S. 857–861, Sep. 2000, doi: 10.1021/je000015c.
- [106] E. Sebastiani und L. Lacquaniti, „Acetic acid–water system thermodynamical correlation of vapor–liquid equilibrium data“, *Chemical Engineering Science*, Bd. 22, Nr. 9, S. 1155–1162, Sep. 1967, doi: 10.1016/0009-2509(67)80182-9.

8 Appendix

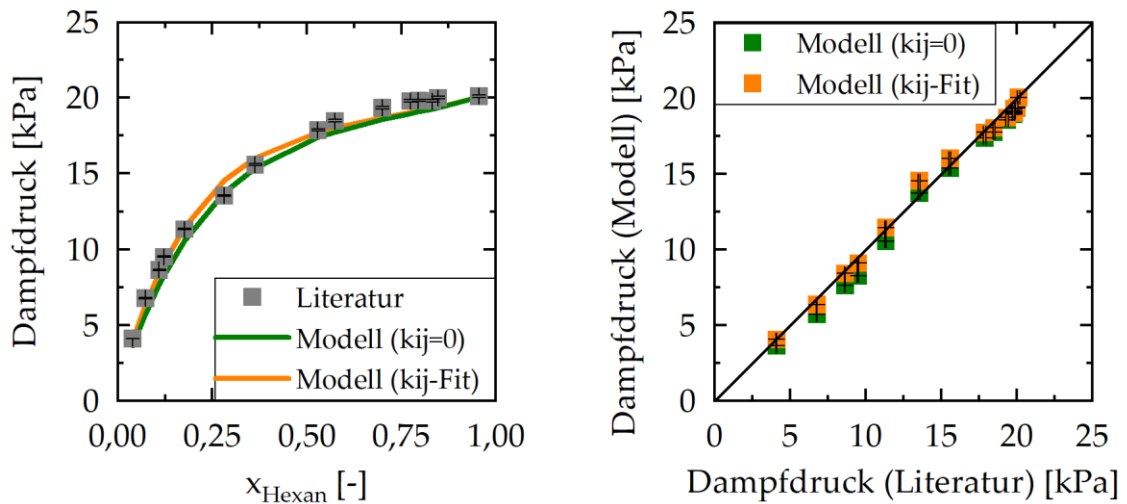


Abbildung 8.1: Modellerte Dampfdrücke und Parity-Plot mit Literaturdaten des Systems Butanol-Hexan unter Vernachlässigung und Anpassung des binären Interaktionsparameters, Literaturdaten: [103]

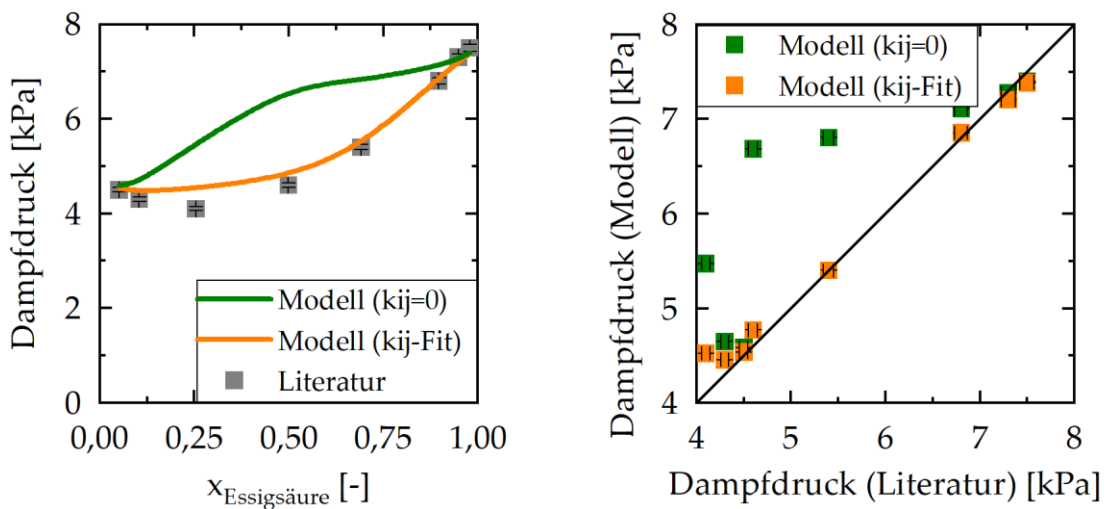


Abbildung 8.2: Modellerte Dampfdrücke und Parity-Plot mit Literaturdaten des Systems Essigsäure-Butanol unter Vernachlässigung und Anpassung des binären Interaktionsparameters, Literaturdaten: [104]

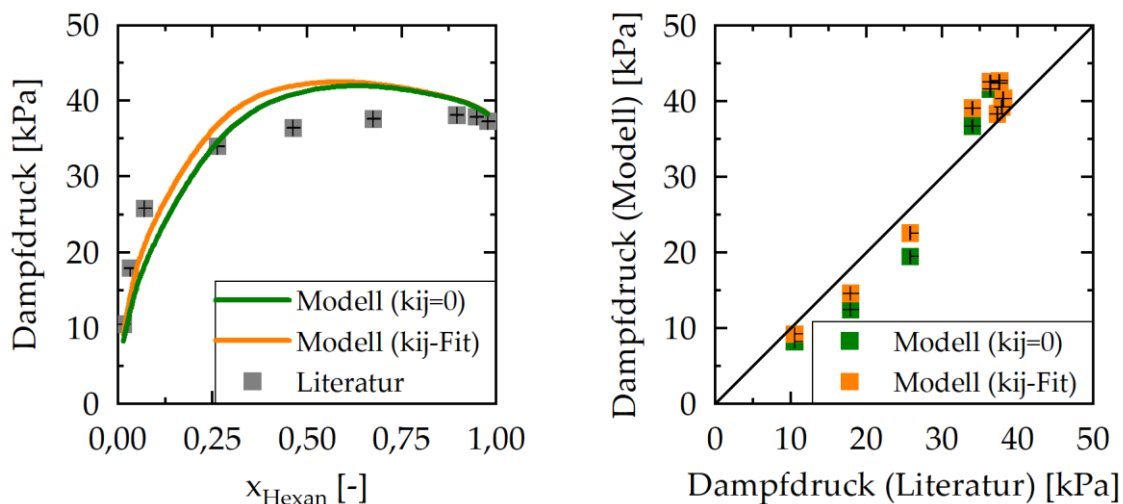


Abbildung 8.3: Modellierte Dampfdrücke und Parity-Plot mit Literaturdaten des Systems Hexan-Essigsäure unter Vernachlässigung und Anpassung des binären Interaktionsparameters, Literaturdaten: [105]

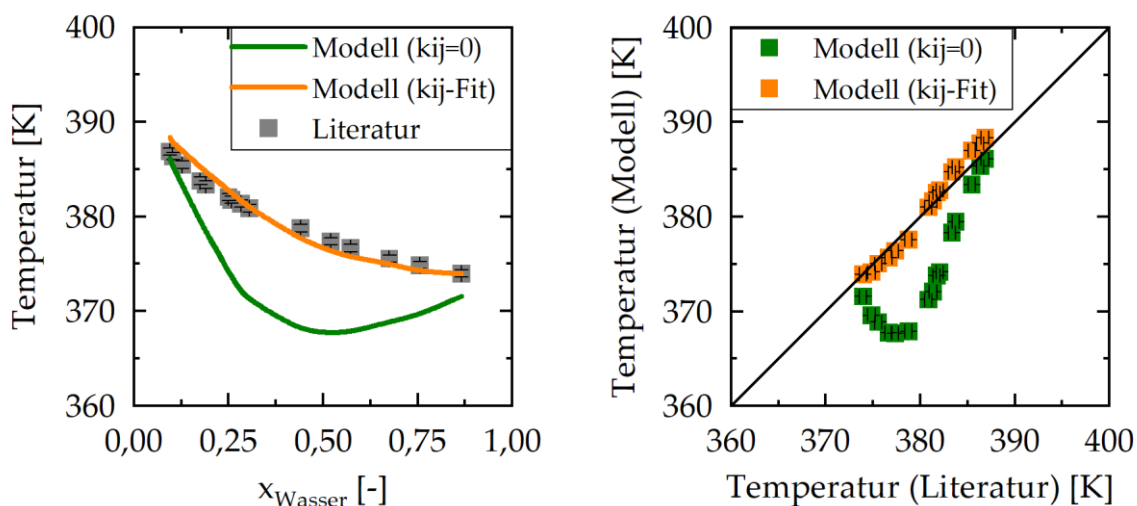


Abbildung 8.4: Modellierte Dampfdrücke und Parity-Plot mit Literaturdaten des Systems Essigsäure-Wasser unter Vernachlässigung und Anpassung des binären Interaktionsparameters, Literaturdaten: [106]

Tabelle 8.1: Lösungsmittelzusammensetzung bei 0% Essigsäureumsatz in den betrachteten Hexananteilen

Lösungsmittel	Anteil in 60gew.% Hexan [mol/mol]	Anteil in 65gew.% Hexan [mol/mol]	Anteil in 70gew.% Hexan [mol/mol]	Anteil in 75gew.% Hexan [mol/mol]
Essigsäure	0,1511	0,1337	0,1159	0,0977
Butanol	0,3017	0,2669	0,2314	0,1950
Wasser	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Butylacetat	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Hexan	0,5472	0,5994	0,6527	0,7073

Tabelle 8.2: Lösungsmittelzusammensetzung bei 33% Essigsäureumsatz in 60gew.% Hexan

Lösungsmittel	Anteil in der gesamten Lösung [mol/mol]	Modellierter Anteil in der hexanreichen Phase [mol/mol]	Modellierter Anteil in der wasserreichen Phase [mol/mol]
Essigsäure	0,1012	0,0546	0,1128
Butanol	0,2519	0,1671	0,2319
Wasser	0,0498	0,1995	0,3936
Butylacetat	0,0499	0,0378	0,0384
Hexan	0,5472	0,5409	0,2233

Tabelle 8.3: Lösungsmittelzusammensetzung bei 66% Essigsäureumsatz in 60gew.% Hexan

Lösungsmittel	Anteil in der gesamten Lösung [mol/mol]	Modellierter Anteil in der hexanreichen Phase [mol/mol]	Modellierter Anteil in der wasserreichen Phase [mol/mol]
Essigsäure	0,0512	0,0470	0,0080
Butanol	0,2022	0,1916	0,0007
Wasser	0,0996	0,1481	0,9906
Butylacetat	0,0997	0,0945	0,0006
Hexan	0,5473	0,5189	0,0001

Tabelle 8.4: Lösungsmittelzusammensetzung bei 100% Essigsäureumsatz in 60gew.% Hexan

Lösungsmittel	Anteil in der gesamten Lösung [mol/mol]	Modellierter Anteil in der hexanreichen Phase [mol/mol]	Modellierter Anteil in der wasserreichen Phase [mol/mol]
Essigsäure	0,0000	0,0000	0,0000
Butanol	0,1508	0,1588	0,0006
Wasser	0,1509	0,1057	0,9986
Butylacetat	0,1511	0,1590	0,0007
Hexan	0,5471	0,5765	0,0001

Tabelle 8.5: Durch Arndt und Sadowski genutzte Reinstoffparameter zur Beschreibung des ternären Systems PNIPAAm-Wasser-Ethanol [47]

Lösungsmittel	m_i [–]	σ_i [Å]	$\frac{\epsilon_i}{k_B}$ [K]	$\kappa^{A_i B_j}$ [–]	$\frac{\epsilon^{A_i B_j}}{k_B}$ [K]
Ethanol[38]	2,3827	3,1771	198,24	0,032384	2653,4
Wasser[44]	1,2047	2,7927 + f(T), siehe Gleichung (3.2)	353,95	0,0451	2425,67

Tabelle 8.6: Durch Arndt und Sadowski genutzte binäre Interaktionsparameter bei 25 °C zur Beschreibung des ternären Systems PNIPAAm-Wasser-Ethanol [47]

Binärer Interaktionsparameter	PNIPAAm	Wasser	Ethanol
PNIPAAm	-	-0,170	-0,185
Wasser	-0,170	-	0,000
Ethanol	-0,185	0,000	-