



# Technische Universität Hamburg

Institut für thermische Verfahrenstechnik

**Bachelorarbeit** 

Analyse des Einflusses der Kettenlänge der Edukte und des Reaktionsfortschrittes einer Veresterungsreaktion auf das Quellverhalten stimuli-responsiver Gele am Beispiel von Poly-N-Isopropylacrylamid

von

Jana Katharina Ruhstrat

Matrikelnummer: 52444

1. Prüfer: Prof. Dr.-Ing. Irina Smirnova

Betreuer: M.Sc. Kathrin Marina Eckert

### Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Jana Katharina Ruhstrat, geboren am 14.07.1997 in Hamburg, dass diese Bachelorarbeit zur Vorlage beim Prüfungsamt der Technischen Universität Hamburg von mir in selbständiger Arbeit, unter Verwendung der angegebenen Quellen, angefertigt wurde.

Hamburg, den 13.12.2022

Unterschrift

#### Einverständnis Erklärung

Ich gestatte der Technischen Universität Hamburg die Bachelorarbeit 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 Bachelorarbeit 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 13.12.2022

Unterschrift

#### Abstract

A special ability of stimuli-responsive gels is the reversible solvent uptake in response to the influence of external stimuli, which has great potential for technical applications. However, this behaviour has not yet been researched. To achieve a better understanding of the chemo-responsive behaviour of gels, the swelling behaviour of poly-N-isopropylacrylamide (PNIPAAm) in different solvents and solvent compositions was investigated in this work.

For this purpose, the swelling behaviour of PNIPAAm in various pure substances of the substance classes of carboxylic acids, alcohols and esters was first considered. It was found that hydrophilic and polar properties of the solvents cause positive swelling behaviour, while hydrophobic properties have a negative effect on the swelling behaviour.

In addition, the swelling behaviour was investigated as a function of the reaction progress in various esterification reactions. High degrees of swelling were obtained up to high conversions, followed by a sharp decrease at complete conversion, indicating a dominant influence of the polar solvents. It was also recognised that with increasing length of the acid residue or alcohol residue, the influence of the other residue on the swelling behaviour decreased.

Furthermore, it must be considered that the thermodynamic swelling equilibrium is superimposed by the swelling kinetics. This is noticeable from the molecular sizes. As the chain length of the residues increases, it can be assumed that the esters diffuse out of or into the gel matrix more slowly, which could lead to the reaction mixtures with short-chain esters showing an increase in the degree of swelling at high conversion rates.

### Symbole

Symbol	Bedeutung
А	Peakfläche
m	Masse
р	Druck
<b>q</b> grav	Gravimetrischer Quellgrad
$q_{\rm vol}$	Volumetrischer Quellgrad
Т	Temperatur
V	Volumen
W	Massenanteil
Xi	Molenbruch der Komponente i
Х	Reaktionsfortschritt
3	Permittivität
μi	Chemisches Potential der Komponente i
φ	Fugazitätskoeffizient

### Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
APS	Ammoniumpersulfat
ButOH	1-Butanol
BAc	Buttersäure
ButAc	Butylacetat
ButBut	Butylbutyrat
ButProp	Butylpropionat
AcAc	Essigsäure
EtOH	Ethanol
EtAc	Ethylacetat
EtBut	Ethylbutyrat
EtProp	Ethylpropionat
GC	Gaschromatographie
ISTD	Interner Standard
LCST	Lower critical solution temperature
	(Untere kritische Lösungstemperatur)
MBA	N,N'-Methylenbisacrylamid
MeOH	Methanol
MeAc	Methylacetat
MeBut	Methylbutyrat
MeProp	Methylpropionat
NaDS	Natriumdisulfit
NIPAAm	N-Isopropylacrylamid
PNIPAAm	Poly-N-Isopropylacrylamid
PropOH	1-Propanol

Abkürzung	Bedeutung
PAc	Propionsäure
PropAc	Propylacetat
PropBut	Propylbutyrat
PropProp	Propylpropionat
UCST	Upper critical solution temperature
	(Obere kritische Lösungstemperatur)
VE-Wasser	Vollentsalztes Wasser
VPTT	Volume phase transition temperature
	(Phasenübergangstemperatur)

### Inhaltsverzeichnis

1	Einführung und Ziel1
	1.1 Einleitung1
	1.2 Ziel der Arbeit2
2	Grundlagen und Stand der Technik3
	2.1 Theoretischer Hintergrund von Gelen
	2.2 Stimuli-responsive Gele
	2.2.1 Thermo-responsive Gele8
	2.2.2 Lösungsmittel-responsive Gele9
	2.3 Gelherstellung11
	2.4 Quellgleichgewicht14
	2.5 Quellkinetik15
	2.6 Stand der Technik17
3	Materialien und Methoden22
	3.1 Materialien
	3.2 Methoden25
	3.2.1 Gelsynthese25
	3.2.2 Untersuchung des Quellgrades27
	3.2.3 Bestimmung der Lösungsmittelzusammensetzung
	3.2.4 Untersuchung der Quellkinetik
	3.2.5 Fehlerrechnung
4	Ergebnisse und Diskussion34

	4.1 Wahl des internen Standards für die GC-Analyse
	4.2 Quellgrad in reinen Lösungsmitteln
	4.2.1 Einfluss der Säurekettenlänge auf das Quellgleichgewicht
	4.2.2 Einfluss der Alkoholkettenlänge auf das Quellgleichgewicht42
	4.2.3 Einfluss der Permittivität auf das Quellgleichgewicht44
	4.3 Quellgrad in Reaktionssystemen
	4.3.1 Einfluss der Kettenlänge des Säurerests auf das Quellgleichgewicht
	4.3.1 Einfluss der Kettenlänge des Alkoholrests auf das Quellgleichgewicht 
	4.4 Quellkinetik
	4.4.1 Entwicklung eines Versuchsaufbaus zur Bestimmung des
	volumetrischen Quellgrades
5	Zusammenfassung63
6	Ausblick
7	Anhang67
	7.1 Reaktionsgleichungen der Veresterungen67
	7.2 Kalibriergeraden70
	7.3 Quellgrade und Permittivitäten der Reinstoffe
	7.4 Quellgrade der Reaktionssysteme
	7.5 Graphische Darstellung des Quellgrads in Abhängigkeit des
	Reaktionsfortschrittes (Umsatz in Bezug auf die Säure)86
Lit	eratur

### Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Klassifizierung von Hydrogelen (nach [5])4
Abbildung 2.2: Schematische Darstellung von A) chemischen und B)
physikalischen Vernetzungen (nach [11])5
Abbildung 2.3: Schematische Darstellung von A) homogenen und B) heterogenen
Hydrogelen [13]5
Abbildung 2.4: Phasenübergangsverhalten von stimuli-responsiven Gelen [3]7
Abbildung 2.5: Darstellung der funktionellen Gruppen von PNIPAAm [13]9
Abbildung 2.6: Quellverhalten von PNIPAAm bei zwei verschiedenen
Vernetzerkonzentrationen in Wasser/Methanol-Mischungen [15]
Abbildung 2.7: Strukturformel eines Vernetzungspunktes von PNIPAAm mit MBA
[24]12
Abbildung 2.8: Reaktionsschema für die radikalische Polymerisation von NIPAAm
[13]12
Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Quell- und Schrumpfprozesses von
Hydrogelen [13]16
Abbildung 2.10: Darstellung der Schrumpfraten in Wasser/EtOH-Mischungen als
Funktion des Alkohol-Volumenanteils [39]18
Abbildung 2.11: Darstellung des Quellgrades in Wasser/2-Butoxyethanol-
Mischungen als Funktion des Wasseranteils [40]19
Abbildung 3.1: Gele A) während der Gelierung, B) im fertig hergestellten Zustand,
C) im präparierten Zustand und D) mit Fluorescein-Natrium26
Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Lösungsmittelaustausches (nach [41])
Abbildung 3.3: Versuchsaufbau zur Bestimmung des volumetrischen Quellgrades

Abbildung 4.1: Kalibriergerade von Ethylbutyrat mit 1-Butanol als internem
Standard
Abbildung 4.2: Kalibriergerade von Propanol mit 1-Butanol als internem Standard
Abbildung 4.3: Kalibriergerade von Propanol mit Ethanol als internem Standard 37
Abbildung 4.4: Darstellung der Quellgrade der Säuren in Abhängigkeit von der
Kettenlänge
Abbildung 4.5: Darstellung der Quellgrade der Ester in Abhängigkeit der
Kettenlänge des Säurerests40
Abbildung 4.6: Gele nach Lösungsmittelaustausch mit A) Blasenbildung bei
ButProp über EtOH, B) unregelmäßiger Oberfläche bei ButBut
über ButOH41
Abbildung 4.7: Darstellung der Quellgrade der Alkohole in Anhängigkeit von der
Kettenlänge42
Abbildung 4.8: Darstellung der Quellgrade der Ester in Abhängigkeit der
Kettenlänge des Alkoholrests43
Abbildung 4.9: Darstellung der Quellgrade der Säuren und Alkohole in
Abhängigkeit der Permittivität [45]45
Abbildung 4.10: Darstellung der Quellgrade der Ester in Abhängigkeit der
Permittivität [45] und der Kettenlänge des Säurerests46
Abbildung 4.11: Darstellung der Quellgrade der Ester in Abhängigkeit der
Permittivität [45] und der Kettenlänge des Alkoholrests47
Abbildung 4.12: Darstellung der Abhängigkeit des Quellgrades der Methylester
von der Kettenlänge des Säurerests und vom Reaktionsfortschritt
Abbildung 4.13: Darstellung der Abhängigkeit des Quellgrades der Ethylester von
der Kettenlänge des Säurerests und vom Reaktionsfortschritt50
Abbildung 4.14: Darstellung der Abhängigkeit des Quellgrades der Propylester von

der Kettenlänge des Säurerests und vom Reaktionsfortschritt ...51

Abbildung 4.15: Darstellung der Abhängigkeit des Quellgrades der Butylester von
der Kettenlänge des Säurerests und vom Reaktionsfortschritt53
Abbildung 4.16: Darstellung der Abhängigkeit des Quellgrades der Acetate von der
Kettenlänge des Alkoholrests und vom Reaktionsfortschritt55
Abbildung 4.17: Darstellung der Abhängigkeit des Quellgrades der Propionate von
der Kettenlänge des Alkoholrests und vom Reaktionsfortschritt
Abbildung 4.18: Darstellung der Abhängigkeit des Quellgrades der Butyrate von
der Kettenlänge des Alkoholrests und vom Reaktionsfortschritt
Abbildung 4.19: Erster Versuchsaufbau zur Bestimmung des volumetrischen
Quellgrades59
Abbildung 4.20: Test von Ethanol auf Propanol mit schwarzem Hintergrund60
Abbildung 4.21: Test von Ethanol auf Propanol mit grünem Hintergrund60
Abbildung 4.22: Test von Ethanol auf Butanol mit eingefärbtem Gel61
Abbildung 4.23: Test von PAc/PropOH auf PropProp mit eingefärbtem Gel A) zu
Beginn und B) nach 24 h61
Abbildung 7.1: Reaktionsgleichung der Veresterung von Essigsäure mit Methanol
Abbildung 7.2: Reaktionsgleichung der Veresterung von Essigsäure mit Ethanol 67
Abbildung 7.3: Reaktionsgleichung der Veresterung von Essigsäure mit Propanol
Abbildung 7.4: Reaktionsgleichung der Veresterung von Essigsäure mit Butanol 68
Abbildung 7.5: Reaktionsgleichung der Veresterung von Propionsäure mit
Methanol68
Abbildung 7.6: Reaktionsgleichung der Veresterung von Propionsäure mit Ethanol
Abbildung 7.7: Reaktionsgleichung der Veresterung von Propionsäure mit
Propanol68

Abbildung 7.8: Reaktionsgleichung der Veresterung von Propionsäure mit Butanol
Abbildung 7.9: Reaktionsgleichung der Veresterung von Buttersäure mit Methanol
Abbildung 7.10: Reaktionsgleichung der Veresterung von Buttersäure mit Ethanol
Abbildung 7.11: Reaktionsgleichung der Veresterung von Buttersäure mit Propanol
Abbildung 7.12: Reaktionsgleichung der Veresterung von Buttersäure mit Butanol
Abbildung 7.13: Kalibriergerade von Essigsäure mit 1-Propanol als internem
Standard70
Abbildung 7.14: Kalibriergerade von Essigsäure mit 1-Butanol als internem
Standard70
Abbildung 7.15: Kalibriergerade von Propionsäure mit 1-Propanol als internem
Standard71
Abbildung 7.16: Kalibriergerade von Propionsäure mit 1-Butanol als internem
Standard71
Abbildung 7.17: Kalibriergerade von Buttersäure mit 1-Propanol als internem
Standard72
Abbildung 7.18: Kalibriergerade von Buttersäure mit 1-Butanol als internem
Standard72
Abbildung 7.19: Kalibriergerade von Buttersäure mit Ethanol als internem
Standard73
Abbildung 7.20: Kalibriergerade von Methanol mit 1-Propanol als internem
Standard73
Abbildung 7.21: Kalibriergerade von Ethanol mit 1-Propanol als internem Standard
74

Abbildung 7.22: Kalibriergerade von Ethanol mit 1-Butanol als internem Standard
Abbildung 7.23: Kalibriergerade von Butanol mit 1-Propanol als internem Standard
Abbildung 7.24: Kalibriergerade von Methylacetat mit 1-Propanol als internem
Standard75
Abbildung 7.25: Kalibriergerade von Ethylacetat mit 1-Propanol als internem
Standard76
Abbildung 7.26: Kalibriergerade von Propylacetat mit 1-Butanol als internem
Standard76
Abbildung 7.27: Kalibriergerade von Butylacetat mit 1-Propanol als internem
Standard77
Abbildung 7.28: Kalibriergerade von Methylpropionat mit 1-Propanol als internem
Standard77
Abbildung 7.29: Kalibriergerade von Ethylpropionat mit 1-Propanol als internem
Standard78
Abbildung 7.30: Kalibriergerade von Propylpropionat mit 1-Butanol als internem
Standard78
Abbildung 7.31: Kalibriergerade von Butylpropionat mit 1-Propanol als internem
Standard79
Abbildung 7.32: Kalibriergerade von Methylbutyrat mit 1-Propanol als internem
Standard79
Abbildung 7.33: Kalibriergerade von Propylbutyrat mit Ethanol als internem
Standard80
Abbildung 7.34: Kalibriergerade von Butylbutyrat mit 1-Propanol als internem
Standard80
Abbildung 7.35: Darstellung der Abhängigkeit des Quellgrades der Methylester
von der Kettenlänge des Säurerests und vom Reaktionsfortschritt

Abbildung 7.36: Darstellung der Abhängigkeit des Quellgrades der Ethylester von
der Kettenlänge des Säurerests und vom Reaktionsfortschritt86
Abbildung 7.37: Darstellung der Abhängigkeit des Quellgrades der Propylester von
der Kettenlänge des Säurerests und vom Reaktionsfortschritt87
Abbildung 7.38: Darstellung der Abhängigkeit des Quellgrades der Butylester von
der Kettenlänge des Säurerests und vom Reaktionsfortschritt87
Abbildung 7.39: Darstellung der Abhängigkeit des Quellgrades der Acetate von der
Kettenlänge des Alkoholrests und vom Reaktionsfortschritt88
Abbildung 7.40: Darstellung der Abhängigkeit des Quellgrades der Propionate von
der Kettenlänge des Alkoholrests und vom Reaktionsfortschritt
Abbildung 7.41: Darstellung der Abhängigkeit des Quellgrades der Butyrate von
der Kettenlänge des Alkoholrests und vom Reaktionsfortschritt

### Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Verwendete Chemikalien und Mengen für die Gelsynthese22
Tabelle 3.2: Getestete Einwaagen an Fluorescein-Natrium für eine Einfärbung der
Gele23
Tabelle 3.3: Verwendete Chemikalien für die Quellgleichgewichte
Tabelle 3.4: Vermessene Reaktionssysteme 29
Tabelle 3.5: Kenndaten des verwendeten Gaschromatographen und der
verwendeten Säule
Tabelle 3.6: Temperaturprofil der gaschromatographischen Messung31
Tabelle 3.7: Schritte der Auswertung mit ImageJ
Tabelle 4.1: Retentionszeiten der Reinstoffe und die im Folgenden verwendeten
ISTD
Tabelle 4.2: Quellgrade der Säuren in Abhängigkeit der Permittivität [45]45
Tabelle 7.1: Quellgrade und Permittivitäten [45] der Reinstoffe
Tabelle 7.2: Funktionsgleichungen der ermittelten linearen und quadratischen
Zusammenhänge bei den Quellgraden der Reinstoffe82
Tabelle 7.3: Quellgrade der Acetate in Abhängigkeit vom Reaktionsfortschritt83
Tabelle 7.4: Quellgrade der Propionate in Abhängigkeit vom Reaktionsfortschritt
Tabelle 7.5: Quellgrade der Butyrate in Abhängigkeit vom Reaktionsfortschritt85

## 1 Einführung und Ziel

#### 1.1 Einleitung

Lyogele sind elastische, dreidimensionale Polymernetzwerke, welche in der Lage sind, große Mengen Lösungsmittel in ihre Polymermatrix aufzunehmen, wodurch es zu einer starken Volumenvergrößerung kommt [1]. Eine besondere Art von Gelen stellen die stimuli-responsiven Gele, auch als intelligente Gele bezeichnet, dar [2]. Sie können als Reaktion auf externe Reize bereits bei geringen Veränderungen der Umgebung ihre makroskopischen Eigenschaften signifikant verändern [3]. Die externen Reize können beispielsweise in Form von Temperatur [4], Druck [4], pH-Wert [5] oder einer Veränderung der Lösungsmittelzusammensetzung [5] erfolgen. Durch die Fähigkeit der reversiblen Lösungsmittelaufnahme von stimuli-responsiven Gelen ergibt sich ein breites Anwendungsspektrum. Sie kommen zum Einsatz als Medikamenten-Dosiersysteme [4], Sensoren [6] oder auch als Ventile für selbstregulierende Systeme [7]. Aufgrund des fehlenden thermodynamischen Verständnisses über den Quellvorgang und die Quellkinetik ist die Verwendung von Gelen z.B. als Sensoren oder Ventile noch nicht weit verbreitet. Es lassen sich bisher nur bedingt Vorhersagen über die Reaktion von stimuli-responsiven Gelen auf externe Reize wie die Lösungsmittelzusammensetzung treffen.

#### 1.2 Ziel der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, durch die Untersuchung des Quellverhaltens von Poly-N-Isopropylacrylamid in verschiedenen Lösungsmitteln ein tiefergehendes Verständnis über dessen Lösungsmittel-Responsivität zu erlangen. Zu diesem Zweck werden die Quellgrade sowohl in Reinstoffen (Carbonsäuren, Alkohole, Ester) als auch in ternären Gemischen basierend auf den Veresterungsreaktionen untersucht. Die Reinstoffe werden hinsichtlich des Einflusses ihrer Alkylkette auf das Quellverhalten untersucht und entsprechend ihrer Polarität eingeordnet, sodass Rückschlüsse hinsichtlich auftretender Interaktionen getroffen werden können. Bei den betrachteten Komponenten wurden Kettenlängen von Methyl- bis Butylgruppen vermessen und hinsichtlich ihres Quellverhaltens verglichen. Weiterhin wurde der Einfluss der Alkylketten auf das Quellverhalten der Gele während einer Veresterungsreaktion untersucht, um durch das hierbei gewonnene Verständnis hinsichtlich ihres Quellverhaltens den Einsatz von stimuli-responsiven Gelen als Aktuator auf Grundlage ihrer chemischen Responsivität zu ermöglichen.

## 2 Grundlagen und Stand der Technik

Diese Bachelorarbeit beschäftigt sich mit dem Quellverhalten des stimuli-responsiven Gels Poly-N-Isopropylacrylamid (PNIPAAm) in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelzusammensetzungen. Dazu werden in diesem Kapitel zunächst die theoretischen Grundlagen und thermodynamischen Hintergründe von Gelen beschrieben, sowie ein Überblick über den Stand der Technik gegeben.

#### 2.1 Theoretischer Hintergrund von Gelen

Lyogele bestehen aus dreidimensional vernetzten Polymerketten und sind in der Lage große Mengen Lösungsmittel aufzunehmen, wodurch es zu einer starken Volumenvergrößerung kommt [5], [6], [8], [9]. Durch die Vernetzung weisen Lyogele ein elastisches Feststoffverhalten auf und besitzen sowohl feststoff- als auch flüssigkeitsähnliche Eigenschaften [1], [2], [10]. Handelt es sich bei dem absorbierten Lösungsmittel um Wasser, so werden die Lyogele als Hydrogele bezeichnet [4].

Gele können aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften auf verschiedenen Grundlagen basierend klassifiziert werden. Eine Übersicht bietet Abbildung 2.1:



Abbildung 2.1: Klassifizierung von Hydrogelen (nach [5])

Gele können über die Art der Vernetzung, welche in Abbildung 2.2 dargestellt ist, klassifiziert werden. Es wird unter anderem zwischen chemischen und physikalischen Vernetzungen unterschieden. Während chemisch vernetzte Gele kovalente Bindungen besitzen, weisen physikalisch vernetzte Gele physikalische Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen, oder molekulare Verflechtungen auf. [5], [8]

Eine exemplarische Darstellung verschiedener Vernetzungsarten ist im Folgenden aufgeführt:



Abbildung 2.2: Schematische Darstellung von A) chemischen und B) physikalischen Vernetzungen (nach [11])

Eine weitere mögliche Unterscheidung kann in homogene und heterogene Gele erfolgen [9]. Wie in Abbildung 2.3 dargestellt, weisen homogene Gele gleichmäßig verteilte Vernetzungsstellen auf [6], [12]. In heterogenen Gelen dagegen erfolgt eine Clusterbildung von Vernetzungsstellen. Aufgrund der unregelmäßigen Netzstruktur kommt es daher zu einer geringeren Festigkeit und, sofern das homogene Gel transparent ist, einer Trübung der Gele [6], [11], [12].



Abbildung 2.3: Schematische Darstellung von A) homogenen und B) heterogenen Hydrogelen [13]

Eine weitere wichtige Klassifizierungsart ist die Unterteilung von Gelen anhand ihrer Eigenschaften in konventionelle und stimuli-responsive Gele [10]. Stimuli-responsive Gele besitzen die besondere Fähigkeit der reversiblen Lösungsmittelaufnahme, welche eine makroskopische Veränderung der Gelstruktur zur Folge hat [3] und lassen sich wiederum nach der Art der Responsivität unterteilen, beispielweise in Thermooder Chemo-Responsivität [10]. Gele bieten ein breites Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten. Konventionelle Gele werden insbesondere in der Ionenaustausch- und Gelpermeationschromatographie eingesetzt [1]. Zudem finden sie Anwendung als Superabsorber in Babywindeln, als Kontaktlinsen sowie in weiteren pharmazeutischen, kosmetischen und lebensmitteltechnischen Produkten [1], [4]. Responsive Gele hingegen bieten mögliche Anwendungen als Sensoren und Aktuatoren [6], sowie als selbstregulierende Ventile [1] und zur gesteuerten Freisetzung von Medikamenten [4]. Aufgrund der besonderen Eigenschaften der stimuli-responsiven Gele werden diese im Folgenden näher beschrieben.

#### 2.2 Stimuli-responsive Gele

Bei stimuli-responsiven Gelen erfolgt bereits bei geringen Veränderungen der Umgebung eine Volumenänderung als Reaktion auf den Einfluss externer Reize [5], [6], [9]. Die externen Stimuli beeinflussen dabei die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten und dem Lösungsmittel, sowie die intramolekularen Wechselwirkungen der Polymerketten. Diese Stimuli können (Temperatur, Licht und Druck) [4], chemisch physikalisch (pH-Wert, Zusammensetzung des Lösungsmittels) [5] oder auch biochemisch (Enzyme, Antigene) [5] sein.

Abbildung 2.4 veranschaulicht exemplarisch das Phasenübergangsverhalten eines stimuli-responsiven Gels:



Abbildung 2.4: Phasenübergangsverhalten von stimuli-responsiven Gelen [3]

In Abbildung 2.4 sind das Volumen und die Steifigkeit eines Gels über eine thermodynamische Größe als externer Reiz aufgetragen. Im Zustand der vollständigen Mischbarkeit von Polymer und Lösungsmittel liegen die Polymerketten offen vor mit überwiegend Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen. Herrschen Polymer-Polymer-Wechselwirkungen vor, lagern sich die Polymerketten zusammen. Es erfolgt eine Entmischung. Nahe dem Phasenübergangsbereich bewirkt bereits eine kleine Änderung des externen Reizes einen Phasenwechsel [3]. Mit dem abnehmenden Volumen nimmt die Steifigkeit des Hydrogels zu. Bei der Betrachtung von unvernetzten Gelen erfolgt hierbei eine *coil-to-globule* Transformation [3].

Vernetzte Gelen können sich aufgrund ihrer dreidimensionalen Struktur nicht mit einem umgebenden Lösemittel mischen. Jedoch erfolgt ebenso eine Expansion bzw. Zusammenlagerung des Polymernetzwerkes, wodurch zwischen dem gequollenen bzw. geschrumpften Zustand unterschieden werden kann [9], [14]. Das Ausmaß der Expansion des Polymernetzwerkes kann durch den Quellgrad beschrieben werden. Der gravimetrische Quellgrad  $q_{grav}$  ist definiert als das Verhältnis zwischen der Masse des Gels im Gleichgewichtszustand  $m_{eq}$  und der Masse des getrockneten Gels  $m_{tr}$  [15]:

$$q_{grav} = \frac{m_{eq}}{m_{tr}} \tag{2.1}$$

#### 2.2.1 Thermo-responsive Gele

Erfolgt der Phasenübergang aufgrund einer Temperaturveränderung, so handelt es sich um ein thermo-responsives Gel. Der Übergang wird hierbei durch die Phasenübergangstemperatur (*engl. volume phase transition temperature*) (VPTT) charakterisiert. [3], [9]

Die Temperatur, oberhalb derer eine vollständige Mischbarkeit der Komponenten gewährleistet ist, wird als obere kritische Lösungstemperatur (*engl. upper critical solution temperature*) (UCST) bezeichnet. Die untere kritische Lösungstemperatur (*engl. lower critical solution temperatur*) (LCST) bezeichnet dagegen die Temperatur, unterhalb derer eine vollständige Mischbarkeit erfolgt. Thermo-responsive Hydrogele können entsprechend einer Unterscheidung nach UCST und LCST in temperaturpositiv- und negativ-responsive Systeme unterteilt werden [14], [16]. Hydrogele mit positiver Temperatur-Responsivität quellen mit steigender Temperatur und besitzen eine UCST. Hydrogele mit negativer Temperatur-Responsivität schrumpfen mit steigender Temperatur und besitzen eine LCST. [5], [14], [16], [17]

Ein bereits häufig untersuchtes thermo-responsives Gel ist das in dieser Arbeit betrachtete Poly-N-Isopropylacrylamid(PNIPAAm)-Gel. Es weist eine LCST von 32 °C auf, weshalb PNIPAAm bei niedrigen Temperaturen vollständig in Wasser lösbar ist [18]–[20]. Die Konformationsänderung erfolgt aufgrund verschiedener Interaktionen der funktionellen Gruppen des Polymers. Die Strukturformel des Polymers ist im Folgenden dargestellt:



Abbildung 2.5: Darstellung der funktionellen Gruppen von PNIPAAm [13]

PNIPAAm bildet bei niedrigen Temperaturen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den hydrophilen Amidgruppen und den umliegenden Wassermolekülen aus, wodurch es zum Quellen kommt. Bei Erhöhung der Temperatur treten vermehrt hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den Isopropylgruppen des Polymers auf, wodurch das Wasser aus der Polymernetzwerk verdrängt wird. Dies führt zu einem Schrumpfen des Gels. [3], [21]

Neben der Temperaturabhängigkeit kann außerdem eine Volumenänderung durch eine Variation der Lösungsmittelzusammensetzung oder der Art des Lösemittels erfolgen, wie im Folgenden näher erläutert wird [22].

#### 2.2.2 Lösungsmittel-responsive Gele

Eine mögliche Volumenänderung stimuli-responsiver Gele ist beispielsweise anhand des Quellverhaltens von PNIPAAm in Wasser-Methanol-Mischungen erkennbar:



Abbildung 2.6: Quellverhalten von PNIPAAm bei zwei verschiedenen Vernetzerkonzentrationen in Wasser/Methanol-Mischungen [15]

Zu sehen ist die Auftragung des Quellgrads über den Methanolanteil. Ausgehend von reinem Wasser führt eine Erhöhung des Methanolanteils bei konstanter Temperatur zunächst zu einer Abnahme des Quellgrades. Nach dem Erreichen eines Minimums steigt der Quellgrad bei weiterer Zunahme des Methanolanteils wieder an. Aufgrund des hohen Quellgrades von PNIPAAm in den reinen Lösungsmitteln, können reines Wasser und reines Methanol als gute Lösungsmittel für PNIPAAm eingeordnet werden, jedoch ergeben Mischungen aus den beiden Lösungsmitteln ein schlechtes Lösungsmittel. Dieses Verhalten wird als Cononsolvency bezeichnet [15], [22], [23]. Es existieren verschiedene Erklärungsansätze für das Auftreten von Cononsolvency.

Ein Ansatz von Walter *et al.* besteht in den starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den PNIPAAm-Ketten und Methanol. Dies führt zu einer Ausrichtung der Methanolmoleküle, bei welcher die Hydroxygruppe des Methanols in Richtung des Polymers und die Methylkette in Richtung des umgebenden Wassers weist. Die daraus resultierende hydrophobe Oberfläche des PNIPAAm-Polymers weist folglich eine schlechte Löslichkeit mit dem umgebenden, polaren Lösemittel auf, wodurch es zum Kollaps des Hydrogels kommt. [15], [22] Winnik *et al.* erklärt den Effekt der Cononsolvency durch die Bildung von Wasser-Methanol-Clustern, wodurch die Lösungsmittelinteraktionen zunehmen und die Polymer-Lösungsmittel-Interaktionen abnehmen. Infolgedessen nehmen die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten zu, das Wasser wird aus der Polymermatrix verdrängt und das Gel schrumpft. [15]

Trotz verschiedener Theorien zur Erklärung der Cononsolvency ist die tatsächliche Ursache jedoch nicht abschließend bekannt.

Diese Arbeit konzentriert sich auf den Lösungsmitteleinfluss auf das Quellverhalten. Um das Quellverhalten unabhängig vom Temperatureinfluss betrachten zu können, wird die Temperatur konstant gehalten. Im Folgenden wird auf den zugrunde liegenden Prozess der Gelsynthese eingegangen.

#### 2.3 Gelherstellung

Für die Gelherstellung wird das Monomer N-Isopropylacrylamid (NIPAAm) gleichzeitig mit einem Vernetzer wie N,N'-Methylenbisacrylamid (MBA) unter Verwendung der radikalischen Polymerisation polymerisiert. Bei unvernetzten Gelen erfolgt die Polymerisation ohne Zugabe eines Vernetzers. Die meistgenutzten Initiatoren für die Polymerisation sind Radikalstarter in organischen Medien und Redoxstarter wie Ammoniumpersulfat in wässrigen Medien [4], [9], [18]. Weiterhin kann die radikalische Polymerisation auch durch ionische oder strahlungsbasierte Initiation erfolgen [4]. Die sich ergebende Struktur eines Vernetzungspunktes ist im Folgenden dargestellt:



Abbildung 2.7: Strukturformel eines Vernetzungspunktes von PNIPAAm mit MBA [24]

Ein übliches Redoxsystem für die Synthese von PNIPAAm-Gelen in wässrigem Medium stellt die Verwendung von Ammoniumpersulfat (APS) als Initiator und Natriumdisulfit (NaDS) als Katalysator dar. APS zerfällt in Wasser in zwei Radikale, welche mit dem Elektron der Doppelbindung in einem NIPAAm-Monomer interagieren und dabei Monomerradikale bilden [4], [25]. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 2.8 dargestellt:



Abbildung 2.8: Reaktionsschema für die radikalische Polymerisation von NIPAAm [13]

Anschließend an die Radikalbildung des Initiators findet ein Kettenwachstum durch die Addition weiterer Monomere statt. In Gegenwart eines Vernetzer wie MBA können die Kettenradikale auch mit den Acrylatgruppen des Vernetzers reagieren und so mehrere PNIPAAm-Ketten miteinander verknüpfen. Der Kettenabbruch erfolgt durch die Kombination von zwei Kettenradikalen oder der Übertragung der Radikale auf andere Verbindungen. Die bei der Polymerisation freiwerdende Reaktionswärme wird durch das Wasser kompensiert. [4], [26]

Die Eigenschaften und die Struktur der Gele werden durch die Synthesebedingungen beeinflusst, darunter die Reaktionstemperatur, die Monomerkonzentration, die Initiatorkonzentration und der Vernetzeranteil [1], [6], [9], [12]. Eine Erhöhung des Vernetzeranteils bewirkt eine Verbesserung der mechanischen Stabilität des Gels bei der Elastizität gleichzeitiger Abnahme und somit der Fähigkeit zur Flüssigkeitsaufnahme. Dies resultiert in geringeren Quellgraden. Eine höhere oder Initiatorkonzentration führt schnelleren oder niedrigere zu langsameren Polymerisationsgeschwindigkeiten und damit zu inhomogeneren oder homogeneren Gelen. Die Monomerkonzentration beeinflusst die Vernetzungseffizienz, d.h. die Anzahl der verknüpften Ketten an einem Vernetzermolekül, welche mit einem zunehmendem Monomergehalt steigt. [1], [4], [6], [22]

Temperaturen oberhalb der LCST von PNIPAAm beeinflussen ebenfalls die Netzwerkbildung. Der Anstieg der Reaktivität führt zu einer inhomogenen Verteilung der Vernetzungsstellen und damit zu einer erhöhten Trübung und geringeren mechanischen Stabilität des synthetisierten Gels. Langsame Polymerisationsreaktionen hingegen ermöglichen homogenere Netzwerke, was zu mechanisch stabileren und transparenteren Gelen beiträgt. [5], [6], [27], [28]

Die Grundlagen für das Gleichgewicht in polymerhaltigen Systemen werden im Folgenden erläutert.

### 2.4 Quellgleichgewicht

Damit sich ein System bestehend aus N Phasen und C Komponenten im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, müssen die Bedingungen des thermischen, mechanischen und chemischen Gleichgewichts erfüllt sein [29], [30]:

$$T^I = T^{II} = \dots = T^N \tag{2.2}$$

$$P^I = P^{II} = \dots = P^N \tag{2.3}$$

$$\mu_i{}^I = \mu_i{}^{II} = \dots = \mu_i{}^N \qquad i = 1 \dots C$$
 (2.4)

Dabei beschreibt *T* die Temperatur, *P* den Druck und  $\mu_i$  das chemische Potential der Komponente i.

Das thermische Gleichgewicht setzt voraus, dass in dem System kein Wärmefluss existiert. Das mechanische Gleichgewicht bedingt, dass keine Arbeit an einem anderen Teilsystem verrichtet wird. Das chemische Gleichgewicht erfordert eine gleichbleibende Zusammensetzung des Systems. [29], [31]

Gleichgewichts Aufgrund des mechanischen kann bei Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichten eine Gleichheit des Druckes in den beiden Phasen angenommen werden. Bei der Betrachtung von Gelen unterscheidet sich jedoch der Druck innerhalb des Gels von dem Druck im umgebenden Lösungsmittel. Dieser Druckunterschied resultiert aus dem elastischen Polymernetzwerk, welches sich bei der Aufnahme von Lösungsmittelmolekülen ausdehnt und somit eine komprimierende Kraft auf diese ausübt [29], [30]. Dadurch ist der Druck innerhalb des Gels größer als der Umgebungsdruck. Die Druckdifferenz kann mithilfe von Gleichung (2.5) beschrieben werden. P<sup>Gel</sup> sowie P<sup>Solvent</sup> geben den Druck in der Gelbzw. der Lösungsmittelphase an und Pelastisch den Druck aufgrund der elastischen Kraft.

$$P^{Gel} = P^{Solvent} - P^{elastisch} \tag{2.5}$$

Der zweite große Unterschied zu normalen Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten besteht in der Verteilung der Komponenten zwischen der Gel- und der Lösungsmittelphase. Für polymerfreie Lösungsmittel gilt hierbei das Isofugazitätskriterium für zwei verschiedene Phasen a und b:

$$x_i^{\ a} \cdot \varphi_i^{\ a} \cdot P^a = x_i^{\ b} \cdot \varphi_i^{\ b} \cdot P^b \tag{2.6}$$

Dabei beschreibt  $x_i$  den Molenbruch der Komponente i,  $\varphi_i$  den Fugazitätskoeffizienten Р polymerhaltigen und den Druck. In Systemen hingegen können Lösungsmittelmoleküle in der Gelphase vorhanden sein, jedoch keine Gelbestandteile in der Lösungsmittelphase. Da die Gele aufgrund ihrer chemischen Natur nicht im Lösungsmittel löslich sind, sondern nur Lösungsmittelmoleküle aufnehmen können, können die Gelkomponenten das Gelnetzwerk nicht verlassen. Auf diese Weise kann das in Gleichung (2.6) beschriebene Isofugazitätskriterium nicht für das Polymer gelöst werden, sondern nur für die Lösungsmittel. In einem System mit n Komponenten ergeben sich daraufhin n-1 Gleichungen für die Isofugazität der Lösungsmittelkomponenten, sowie Gleichung (2.5) über die Druckdifferenz zwischen der Gel- und der Lösungsmittelphase. [29], [30]

#### 2.5 Quellkinetik

Das Quellen und Schrumpfen von Hydrogelen erfordert einen zeitaufwändigen Stofftransport. Der Quell- bzw. Schrumpfvorgang eines stimuli-responsiven Hydrogels kann als drei-Phasen-Prozess beschrieben werden [3], [6], welcher in der folgenden Abbildung dargestellt ist:



Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Quell- und Schrumpfprozesses von Hydrogelen [13]

Im ersten Schritt wird der Stimulus entweder durch einen Wärme- oder einen Stofftransports in das Gel übertragen. Darauf folgt ein zweistufiger Diffusionsprozess, bei dem zunächst eine Diffusion der Wassermoleküle aus dem umgebenden Lösungsmittel in das Innere der Polymermatrix bzw. aus dem Inneren hinaus stattfindet, gefolgt von einer anschließenden Relaxation des Polymernetzwerkes [3], [6], [9]. Die Gesamtheit der Lösungsmitteldiffusion und der Netzkettenbewegungen wird auch als kooperative Diffusion bezeichnet [3], [32]. Die kollektive Diffusion aller Netzwerkketten erfolgt deutlich langsamer als die Diffusion der Lösungsmittelmoleküle und wird daher als der geschwindigkeitsbegrenzende Schritt während des Quell-/Schrumpfprozesses angesehen [6], [32], [33]. Daher ist die Ansprechrate abhängig von der charakteristischen Länge des Gels [6]. Tanaka und Fillmore haben in ihren Untersuchungen herausgefunden, dass die Ansprechzeit eines Gels proportional zu dem Quadrat der charakteristischen Länge des Gels ist [32].

Beim Schrumpfprozess kann es zur Bildung einer Hautschicht kommen. Diese entsteht dadurch, dass zunächst nur die Hydrogeloberfläche durch Abgabe des Lösungsmittels schrumpft, wodurch die Diffusion weiterer Lösungsmittelmoleküle aus dem Inneren verlangsamt wird [11]. Daraufhin baut sich im Gelinneren ein Druckgradient auf, welcher das restliche Lösungsmittel hinaustransportiert. Dabei kann es, bis der Schrumpfprozess vollständig abgeschlossen ist, zu einer Bildung von Blasen an der Oberfläche des Gels kommen, welche Lösungsmittel aus dem Gelinneren enthalten [11], [33].

#### 2.6 Stand der Technik

In der Literatur wird das PNIPAAm-Gel meist in Hinblick auf den Einfluss variierender Temperaturen und Vernetzungsgrade auf das Quellverhalten untersucht [1], [24]. Das verwendete Lösungsmittel ist dabei üblicherweise Wasser. Die Ergebnisse ergaben, dass PNIPAAm in Wasser mit steigender Temperatur schrumpft und eine LCST von etwa 32 °C besitzt und dass der Quellgrad mit zunehmendem Vernetzungsgrad sinkt [1].

In binären Gemischen aus Wasser und organischen Lösungsmitteln wurde das Phänomen der Cononsolvency entdeckt. Hauptsächlich wurden bisher Wasser-Methanol-Gemische untersucht [15], [20], [22]. Dabei wurde herausgefunden, dass die Cononsolvency bei einem Methanolanteil von etwa  $0,2 < x_{MeOH} < 0,4$  auftritt [34]–[36]. Weiterhin wurde das Auftreten von Cononsolvency in Gemischen aus Wasser und Alkoholen wie Ethanol oder 2-Propanol, sowie in Gemischen aus Wasser und Aceton, Tetrahydrofuran oder Dimethylsulfoxid nachgewiesen [1], [37]. Auch in Gemischen aus Wasser und Essigsäure wurde eine Cononsolvency beobachtet [38].

Bei der Untersuchung von PNIPAAm-Filmen in binären Mischungen aus Wasser und Ethanol wurde die Phasenübergangstemperatur in Abhängigkeit des EthanolVolumenanteils betrachtet. Dabei sank die VPTT bis zu einem Ethanolanteil von 20 % und stieg ab einem Ethanolanteil von 70 % wieder an. [37]

Crowther und Vincent untersuchten das Verhalten von PNIPAAm in wässrigen Lösungen mit Methanol, Ethanol und 2-Propanol [39]. In der folgenden Abbildung sind die Schrumpfraten als Funktion des Alkohol-Volumenanteils dargestellt:



Abbildung 2.10: Darstellung der Schrumpfraten in Wasser/EtOH-Mischungen als Funktion des Alkohol-Volumenanteils [39]

Es wurden Anhaltspunkte dafür gefunden, dass der Volumenanteil, der für eine maximale Schrumpfung erforderlich ist, von der Länge der Alkoholkette abhängt, da eine zunehmende Länge der Alkoholkette zum einen zu einer Erreichung der minimalen Schrumpfrate bei geringeren Alkoholanteilen führte und zum anderen im Anschluss ein schnelleres Quellen des Gels mit steigendem Alkoholanteil bewirkte. Als Erklärung wurde die Verstärkung der Wasserstoffbrückenbindungen und hydrophoben Wechselwirkungen zwischen der Polymerkette und den Lösungsmittelmolekülen mit zunehmender Kettenlänge genannt [39]. Zudem wurde von Kobajashi *et al.* ein System aus Wasser und 2-Butoxyethanol untersucht, welches keine Cononsolvency aufweist. In reinem 2-Butoxyethanol liegt ein sehr geringer Quellgrad von PNIPAAm vor, welcher jedoch mit steigendem Wasseranteil zunimmt [40]. In diesem Fall ist kein zwischenzeitlicher Abfall des Quellgrades zu sehen, so wie es bei Gemischen aus zwei Lösungsmitteln mit positivem Quellverhalten der Fall ist. Der Verlauf des Quellgrades in Abhängigkeit des Wasseranteils ist in Abbildung 2.11 dargestellt:



Abbildung 2.11: Darstellung des Quellgrades in Wasser/2-Butoxyethanol-Mischungen als Funktion des Wasseranteils [40]

Da das Quellverhalten von PNIPAAm-Gelen in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelkonzentrationen in der Literatur bisher in erster Linie im Zusammenhang mit einer vorliegenden Cononsolvency in wässrigen Lösungsmittelgemischen untersucht wurde, ist die Abhängigkeit des Quellverhaltens von PNIPAAm von der Lösungsmittelzusammensetzung noch weitestgehend unerforscht. Es erfolgten jedoch bereits einige institutsinternen Untersuchungen zu dem Quellverhalten in Lösungsmitteln wie Essigsäure, Butanol und Butylacetat [41]– [43].

In diesen Arbeiten wurde zum einen das Quellverhalten in verschiedenen Reinstoffen (Wasser, Essigsäure, Butanol, Butylacetat und Hexan) bei verschiedenen Vernetzungsgraden und Temperaturen betrachtet [41]. Daraus ließ sich schlussfolgern, dass das Quellverhalten von den funktionellen Gruppen des Lösungsmittels abhängt. Hydrophile Gruppen verbessern das Quellverhalten, während hydrophobe Gruppen das Quellverhalten verschlechtern. Weiterhin konnte in den vorangegangenen Untersuchungen gezeigt werden, dass sich polare Eigenschaften positiv auf das Quellverhalten auswirken. Butylacetat und Hexan sind beide hydrophobe Lösungsmittel, jedoch besitzt Butylacetat aufgrund der polaren Estergruppe einen höheren Quellgrad als das unpolare Hexan, insbesondere bei geringen Vernetzungsgraden [41]. Außerdem wurde herausgefunden, dass der Einfluss der Temperatur in Wasser sehr groß ist, während der Quellgrad in den verschiedenen Lösungsmittelgemischen kaum durch die Temperaturen beeinflusst wird [41].

In einer weiteren Arbeit wurde das Quellverhalten von PNIPAAm während der Veresterungsreaktion von Essigsäure und Butanol zu Butylacetat und Wasser, welche im Lösungsmittel Hexan durchgeführt wurde, untersucht [42]. Dabei wurden verschiedene theoretische Umsätze, sowie Temperaturen und Hexananteile betrachtet. Es ergab sich ein mit fortschreitendem Umsatz abnehmendes Quellverhalten bei Raumtemperatur zwischen 85 und 90 % Hexananteil. Außerdem zeigte sich das Auftreten einer Mischungslücke bei einem Umsatz von 0 %, also bei einem Reaktionsgemisch aus Essigsäure und Butanol, welche vom Hexananteil abhängig ist [42]. Dies weist auf eine vorhandene Cononsolvency bei Essigsäure-Butanol-Gemischen hin.

Kürzlich wurden zudem die Reinstoffe Essigsäure, Butanol und Butylacetat sowie binäre Gemische mit variierender Zusammensetzung von Butanol/Butylacetat, Essigsäure/Butylacetat und Essigsäure/Butanol untersucht [43]. Auch hier zeigten die Ergebnisse eine Zunahme des Quellgrads mit steigender Polarität des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches. Jedoch ist dieser Zusammenhang nicht linear. Es konnte gezeigt werden, dass sich in den binären Lösungsmittelgemischen
Essigsäure/Butylacetat und Butanol/Butylacetat ein nahezu konstanter Quellgrad einstellt, welcher erst bei hohen Butylacetatanteilen absinkt. Auch in dieser Arbeit konnten Anzeichen auf eine Cononsolvency in dem Essigsäure-Butanol-System aufgezeigt werden. [43]

Da sich gezeigt hat, dass das Quellverhalten in verschiedenen Lösungsmitteln aufgrund der nicht-linearen Zusammenhänge und Cononsolvency-Effekte nicht genau vorherzusagen ist, werden in dieser Arbeit weitere Lösungsmittel und Lösungsmittelzusammensetzungen auf ihren Einfluss auf das Quellverhalten untersucht.

# 3 Materialien und Methoden

# 3.1 Materialien

Die verwendeten Chemikalien und Mengen für die Gelsynthese sind in Tabelle 3.1 aufgeführt:

Chemikalie	Menge	Reinheit	Hersteller
NIPAAm	2,175 g	98%	abcr GmbH
MBA	0,03 g	99%	Sigma-Aldrich
Fluorescein- Natrium	0,015 g	-	Sigma-Aldrich
NaDS	2,5 mg in 1 ml	97-100,5%	Honeywell Fluka
APS	2,5 mg in 1 ml	≥98,0%	Sigma-Aldrich
VE-Wasser	21 g	-	-

Tabelle 3.1: Verwendete Chemikalien und Mengen für die Gelsynthese

Das Fluorescein-Natrium wurde lediglich zum Einfärben der Gele für die optische Betrachtung des Quellverhaltens verwendet, nicht jedoch für die bei den Quellgleichgewichten verwendeten Gele. Die folgende Tabelle bietet einen Überblick über die getesteten Einwaagen:

Einwaage [g]	Resultat
0,003	vollständig geliert; Einfärbung nach den Waschvorgängen nur noch schwach vorhanden
0,015	vollständig geliert; Einfärbung nach den Waschvorgängen und dem Austausch auf Ethanol noch deutlich vorhanden
0,030	keine vollständige Gelierung
0,031	keine vollständige Gelierung

Tabelle 3.2: Getestete Einwaagen an Fluorescein-Natrium für eine Einfärbung der Gele

Zusätzlich sind die verwendeten Lösungsmittel zur Vermessung der Quellgleichgewichte in Tabelle 3.3 aufgelistet:

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
1-Butanol (ButOH)	≥99,5%	Chemsolute
Buttersäure (BAc)	≥99,0%	Merck
Butylacetat (ButAc)	≥99,5%	Supelco
Butylbutyrat (ButBut)	≥98%	Sigma-Aldrich
Butylpropionat (ButProp)	≥98%	Sigma-Aldrich
Essigsäure (AcAc)	≥99,8%	Chemsolute
Ethanol (EtOH)	≥99,9%	Chemsolute
Ethylacetat (EtAc)	≥99,7%	Sigma-Aldrich
Ethylbutyrat (EtBut)	99%	Sigma-Aldrich
Ethylpropionat (EtProp)	99%	Sigma-Aldrich
Methanol (MeOH)	≥99,8%	Sigma-Aldrich
Methylacetat (MeAc)	≥99,0%	Sigma-Aldrich
Methylbutyrat (MeBut)	≥98%	Sigma-Aldrich
Methylpropionat (MeProp)	99%	Sigma-Aldrich
1-Propanol (PropOH)	≥99,5%	Supelco
Propionsäure (PAc)	≥99,0%	Sigma-Aldrich
Propylacetat (PropAc)	≥98,0%	Sigma-Aldrich
Propylbutyrat (PropBut)	≥98%	Sigma-Aldrich
Propylpropionat (PropProp)	99%	Sigma-Aldrich

Tabelle 3.3: Verwendete Chemikalien für die Quellgleichgewichte

## 3.2 Methoden

### 3.2.1 Gelsynthese

Zunächst wurden der Vernetzer MBA und das Monomer NIPAAm eingewogen (SARTORIUS R 300 S), in VE-Wasser gelöst und etwa 30 min mit Stickstoff entgast. Dies dient der Entfernung von Sauerstoff aus der Polymerisationslösung, welcher ansonsten mit Monomer- und Polymerradikalen reagieren und so einen Abbruch der Polymerisationsreaktion bewirken kann. Das hätte die Bildung von kürzeren Polymerketten bzw. eine fehlgeschlagene Gelierung zur Folge und würde dadurch auch den Quellgrad beeinflussen.

Während des Entgasens erfolgte die separate Herstellung der NaDS- und APS-Lösungen mit ebenfalls entgastem VE-Wasser. NaDS dient als Katalysator und APS als Radikalstarter. Zuerst wurde die NaDS-Lösung in die Monomerlösung gegeben, anschließend die APS-Lösung. Dadurch, dass mit der Zugabe der APS-Lösung die Polymerisationsreaktion beginnt, müssen dieser und die nachfolgenden Schritte zügig erfolgen.

Die vollständige Polymerisationslösung wurde geschwenkt, in aufgeschnittene Spritzen (Braun, 10-ml-Einwegspritzen) gefüllt und mit Parafilm verschlossen. Die Spritzen ermöglichen eine einheitliche zylindrische Form der Gele, wie in Abbildung 3.1 dargestellt:



Abbildung 3.1: Gele A) während der Gelierung, B) im fertig hergestellten Zustand, C) im präparierten Zustand und D) mit Fluorescein-Natrium

Zur Sicherstellung einer vollständigen Polymerisation wurden die Gele für ca. 24 h in den Spritzen stehen gelassen, anschließend aus den Spritzen herausgedrückt und in Wasser gegeben. In den darauffolgenden Tagen wurden die Gele mehrmals mit Wasser gewaschen, um nicht reagierte Edukte zu entfernen.

Zuletzt wurden die Gele präpariert, indem mithilfe eines Cuttermessers die inhomogenen Ränder entfernt und die Gele anschließend in 1 bis 1,5 cm große Stücke geschnitten wurden (siehe Abbildung 3.1 C).

Für die Vermessung des volumetrischen Quellgrades erfolgte die Synthese der Gele nach demselben Prinzip, jedoch wurde zu Beginn zusätzlich zu NIPAAm und MBA noch Fluorescein-Natrium eingewogen, welches der Einfärbung der Gele dient (siehe Abbildung 3.1 D). Außerdem wurde die Polymerisationslösung in kleinere Spritzen (Braun, 6-ml-Einwegspritzen) gefüllt. Dadurch wurden Gele mit einem geringeren Durchmesser erhalten, was eine schnellere Diffusion des Lösungsmittels in die Gelmatrix ermöglichte.

### 3.2.2 Untersuchung des Quellgrades

Zur Untersuchung des Quellgrades erfolgte ein Lösungsmittelaustausch in einer 250ml-DURAN-Weithalsflasche mit aus Drahtgewebe gefertigten zylinderförmigen Einsätzen. Es erfolgte immer eine Dreifachbestimmung mit Gelen aus drei verschiedenen Ansätzen.



Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Lösungsmittelaustausches (nach [41])

Die Gele wurden in die Drahtzylinder gelegt und die Flaschen mit Lösungsmittel befüllt. Das Schütteln in einem Wasserbad (Grant OLS200) bewirkte eine Umströmung der Gele, sodass ein erhöhter Stofftransport in die Gele und somit ein schnellerer Lösungsmittelaustausch erfolgen konnte. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

Die Durchmischung erfolgte für 24 h, danach wurde das Lösungsmittel erneuert. Dies wurde so lange wiederholt, bis insgesamt drei Austausche stattgefunden haben. Anschließend erfolgte in frischem Lösungsmittel für 48 h eine Equilibrierung bei 25 °C.

Nach Einstellung des Gleichgewichts wurden die Gele gewogen und im Vakuumofen (Thermo Scientific, Type VT 6060 M-BL) bei 40 °C getrocknet. Anschließend erfolgte eine erneute Wiegung der getrockneten Gele und die anschließende Bestimmung des Quellgrades aus der Masse des equilibrierten Gels und der Masse des getrockneten Gels nach Gleichung (2.1).

Für alle nicht-wasserlöslichen Stoffe erfolgte immer erst ein mehrfacher Lösungsmittelaustausch mit vergälltem Ethanol (Reinheit ≥ 96 %, Carl Roth) aufgrund der besseren Mischbarkeit. Der Austausch wurde wiederholt, bis eine Reinheit von > 99,1 w-% Ethanol erreicht wurde. Diese wurde mittels eines Dichtemessgerätes (Anton Paar DMA 4500 M) bestimmt.

Zuerst erfolgte die Vermessung der Quellgrade der Reinstoffe. Anschließend wurde für die Reaktionssysteme als Vorbereitung zunächst ein Lösungsmittelaustausch mit dem Systembestandteil mit dem kleinstem Quellgrad durchgeführt. Grund hierfür ist, dass das Lösungsmittel leichter in das Gel hinein als heraus diffundieren kann.

Um das Quellverhalten der Gele im Reaktionsverlauf zu betrachten, wurden Gemische aus den Reaktionskomponenten hergestellt, welche theoretische Umsätze von 0, 25, 50, 75 und 100 mol-% darstellen. Es wurde dabei stets von einem äquimolaren Verhältnis von Säure und Alkohol ausgegangen, um einen vollständigen Umsatz zu ermöglichen. Das Reaktionsprodukt Wasser wurde aufgrund der dadurch entstehenden separaten Phase vernachlässigt. Bei 100 mol-% Umsatz liegt reiner Ester vor, dessen Quellgrad somit bereits bei der Vermessung der Reinstoffe bestimmt wurde.

Die nachfolgende Tabelle bietet eine Übersicht über die vermessenen Reaktionssysteme:

Säure	Alkohol	Ester
Essigsäure	Methanol	Methylacetat
Essigsäure	Ethanol	Ethylacetat
Essigsäure	1-Propanol	Propylacetat
Essigsäure	1-Butanol	Butylacetat
Propionsäure	Methanol	Methylpropionat
Propionsäure	Ethanol	Ethylpropionat
Propionsäure	1-Propanol	Propylpropionat
Propionsäure	1-Butanol	Butylpropionat
Buttersäure	Methanol	Methylbutyrat
Buttersäure	Ethanol	Ethylbutyrat
Buttersäure	1-Propanol	Propylbutyrat
Buttersäure	1-Butanol	Butylbutyrat

Tabelle 3.4: Vermessene Reaktionssysteme

## 3.2.3 Bestimmung der Lösungsmittelzusammensetzung

Die Zusammensetzung der Lösungsmittelgemische der equilibrierten Gele wurde mittels Gaschromatographie (GC) bestimmt.

Die Probe wurde zunächst, gesteuert durch den Autosampler, injiziert. Es kam ein Split/Splitless-Inlet zum Einsatz, bei dem die flüssige Probe bei der Injektion verdampft wird und nur ein Teil der Probenmenge auf die Säule gelangt. Diese Menge ist abhängig vom eingestellten Splitverhältnis. Der Rest entweicht durch den Splitausgang. Die Auftrennung der Analyten erfolgt in der Säule (DB-WAX), indem sie mit einer mobilen Phase, dem Trägergas Stickstoff, über die stationäre Phase geleitet werden und mit dieser unterschiedlich stark wechselwirken.

Der Säule nachgeschaltet ist ein Flammenionisationsdetektor (FID), welcher die Analyten in einer Knallgasflamme verbrennt und mithilfe eines angelegten elektrischen Potentials einen Strom induziert, welcher als Detektorsignal aufgezeichnet wird. Der FID ist besonders geeignet für organische Verbindungen. [44]

In den nachfolgenden Tabellen sind die Kenndaten des Gaschromatographen und der Säule sowie die Flussraten und das Temperaturprofil während der Messung aufgeführt:

Gaschromatograph	Agilent 7890 B	Säule	DB-WAX
Hersteller	Agilent	Hersteller	Agilent
	Technologies		Technologies
Autosampler	7693	Länge	30 m
Injektor	Split/Splitless	Innendurchmesser	0,25 mm
Splitverhältnis	1:400	Stationäre Phase	Polyethylenglykol
Detektor	FID	Filmdicke	0,5 μm
Trägergas	Stickstoff	Maximale	240 °C
	(25 mL/min)	Temperatur	
Synthetische Luft	400 mL/min		
Wasserstoff	30 mL/min		

Tabelle 3.5: Kenndaten des verwendeten Gaschromatographen und der verwendeten Säule

	Temperaturgradient [°C/min]	Temperatur [°C]	Haltezeit [min]	Laufzeit [min]
Injektor	-	250	-	-
Start	-	80	2	2
Rampe 1	10	140	8	16
Rampe 2	20	210	1,5 / 5,5	21 / 25
Detektor	-	260	-	-

Tabelle 3.6: Temperaturprofil der gaschromatographischen Messung

Für Buttersäure musste die Methodik leicht angepasst werden, indem die Laufzeit auf 25 Minuten verlängert wurde. Nähere Erläuterungen erfolgen in Kapitel 4.1.

Es wurde mit der Methode des internen Standards (ISTD) gearbeitet. Dazu wurden zunächst Kalibriergeraden aus 10 Kalibrierpunkten erstellt. Als ISTD wurden Propanol, Ethanol oder Butanol verwendet, in Abhängigkeit von den Retentionszeiten der Analyten. Das Vorgehen bei der Auswahl ist in Kapitel 4.1 näher beschrieben. Die Lösungsmittelgehalte der Proben konnten so später durch Zugabe des ISTD quantifiziert werden. Dabei wurden etwa 0,9 g Probe und 0,4 g ISTD eingewogen (Precisa 320XR 125SM).

### 3.2.4 Untersuchung der Quellkinetik

Um die Veränderung des volumetrischen Quellgrades im Verlauf des Quellvorgangs darzustellen, wurde dieser über einen Zeitraum von 24 h mit einer Kamera (Kurokesu, C1 PRO) erfasst. Dazu wurde das Gel auf einen Draht aufgefädelt und in ein Drahtgestell eingehängt, damit es immer auf der gleichen Position bleibt. Diese Vorrichtung wurde in einem Becherglas platziert, welches mit dem Lösungsmittel befüllt und mit einer Petrischale abgedeckt wurde, um ein Verdampfen des Lösungsmittels zu verhindern. Die Gewährleistung einer konstanten Durchmischung erfolgte mithilfe eines Magnetrührers. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.3 dargestellt:



Abbildung 3.3: Versuchsaufbau zur Bestimmung des volumetrischen Quellgrades

Die Aufnahmen wurden in einer Fotobox (DUCLUS, 40x40 cm) mit integrierten LED-Lampen gemacht, um Spiegelungen zu reduzieren und einen besseren Kontrast zwischen Gel und Lösungsmittel zu ermöglichen. Außerdem wurde das Gel von hinten mit einer zusätzlichen Beleuchtungsquelle angestrahlt. Die Steuerung der Aufnahmen erfolgte mittels eines durch das Institut zur Verfügung gestellten Phyton-Skripts. Die Auswertung der Bilder erfolgte mithilfe einer Bearbeitung durch das Bildverarbeitungsprogramm ImageJ. Das prinzipielle Vorgehen ist in Tabelle 3.7 zusammengefasst:

Schritt	Name	Aktion
1	Bild öffnen	<i>File; Open</i> $\rightarrow$ Bild auswählen
2	Gewünschten Bereich auswählen	Rechteck um den gewünschten Bereich zeichnen; <i>Image; Crop</i>
3	Helligkeit und Kontrast anpassen	Image; Adjust; Brightness/Contrast
4	Binarisierung	Image; Adjust; Color Threshold
5	Umwandlung in Graustufen	Image; Type; 8-bit
6	Binarisierung	Image; Adjust; Threshold; Apply
7	Invertierung	Image; Lookup Tables; Invert LUT

Tabelle 3.7: Schritte der Auswertung mit ImageJ

Anschließend erfolgt die Bestimmung der Abmessungen durch ein ebenfalls durch das Institut zur Verfügung gestelltes Phyton-Skript.

### 3.2.5 Fehlerrechnung

Alle Datenpunkte der Quellgleichgewichte wurden als Dreifachbestimmung durchgeführt. Mithilfe von Gleichung (3.1) erfolgte die Berechnung des Mittelwerts  $\bar{x}$  aus den einzelnen Messwerten:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} \tag{3.1}$$

Dabei gibt  $x_i$  den Messwert einer Komponente i an und n die Anzahl der durchgeführten Messungen. Die Standardabweichung s wurde mit Gleichung (3.2) bestimmt:

$$s = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} (\bar{x} - x_i)^2}}{n \cdot (n-1)}$$
(3.2)

# 4 Ergebnisse und Diskussion

In dieser Arbeit wurden die Quellgleichgewichte von PNIPAAm in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25 °C vermessen. Vorab erfolgt die Erläuterung der Auswahl des internen Standards für die GC-Analyse. Das nachfolgende Vorgehen besteht zunächst in der Betrachtung des Quellgrades der Edukte der Veresterungsreaktionen als Reinstoffe (kurzkettige Alkohole und Carbonsäuren der homologen Reihe) sowie des Einflusses der Kettenlänge der Edukte auf die Quellgrade der dazugehörigen Ester. Anschließend erfolgt die Betrachtung des Quellgrades während der Veresterungsreaktionen bei verschiedenen theoretischen Umsätzen. Die dargestellten Umsätze beziehen sich auf den Alkohol. Die Ergebnisse für die Umsätze in Bezug auf die Säure sind im Anhang in Kapitel 7.5 aufgeführt. Die Auswahl an Lösungsmitteln ermöglicht es, eine Einschätzung des Quellverhaltens von Gelen bezüglich unterschiedlicher funktioneller Gruppen und Kettenlängen und den dabei auftretenden Interaktionen zwischen Gel und Lösungsmittel zu treffen.

# 4.1 Wahl des internen Standards für die GC-Analyse

Zur Bestimmung der Lösungsmittelzusammensetzung und der dafür benötigten Kalibriergeraden musste zunächst eine geeignete Auswahl des internen Standards erfolgen. Dabei war wichtig, dass der ISTD gut mit den anderen Lösungsmitteln mischbar ist und gleichzeitig, dass sich die Retentionszeiten des ISTD und der Analyten nicht überlappen. Dazu wurden die Retentionszeiten aller Reinstoffe bestimmt, welche in Tabelle 4.1 aufgeführt sind:

Stoff	Retentionszeit [min]	ISTD
AcAc	$18,85 \pm 0,06$	PropOH, ButOH
PAc	$20,51 \pm 0,04$	PropOH, ButOH
BAc	$22,23 \pm 0,03$	PropOH, ButOH, EtOH
MeOH	$8,30 \pm 0,02$	PropOH
EtOH	$8,64 \pm 0,02$	PropOH, ButOH
PropOH	$9,91 \pm 0,01$	ButOH, EtOH
ButOH	11,66 ± 0,01	PropOH
MeAc	$7,79 \pm 0,05$	PropOH
EtAc	$8,26 \pm 0,02$	PropOH
PropAc	$9,22 \pm 0,01$	ButOH
ButAc	$10,64 \pm 0,01$	PropOH
MeProp	$8,47 \pm 0,02$	PropOH
EtProp	$9,02 \pm 0,01$	PropOH
PropProp	$10,19 \pm 0,01$	ButOH
ButProp	$11,85 \pm 0,03$	PropOH
MeBut	$9,40 \pm 0,01$	PropOH
EtBut	$10,07 \pm 0,01$	ButOH
PropBut	$11,52 \pm 0,03$	EtOH
ButBut	13,51 ± 0,06	PropOH

Tabelle 4.1: Retentionszeiten der Reinstoffe und die im Folgenden verwendeten ISTD

Bei diesen Messungen wurde deutlich, dass Buttersäure die längste Retentionszeit besitzt und der Peak nicht mehr vollständig im Zeitfenster zu sehen ist. Daher wurde die Methode für alle Messungen mit Buttersäure um 4 Minuten verlängert. Zunächst wurde geprüft, für welche Stoffe sich 1-Propanol als ISTD eignet, da dieser sich mit den Retentionszeiten der meisten Analyten nicht überschneidet. Lediglich Ethylbutyrat überschneidet sich mit 1-Propanol, sodass für dieses Veresterungssystem 1-Butanol als ISTD gewählt wurde. Die Kalibriergerade ist in Abbildung 4.1 dargestellt:



Abbildung 4.1: Kalibriergerade von Ethylbutyrat mit 1-Butanol als internem Standard

Es ist zu erkennen, dass aufgrund des Bestimmtheitsmaßes von nahezu eins eine sehr gute Linearität der Messpunkte gegeben ist. Weiterhin musste bei den Propylestern berücksichtigt werden, dass im Veresterungssystem Propanol als Reaktionspartner vorliegt. Daher wurden die Propylester mit 1-Butanol, bzw. aufgrund der sich überschneidenden Retentionszeit bei Propylbutyrat, mit Ethanol als ISTD vermessen. Aus diesem Grund mussten für Propanol ebenfalls Kalibriergeraden sowohl mit Butanol als auch mit Ethanol als ISTD erstellt werden. Die Kalibriergeraden sind in Abbildung 4.2 sowie in Abbildung 4.3 dargestellt:



Abbildung 4.2: Kalibriergerade von Propanol mit 1-Butanol als internem Standard



Abbildung 4.3: Kalibriergerade von Propanol mit Ethanol als internem Standard

Auch bei diesen Kalibriergeraden wurden sehr gute Linearitäten erreicht. Bei der Kalibriergerade von Propanol mit Ethanol als ISTD fällt das Bestimmtheitsmaß etwas geringer aus als bei der Kalibrierung mit Butanol als ISTD. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass es hier bei der Vermessung mit der GC zu Autosampler-Problemen kam, wodurch es aufgrund der Flüchtigkeit der Alkohole zu einer teilweisen Verdunstung der Messlösung gekommen sein kann. Bei den Säuren erfolgte die Auswahl der ISTD unter Berücksichtigung der Reaktionssysteme analog. Die verwendeten ISTD sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die übrigen Kalibriergeraden sind im Anhang in Kapitel 7.2 aufgeführt.

## 4.2 Quellgrad in reinen Lösungsmitteln

Bei der Analyse des Quellgrades in reinem Lösungsmittel erfolgt zuerst die Betrachtung der Carbonsäuren bzw. der Alkohole, gefolgt von der Betrachtung des Einflusses der Kettenlänge des jeweiligen Restes auf den Quellgrad der Ester. Zusätzlich erfolgt ein Vergleich der Quellgrade mit den Permittivitäten der Reinstoffe.

#### 4.2.1 Einfluss der Säurekettenlänge auf das Quellgleichgewicht

Zunächst werden die Carbonsäuren betrachtet und der Einfluss der Kettenlänge der Säure sowie der Einfluss der Kettenlänge des Säurerests auf das Quellverhalten der Ester. Die Carbonsäuren besitzen eine hydrophile funktionelle Gruppe. Diese bildet mit den hydrophilen Amidgruppen des Gels Wasserstoffbrückenbindungen aus und ermöglicht so den Quellvorgang. Die hydrophoben Kohlenstoffketten der Carbonsäuren können in Form von Van-der-Waals-Kräften mit den hydrophoben Isopropylresten und Alkylketten des Polymers wechselwirken.

Bei den Carbonsäuren wird ein hohes Quellvermögen aufgrund der Polarität und den hydrophilen Eigenschaften der Säuregruppe sowie eine Abnahme des Quellgrades mit steigender Kettenlänge erwartet aufgrund der abnehmenden Polarität. Der Verlauf des Quellgrades über die Länge des Alkylrests der Säure ist im Folgenden dargestellt:



Abbildung 4.4: Darstellung der Quellgrade der Säuren in Abhängigkeit von der Kettenlänge

Es wird bestätigt, dass die Carbonsäuren hohe Quellgrade aufweisen, welche im Bereich von 15 bis 22 g/g liegen. Dabei besitzt Buttersäure den höchsten Quellgrad und Propionsäure den kleinsten. Da Essigsäure und Propionsäure einen relativ großen Fehler im Vergleich zu Buttersäure besitzen, lässt sich hier ein leicht aufsteigender Trend mit zunehmender Säurekettenlänge erkennen. Dies widerspricht den Erwartungen, dass der Quellgrad mit zunehmender Kettenlänge sinkt. Der Grund hierfür kann sein, dass zusätzlich zu den hydrophilen Wechselwirkungen zwischen der Säuregruppe und der Amidgruppe des Polymers mit steigender Säurekettenlänge vermehrt auch die Größe der Moleküle zum Quellen beiträgt.

Im Vergleich dazu ist bei der Untersuchung des Quellgrades der Ester ein geringes Quellvermögen sowie eine Verringerung des Quellgrades mit zunehmender Kettenlänge des Säurerests zu erwarten aufgrund der zunehmenden Hydrophobizität und der geringen und abnehmenden Polarität der Stoffgruppe. Dazu ist in Abbildung 4.5 der Verlauf der Quellgrade der Ester in Abhängigkeit von der Kettenlänge des Säurerests aufgetragen:



Abbildung 4.5: Darstellung der Quellgrade der Ester in Abhängigkeit der Kettenlänge des Säurerests

Die Ester zeigen geringe Quellgrade im Bereich von 2 bis 6 g/g sowie eine Abnahme des Quellgrades mit zunehmender Kettenlänge des Säurerests. Die Hypothese eines abnehmenden Quellgrades mit steigender Alkylkettenläge kann mit diesen Daten bestätigt werden. In Abbildung 4.5 ist zu erkennen, dass die Methyl-, Ethyl- und Propylester einen näherungsweisen quadratischen Zusammenhang aufweisen, während die Butylester einen linearen Zusammenhang aufweisen. Die Funktionsgleichungen dieser Zusammenhänge sind in Kapitel 7.3 aufgeführt. Zudem wird ersichtlich, dass die Quellgrade bei gleicher Säuregruppe mit wachsender Alkoholkettenlänge abnehmen. Die Abnahme des Quellgrades mit steigender Hydrophobizität des Lösungsmittels kann somit eindeutig nachvollzogen werden. Zusätzlich wird deutlich, dass mit zunehmender Kettenlänge des Alkohols der Einfluss der Säurekettenlänge auf den Quellgrad sinkt. Bei den Butylestern ist fast kein Unterschied mehr erkennbar. Der Grund hierfür kann sein, dass die Hydrophobizität durch den langen Alkoholrest bereits sehr groß ist, sodass der Säurerest keinen nennenswerten Unterschied mehr erzielen kann.

Von diesem Verlauf weicht lediglich Butylbutyrat ab, welches einen geringfügig größeren Quellgrad als Propylbutyrat zeigt. Da der Unterschied relativ klein ist, könnte es sich um einen Messfehler handeln. Es ist jedoch anzumerken, dass die Gele beim Lösungsmittelaustausch von Ethanol auf Propylbutyrat bzw. Butylbutyrat eine Blasenbildung zeigten. Diese ist auf einen unvollständigen Lösungsmittelaustausch zurückzuführen und wurde bereits in Kapitel 2.5 näher beschrieben [11], [33]. Ein Grund dafür, dass dieses Verhalten nur bei den langkettigen Estern Propyl- und Butylbutyrat auftritt, könnte darin bestehen, dass diese aufgrund ihrer Molekülgröße den Alkohol in der Gelmatrix nur langsam verdrängen können. Um dies zu vermeiden wurde ein zwischengeschalteter Austausch mit Butanol durchgeführt, da dieses unpolarer ist als Ethanol. Die Blasenbildung konnte dadurch vermieden werden, jedoch zeigten die Gele eine ungleichmäßige und aufgewölbte Oberfläche, wodurch sich zwei- bis dreifach so große Quellgrade ergaben. Daher wurde der Zwischenaustausch über Butanol nicht für spätere Versuche übernommen. In Abbildung 4.6 sind die Gele nach den beiden Varianten des Lösungsmittelaustausches dargestellt:



Abbildung 4.6: Gele nach Lösungsmittelaustausch mit A) Blasenbildung bei ButProp über EtOH, B) unregelmäßiger Oberfläche bei ButBut über ButOH

Anschließend an die Betrachtung des Einflusses der Kettenlänge des Säurerests wird im Folgenden der Einfluss der Alkoholkettenlänge auf das Quellverhalten untersucht.

#### 4.2.2 Einfluss der Alkoholkettenlänge auf das Quellgleichgewicht

Nun erfolgt die Betrachtung der Alkohole und des Einflusses der Kettenlänge der Alkohole, sowie die Untersuchung des Einflusses der Kettenlänge des Alkoholrests auf das Quellverhalten der Ester. Die Alkohole besitzen ebenso wie die Carbonsäuren eine hydrophile funktionelle Gruppe, welche mit den hydrophilen Amidgruppen des Gels Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet und so zum Quellen des Gels führt. Die hydrophoben Kohlenstoffketten der Alkohole können ebenfalls in Form von Van-der-Waals-Kräften mit den Polymerketten wechselwirken.

Bei den Alkoholen wird durch die hydrophilen Eigenschaften der Alkoholgruppe ebenfalls ein hohes Quellvermögen erwartet, aufgrund der etwas niedrigeren Polarität jedoch geringer als bei den Carbonsäuren.

In Abbildung 4.7 ist der Verlauf der Quellgrade der Alkohole in Abhängigkeit von der Kettenlänge aufgetragen:



Abbildung 4.7: Darstellung der Quellgrade der Alkohole in Anhängigkeit von der Kettenlänge

Es ist hierbei eine nahezu lineare Zunahme des Quellgrades mit steigender Kettenlänge zu sehen, welche sich durch die mit steigender Länge der Alkylkette des Alkohols zunehmenden Molekülgröße erklären lässt. Die Funktionsgleichung dieses linearen Zusammenhangs ist in Kapitel 7.3 aufgeführt. Die Quellgrade liegen in einem Bereich von 13 bis 17 g/g und somit unterhalb denen der Carbonsäuren, was die Erwartungen bestätigt, dass die hydrophilen Wechselwirkungen der Alkohole mit den Amidgruppen des Polymers geringer sind als die Wechselwirkungen der Carbonsäuren.

Auch die Veränderung der Kettenlänge des Alkoholrestes zeigt einen geringeren Einfluss auf den Quellgrad in den zugehörigen Estern als eine Veränderung der Kettenlänge des Säurerestes, wie in Abbildung 4.8 zu erkennen ist:



Abbildung 4.8: Darstellung der Quellgrade der Ester in Abhängigkeit der Kettenlänge des Alkoholrests

Erwartet wurde bei den Estern ein abnehmender Quellgrad mit zunehmender Kettenlänge des Alkoholrestes, aufgrund der zunehmenden Hydrophobizität, entsprechend dem bereits untersuchten Einfluss der Länge des Carbonsäurerests. Diese Hypothese wird, wie in Abbildung 4.8 deutlich wird, durch die experimentellen Daten bestätigt. Bei den Acetaten ist ein nahezu linearer Zusammenhang erkennbar, während die Propionate und Butyrate einen näherungsweisen quadratischen Zusammenhang aufweisen. Die Funktionsgleichungen dazu sind ebenfalls in Kapitel 7.3 aufgeführt. Zudem ist bei gleicher Alkoholkettenlänge eine Abnahme des Quellgrades mit zunehmender Säurekettenlänge zu sehen aufgrund der zunehmenden hydrophoben Wechselwirkungen zwischen der Alkylkette des Säurerests und der Isopropylgruppe und den Alkylketten des Polymers. Mit zunehmender Kettenlänge der Säure sinkt dabei der Einfluss der Alkoholkettenlänge auf den Quellgrad. Bei den Butyraten ist fast kein Unterschied mehr erkennbar aufgrund der starken Hydrophobizität durch den langen Säurerest.

Zusammengefasst lässt sich bei den Reinstoffen in jedem einzelnen Punkt der Einfluss der Hydrophobizität auf das Quellverhalten der Gele aufzeigen. Ebenso ist der Einfluss der polaren Gruppe auf das Quellverhalten deutlich erkennbar. Darüber hinaus zeigt sich, dass die Säure einen etwas größeren Einfluss hat, was an der stärkeren Polarität oder auch der Molekülgröße liegen kann. Dies deckt sich auch mit den bisher durchgeführten Arbeiten im Institut [41], [43]. Weiterhin ist bei den Säuren und Alkoholen ein Einfluss der Molekülgröße zu erkennen, welcher bei steigender Kettenlänge einen Anstieg des Quellgrades bewirkt. Zur Untersuchung des Einflusses der Polarität auf die Reinstoffe, werden im folgenden Kapitel die Zusammenhänge mit der Permittivität untersucht.

### 4.2.3 Einfluss der Permittivität auf das Quellgleichgewicht

Zunächst werden die Permittivitäten der Säuren betrachtet, gefolgt von den Alkoholen und schließlich den Estern. Obwohl die Permittivitäten bislang noch nicht in Relation mit dem Quellgrad betrachtet wurden, ist dies jedoch wichtig für die Quantifizierung des Einflusses der Polarität auf das Quellverhalten.

Die Säuren weisen eine abnehmende Permittivität mit steigender Kettenlänge und damit Molekülgröße auf:

Stoff	ε [-]	Quellgrad [g/g]
AcAc	6,20	18,65 ± 2,48
PAc	3,44	$15,89 \pm 2,49$
BAc	2,98	$21,50 \pm 1,05$

Tabelle 4.2: Quellgrade der Säuren in Abhängigkeit der Permittivität [45]

Unter Berücksichtigung der großen Fehler von Essigsäure und Propionsäure lässt sich ein zunehmender Quellgrad mit abnehmender Permittivität erkennen, jedoch wären zu einer Verifizierung dieser Aussage noch weitere Untersuchungen notwendig. Dies stützt die Ergebnisse aus der Betrachtung des Quellgrades in Abhängigkeit der Kettenlänge, welche trotz der abnehmenden Polarität einen zunehmenden Quellgrad mit steigender Säurekettenlänge und der dadurch steigenden Molekülgröße ergaben. In Abbildung 4.9 sind die Quellgrade der Säure in Abhängigkeit der Permittivität im Vergleich zu den Alkoholen dargestellt:



Abbildung 4.9: Darstellung der Quellgrade der Säuren und Alkohole in Abhängigkeit der Permittivität [45]

Bei den Alkoholen ist das gleiche Schema erkennbar. Mit abnehmender Permittivität und damit Polarität steigt der Quellgrad aufgrund der mit der Alkoholkettenlänge zunehmenden Molekülgröße. Weiterhin wird deutlich, dass die Säuren geringere Permittivitäten besitzen als die Alkohole. Grund dafür kann die Dimerbildung von Carbonsäuren sein, wodurch sie gegenüber anderen durch Wasserstoffbrücken assoziierenden Stoffen stabilisiert sind [46].

Im Folgenden sind die Quellgrade der Ester in Abhängigkeit der Permittivität und der Kettenlänge des Säurerests aufgetragen:



Abbildung 4.10: Darstellung der Quellgrade der Ester in Abhängigkeit der Permittivität [45] und der Kettenlänge des Säurerests

Es wird ersichtlich, dass die Quellgrade bei gleichem Alkoholrest mit abnehmender Permittivität und mit steigender Kettenlänge des Säurerests sinken. Dies bestätigt die Hypothese, dass der Quellgrad mit abnehmender Polarität des Esters ebenfalls abnimmt.

Auch bei der Betrachtung der Quellgrade der Ester in Abhängigkeit der Permittivität und der Kettenlänge des Alkoholrests bestätigt sich der Einfluss der Polarität:



Abbildung 4.11: Darstellung der Quellgrade der Ester in Abhängigkeit der Permittivität [45] und der Kettenlänge des Alkoholrests

Auch hier wird eine Abnahme des Quellgrades bei gleichem Säurerest mit abnehmender Permittivität und zunehmender Kettenlänge des Alkoholrests deutlich.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich bei den Säuren und Alkoholen eine gegensätzliche Abhängigkeit des Quellgrades von der Permittivität ergab, ebenso wie bei der Abhängigkeit von der Kettenlänge. Außerdem zeigte sich bei den Estern ein abnehmender Quellgrad mit zunehmender Hydrophobizität aufgrund der Molekülgröße und abnehmenden Permittivität.

Anschließend an die Betrachtung des Quellgrades der Reinstoffe erfolgt nun die Betrachtung der Quellgrade innerhalb der Veresterungssysteme bei verschiedenen Umsätzen.

## 4.3 Quellgrad in Reaktionssystemen

Auch in diesem Kapitel wird zunächst der Einfluss der Kettenlänge des Säurerests auf das Reaktionssystem und anschließend der Einfluss der Kettenlänge des Alkoholrests auf das Reaktionssystem untersucht. Bei dem Quellverhalten der Reaktionssysteme in Abhängigkeit vom Reaktionsfortschritt wird eine Abnahme des Quellvermögens mit fortschreitendem Umsatz erwartet, da der hydrophobe Anteil des Lösungsmittels durch den Ester im Verlauf der Reaktion zunimmt. Außerdem wird eine Abnahme des Quellgrades mit zunehmender Kettenlänge des Säurerests und mit zunehmender Kettenlänge des Alkoholrests erwartet.

**4.3.1 Einfluss der Kettenlänge des Säurerests auf das Quellgleichgewicht** In Abbildung 4.12 ist zunächst die Abhängigkeit des Quellgrades der Methylester von der Kettenlänge des Säurerests und vom Reaktionsfortschritt dargestellt:



Abbildung 4.12: Darstellung der Abhängigkeit des Quellgrades der Methylester von der Kettenlänge des Säurerests und vom Reaktionsfortschritt

Bei Methylacetat und Methylpropionat ist zunächst ein leichtes Absinken des Quellgrades bei 25 % Umsatz zu erkennen. Dies lässt sich durch den geringen Esteranteil erklären, welcher aufgrund seiner Hydrophobizität zunächst zu einer

Abnahme des Quellgrades führt. Anschließend steigt der Quellgrad mit zunehmendem Reaktionsfortschritt leicht an, bis er bei vollständigem Umsatz aufgrund der Unpolarität des Esters deutlich absinkt. Bei Methylbutyrat ist unter Berücksichtigung des Fehlers bei 50 % Umsatz ein relativ konstant verlaufender Quellgrad bis zu einem Reaktionsfortschritt von 75 % zu erkennen. Danach nimmt der Quellgrad auch hier ab. Der zwischenzeitliche Anstieg des Quellgrades bei Methylacetat und Methylpropionat lässt sich dadurch erklären, dass durch den zunehmenden Anteil des Esters dieser aufgrund seiner polaren funktionellen Gruppe mit den hydrophilen Gruppen des Lösungsmittels innerhalb des Gels und der Polymerketten wechselwirken kann. Methylbutyrat hingegen besitzt aufgrund des langen Säurerests eine geringere Polarität, wodurch der Quellgrad hier nicht zunimmt. Ein weiterer Erklärungsansatz besteht in der Betrachtung der Quellkinetik. Die kurzkettigen Ester können aufgrund ihrer geringeren Molekülgröße schneller aus der Polymermatrix hinausdiffundieren als das langkettige Methylbutyrat, wodurch der Quellgrad steigt. Jedoch müsste, um dies eindeutig nachvollziehen zu können, zusätzlich zu dem thermodynamischen Gleichgewicht die Quellkinetik betrachtet werden.

Der Quellgradverlauf deutet weiterhin darauf hin, dass die Ester bis zu einem hohen Reaktionsfortschritt wenig Einfluss auf den Quellgrad haben und weitestgehend aus der Gelmatrix verdrängt werden. Erst bei vollständigem Umsatz zeigt sich ein starker Einfluss. Bis zu diesem Punkt reichert sich das Gel mit den polaren Lösungsmitteln an. Da der Lösungsmittelaustausch ausgehend vom Ester erfolgte, zeigt dieser Verlauf ebenfalls, dass der Ester weitestgehend aus der Polymermatrix verdrängt wurde, während die Edukte in die Polymermatrix aufgenommen wurden.

In Abbildung 4.13 ist die Abhängigkeit des Quellgrades der Ethylester von der Kettenlänge des Säurerests und vom Reaktionsfortschritt dargestellt:



Abbildung 4.13: Darstellung der Abhängigkeit des Quellgrades der Ethylester von der Kettenlänge des Säurerests und vom Reaktionsfortschritt

Bei vollständigem Umsatz liegt bei allen Ethylestern ebenso wie bei den Methylestern aufgrund der Hydrophobizität der Ester ein deutlich verringertes Quellvermögen vor als während des Reaktionsverlaufs. Außerdem wird ersichtlich, dass die Quellgrade von Ethylacetat und Ethylpropionat während des Reaktionsverlaufs deutlich zunehmen, im Gegensatz zu den Quellgraden von Ethylbutyrat. Dies könnte auf eine bessere Interaktion mit dem Gel durch die höhere Polarität von Ethylacetat und Ethylpropionat im Vergleich zu Ethylbutyrat und einer damit größeren Lösungsmittelmenge in der Polymermatrix zurückzuführen sein. Bei Ethylbutyrat ist der Säurerest so groß, dass die hydrophoben Wechselwirkungen überwiegen. Weiterhin kann entsprechend der Methylester auch hier angeführt werden, dass das langkettige Ethylbutyrat aufgrund seiner Molekülgröße langsamer aus der Gelmatrix hinausdiffundieren kann. So verbleibt mehr Ester im Gel als bei den kurzkettigen Estern, woraus der geringere Quellgrad resultiert. Im Vergleich zu Abbildung 4.12 ist außerdem erkennbar, dass die Ethylester höhere Quellgrade bei zunehmendem Umsatz aufweisen als die Methylester. Dies kann auf den höheren Quellgrad von Ethanol im Vergleich zu Methanol zurückzuführen sein.

In Abbildung 4.14 ist die Abhängigkeit des Quellgrades der Propylester von der Kettenlänge des Säurerests und vom Reaktionsfortschritt dargestellt:



Abbildung 4.14: Darstellung der Abhängigkeit des Quellgrades der Propylester von der Kettenlänge des Säurerests und vom Reaktionsfortschritt

Bei Propylbutyrat ist ein Anstieg im Quellgrad während des Reaktionsverlaufs zu sehen. Ein Grund hierfür kann die Molekülgröße des langkettigen Esters sein, welche kurzzeitig zum Quellen beiträgt bis die Hydrophobizität des Esters überwiegt, sodass es bei 75 % Umsatz wieder zu einer Abnahme des Quellgrades kommt. Bei vollständigem Umsatz, wenn reiner Ester und somit ein sehr unpolares Lösemittel vorliegt, ist bei allen Propylestern, genau wie bereits in den vorherigen Diagrammen, ein starker Abfall des Quellgrads zu erkennen.

Außerdem wird deutlich, dass insgesamt deutlich geringere Unterschiede in den Quellgraden in Abhängigkeit vom Reaktionsfortschritt bis zu einem Umsatz von 75 % vorliegen, als noch bei den Methyl- und Ethylestern. Propylacetat und Propylpropionat besitzen sogar einen nahezu konstanten Quellgrad bis zu einem Umsatz von 75 %. Dies weist darauf hin, dass mit zunehmender Alkoholkettenlänge der Einfluss des Reaktionsfortschritts auf den Quellgrad geringer wird. Weiterhin ist zu sehen, dass es kaum Unterschiede der Quellgrade in Abhängigkeit der Kettenlänge des Säurerests gibt, was auf einen verringerten Einfluss der Säurekettenlänge bei zunehmender Alkoholkettenlänge hindeutet. Lediglich Propylacetat zeigt bei 0 % Umsatz ein abweichendes Verhalten. Hier handelt es sich vermutlich um einen Ausreißer. Grund dafür könnte ein fehlerhafter oder nicht vollständiger Lösemittelaustausch sein.

An dieser Stelle ist hervorzuheben, dass insbesondere Propylpropionat einen sehr stabilen Quellgradverlauf aufweist, da dieses eine mittlere Hydrophobizität besitzt. Somit liegen keine starken hydrophilen oder hydrophoben Interaktionen mit den Reinstoffen und dem Polymer vor, wodurch kein zwischenzeitlicher Anstieg im Quellgrad erfolgt. Außerdem besitzt Propylpropionat eine mittlere Molekülgröße, sodass es einerseits nicht ausreichend schnell für einen Anstieg heraustransportiert wird, wie beispielsweise Ethylacetat, und andererseits auch nicht so langsam rausdiffundiert, dass ein erhöhten Anteil Ester im Gel entstehen könnte.

In Abbildung 4.15 ist die Abhängigkeit des Quellgrades der Butylester von der Kettenlänge des Säurerests und vom Reaktionsfortschritt dargestellt:



Abbildung 4.15: Darstellung der Abhängigkeit des Quellgrades der Butylester von der Kettenlänge des Säurerests und vom Reaktionsfortschritt

Hier ist zu sehen, das der Quellgrad von Butylacetat bei 0 % Umsatz deutlich kleiner ist, als die hohen Quellgrade der Reinstoffe vermuten lassen. Dies könnte ein Hinweis auf eine auftretende Cononsolvency im binären Säure/Alkohol-Gemisch sein. Bei AcAc/ButOH-Gemischen wurde eine mögliche Cononsolvency bereits in vorhergehenden Untersuchungen im Institut erkannt [41]–[43]. Da der Quellgrad bei einem Reaktionsfortschritt von 25 % steigt, scheint der Einfluss der Cononsolvency durch den Ester verringert zu werden. Bei bereits erfolgten Untersuchungen im Institut wurde bei der Betrachtung von einem AcAc/ButOH-Gemisch im Lösungsmittel Hexan in Abhängigkeit von der Hexankonzentration eine Mischungslücke erkannt [42]. Da es sich bei Hexan ebenso wie bei Butylacetat um ein hydrophobes Lösungsmittel handelt, untermauert dies die Uberlegung, dass die Zugabe eines hydrophoben Lösungsmittels bei bestimmten Konzentrationen den Einfluss der Cononsolvency verringern kann.

Außerdem ist ebenso wie bei den Propylestern auch hier erkennbar, dass Butylacetat und Butylpropionat lediglich eine geringe Änderung des Quellgrades bis zu einem Umsatz von 75 % zeigen, was den geringen Einfluss des Säurerests bei langen Alkoholresten bestätigt. Zudem zeigt Butylbutyrat, ebenso wie Propylbutyrat zuvor, einen leichten Anstieg des Quellgrades während des Reaktionsverlaufs. Dies stützt die Überlegung, dass die zunehmende Molekülgröße des Esters das Quellverhalten positiv beeinflusst, bis die Hydrophobizität des Esters überwiegt und zu einem Absinken des Quellgrades führt.

Jedoch treten insgesamt keine besonders großen Unterschiede im Quellgradverlauf bis zu einem Umsatz von 75 % auf. Dies bestätigt die Annahme des abnehmenden Einflusses des Reaktionsfortschrittes mit zunehmender Alkoholkettenlänge aufgrund der zunehmenden Hydrophobizität. Die Unterschiede der Quellgrade in Abhängigkeit der Säurekettenlänge sind hier ebenfalls gering, wodurch auch die Annahme des abnehmenden Einflusses der Säurekettenlänge mit steigender Alkoholkettenlänge bestätigt wird.

## 4.3.1 Einfluss der Kettenlänge des Alkoholrests auf das Quellgleichgewicht

In Abbildung 4.16 ist die Abhängigkeit des Quellgrades der Acetate von der Kettenlänge des Alkoholrests und vom Reaktionsfortschritt dargestellt:



Abbildung 4.16: Darstellung der Abhängigkeit des Quellgrades der Acetate von der Kettenlänge des Alkoholrests und vom Reaktionsfortschritt

Bei Methylacetat und Ethylacetat ist während des Reaktionsverlaufs ein Anstieg des Quellgrads erkennbar. Dieser ist auf die höhere Polarität der kurzkettigen Ester im Vergleich zu den langkettigen Estern zurückzuführen und den damit einhergehenden stärkeren hydrophilen Interaktionen zwischen der Gelphase und dem Ester. Außerdem kann auch hier der Einfluss der Kinetik angeführt werden, da die kurzkettigen Acetate aufgrund ihrer geringeren Molekülgröße schneller aus der Polymermatrix hinausdiffundieren können als die langkettigen Ester Propyl- und Butylacetat. Bei Ethylacetat fällt dieser Anstieg etwas stärker aus als bei Methylacetat, was sich mit der Betrachtung der Reinstoffe deckt, welche bei Ethanol einen höheren Quellgrad als bei Methanol ergab. Bei vollständigem Umsatz ist genauso wie im vorigen Kapitel eine starke Abnahme des Quellgrads zu sehen, bedingt durch die hydrophoben Eigenschaften des Esters. Weiterhin ist im Fall von Butylacetat die bereits erwähnte Cononsolvency zu vermuten, welche durch den Einfluss des Esters verringert zu werden scheint. Das Absinken des Quellgrades bei 50 % Umsatz lässt sich durch den zunehmenden Anteil an hydrophoben Ester erklären.

In Abbildung 4.17 ist die Abhängigkeit des Quellgrades der Propionate von der Kettenlänge des Alkoholrests und vom Reaktionsfortschritt dargestellt:



Abbildung 4.17: Darstellung der Abhängigkeit des Quellgrades der Propionate von der Kettenlänge des Alkoholrests und vom Reaktionsfortschritt

Ebenso wie bei den Acetaten ist auch hier erkennbar, dass die Propionate mit einem kürzeren Alkoholrest einen Anstieg des Quellgrads im Reaktionsverlauf aufweisen, im Gegensatz zu den Propionate mit einem längeren Alkoholrest. Dies bestätigt das erhöhte Quellvermögen durch stärkere Interaktionen mit den polareren Estern bzw. durch die schnellere Diffusion der kurzkettigen Ester aus dem Gel. Auch hier ist aufgrund des höheren Quellgrades von Ethanol bei Ethylpropionat ein größerer Anstieg des Quellgrades zu sehen als bei Methylpropionat. Zu erkennen sind bei den Propionaten ebenfalls die stark verringerten Quellgrade bei einem vollständigen Umsatz.

In Abbildung 4.18 ist die Abhängigkeit des Quellgrades der Butyrate von der Kettenlänge des Alkoholrests und vom Reaktionsfortschritt dargestellt:


Abbildung 4.18: Darstellung der Abhängigkeit des Quellgrades der Butyrate von der Kettenlänge des Alkoholrests und vom Reaktionsfortschritt

Im Gegensatz zu den Acetaten und Propionaten wird bei allen Butyraten ein Anstieg des Quellgrades in der Mitte des Reaktionsverlaufs deutlich, welcher auf hydrophile Interaktionen zwischen Ester und Säure hinweisen kann. Jedoch sind hier die bereits beschriebenen Schwierigkeiten beim Lösungsmittelaustausch von Propylbutyrat und Butylbutyrat zu berücksichtigen. Auch der Lösungsmittelaustausch von Ethylbutyrat war problematisch, da teilweise ein weißer Kern innerhalb der Gelmatrix zu erkennen war, welcher auf eine unvollständige Diffusion des Lösungsmittels in das Gel hindeutet. Hierzu passen auch die größeren Fehler in den Quellgraden.

Weiterhin wird im Vergleich zu den Acetaten und Propionaten ersichtlich, dass die Quellgrade der Butyrate in Abhängigkeit von der Größe des Alkoholrests bei Umsätzen von 50 % und 75 % weniger stark voneinander abweichen. Das spricht dafür, dass bei steigender Kettenlänge der Säure der Einfluss der Alkoholkettenlänge abnimmt. Diese Beobachtung wurde bereits andersherum bei der Untersuchung des Einflusses der Kettenlänge des Alkoholrests gezeigt.

Insgesamt ist zu erkennen, dass die Quellgrade bei gleicher Säuregruppe in Abhängigkeit der Kettenlänge des Alkoholrests stärkere Unterschiede aufweisen als die Quellgrade bei gleicher Alkoholgruppe und in Abhängigkeit der Kettenlänge des Säurerests. Dies lässt vermuten, dass der Alkoholrest einen größeren Einfluss besitzt als der Säurerest, was sich durch die höheren Permittivitäten der Alkohole im Vergleich zu den Säuren, sowie der Dimerbildung von Säuren und der daraus resultierenden geringeren Interaktion mit anderen Stoffen erklären lässt. Des Weiteren weisen alle Systeme hohe Quellgrade bis zu einem hohen Umsatz auf, gefolgt von einem abrupten Abfall des Quellgrades bei vollständigem Umsatz aufgrund der Hydrophobizität des sich ergebenden Esters. Dies wird durch vorherige institutsinterne Untersuchungen gestützt, welche die Einstellung eines nahezu konstanter Quellgrades in den binären Lösungsmittelgemischen AcAc/ButAc und ButOH/ButAc zeigten, welcher erst bei hohen Butylacetatanteilen absinkt [43]. Außerdem ist bei den kurzkettigen (Methyl- und Ethyl-) Estern ein Anstieg des Quellgrades im Bereich von 50 % und 75 % Umsatz zu sehen. Dieser ist zum einen auf die größere Polarität der kurzkettigen Ester im Vergleich zu den langkettigen Estern zurückzuführen, wodurch Interaktionen mit den polaren Lösungsmitteln innerhalb der Gelphase möglich sind. Zum anderen kann aufgrund der kleineren Molekülgröße eine schnellere Diffusion des Esters aus der Gelmatrix erfolgen. Zudem ist in allen Systemen auffällig, dass bei einem theoretischen Umsatz von 0 % kein reines binäres Gemisch aus Alkohol und Säure im analysierten Lösungsmittelgemisch erzielt werden konnte. Dies ist durch die Hygroskopie von Alkoholen erklärbar. Der Alkohol absorbiert Wasser, welches Protonen bereitstellt, wodurch die Veresterungsreaktion im eigentlich binären Säure/Alkohol-Gemisch katalysiert wird. Hinweise auf eine eventuelle Cononsolvency konnten bei Butylacetat aufgrund der hohen Quellgrade der Reinstoffe und des im Vergleich dazu geringeren Quellgrades im binären Gemisch sowie dem Anstieg des Quellgrades bei 25 % Umsatz erkannt werden.

#### 4.4 Quellkinetik

## 4.4.1 Entwicklung eines Versuchsaufbaus zur Bestimmung des volumetrischen Quellgrades

Um Rückschlüsse auf das Quellverhalten von Gelen in verschiedenen Lösungsmitteln in Bezug auf die Kinetik erhalten zu können, wird im Folgenden die Entwicklung eines Versuchsaufbaus zur optischen Bestimmung der volumetrischen Veränderung des Gels im Verlauf des Quellvorgangs vorgestellt. Ziel ist es, den volumetrischen Quellgrad  $q_{vol}$  in Abhängigkeit der Zeit darstellen zu können, welcher sich durch den Bezug des Gelvolumens *V* auf das zum Zeitpunkt 0 vorhandene Gelvolumen  $V_0$ folgendermaßen berechnen lässt:

$$q_{vol} = \frac{V}{V_0} \tag{4.1}$$

Gestartet wurde mit folgendem Versuchsaufbau:



Die Schwierigkeit hierbei war, dass aufgrund der Transparenz des Gels eine optimale Beleuchtung gefunden werden musste, damit das Gel einen ausreichend großen



Kontrast zum umgebenden Lösungsmittel aufweist und möglichst wenig Reflexionen zu sehen sind. Daher wurde zusätzlich zu den LEDs der Fotobox eine Lichtquelle hinter dem Becherglas platziert, welche das Gel von unten anstrahlt und eine deutliche Kontrastverbesserung bewirkte. Bei einem ersten Test mit Ethanol auf Propanol zeigte sich, dass der Kontrast zwischen Gel und Hintergrund ausreichen könnte, jedoch aufgrund von Reflexionen die Enden des Gels überlagert wurden und so durch die Bildbearbeitung nicht eindeutig abgegrenzt werden konnten:



Abbildung 4.20: Test von Ethanol auf Propanol mit schwarzem Hintergrund

Daraufhin wurde die Hintergrundfarbe auf Grün gewechselt, welches zu einer Reduzierung der Reflexionen führte, sie jedoch nicht gänzlich verschwinden ließ:



Abbildung 4.21: Test von Ethanol auf Propanol mit grünem Hintergrund

Aufgrund der großen Schwierigkeiten bei der Aufnahme transparenter Gele wurden in zusätzlichen Versuchen die Gele bei der Synthese mithilfe von fluoreszierenden Partikeln eingefärbt. Dazu wurde Fluorescein-Natrium verwendet. Bei der Synthese von Testansätzen stellte sich heraus, dass der Einsatz von zu hohen Mengen Fluorescein-Natrium ( $\geq 0,03$  g) eine unvollständige Gelierung zur Folge hat. Bei zu geringen Mengen ( $\leq 0,003$  g) ist wiederum die Einfärbung zu schwach. Es wurde weiterhin festgestellt, dass sich die Färbung während des Waschens des Gels teilweise mit ausgewaschen wird. Eine Menge von 0,015 g Fluorescein-Natrium erwies sich als geeignet. Bei einem Test von Ethanol auf Butanol ergaben sich folgende Bilder:



Abbildung 4.22: Test von Ethanol auf Butanol mit eingefärbtem Gel

Hier konnten die Fotos sehr gut mit ImageJ ausgewertet werden. Des Weiteren wurde noch ein Reaktionssystem getestet:



Abbildung 4.23: Test von PAc/PropOH auf PropProp mit eingefärbtem Gel A) zu Beginn und B) nach 24 h

Bei dem Gel wurde zunächst ein Lösungsmittelaustausch von Ethanol auf das äquimolare Gemisch der Reaktionsedukte Propionsäure und Propanol durchgeführt. Dabei wurde ein Teil der Einfärbung ausgewaschen, insbesondere in den Gelrändern, sodass kein guter Kontrast mehr zu erkennen war, was in Abbildung 4.23 A) zu sehen ist. Wie außerdem in Abbildung 4.23 zu erkennen ist, diffundierte während des anschließenden Schrumpfprozesses im Reaktionsprodukt Propylpropionat auch das restliche Fluorescein-Natrium aus dem Gel heraus. Jedoch wird gleichzeitig im Verlauf des Schrumpfens der Polymermatrix das Licht durch das Gel besser reflektiert, wodurch der Kontrast dennoch weiter zunimmt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Betrachtung von transparenten Gelen aufgrund eines mangelnden Kontrastes zwischen Gel und Lösungsmittel mit dem entwickelten Versuchsaufbau nicht realisierbar ist. Daher ist eine Einfärbung der Gele notwendig, jedoch muss die Auswaschbarkeit weiter geprüft werden.

## 5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden im ersten Schritt die Quellgrade der Reinstoffe, darunter Carbonsäuren, Alkohole und Ester, in Abhängigkeit der Kettenlänge und der funktionellen Gruppen untersucht. Im zweiten Schritt wurde der Einfluss des Reaktionsfortschrittes sowie der Kettenlänge der Edukte auf das Quellverhalten in verschiedenen Veresterungsreaktionen betrachtet.

Bei den Reinstoffen zeigte sich bei den Säuren und Alkoholen ein zunehmender Quellgrad mit steigender Kettenlänge. Dies lässt sich mit der steigenden Molekülgröße mit zunehmender Kettenlänge begründen, während die hydrophilen Interaktionen (Wasserstoffbrücken) sich aufgrund der gleichbleibenden funktionellen Gruppe nicht verändern. Jedoch ist der Trend bei den Säuren, wo zwar ein leichter, jedoch nicht signifikanter Anstieg des Quellgrades erkennbar war, nicht so eindeutig wie bei den Alkoholen. Zudem wurde erkannt, dass die Säuren aufgrund der höheren Polarität der Säuregruppe im Vergleich zur Alkoholgruppe höhere Quellgrade als die Alkohole besitzen. Bei den Estern wurde gezeigt, dass der Quellgrad mit zunehmender Größe des Säurerests bzw. Alkoholrests aufgrund der steigenden Hydrophobizität und der abnehmenden Polarität der Estergruppe sinkt. Hier konnte auch eine direkte Korrelation mit den Permittivitäten gezeigt werden, wodurch die Hypothese gestützt wird, dass der Quellgrad innerhalb der einzelnen funktionellen Gruppen mit der Polarität zusammenhängt. Weiterhin wurde erkannt, dass der Säurerest aufgrund der stärkeren Polarität der Säuren einen größeren Einfluss besitzt als der Alkoholrest.

Bei den Reaktionssystemen zeigten sich hohe Quellgrade bis zu einem hohen Umsatz, was dafürspricht, dass der Ester von den polaren Lösungsmitteln weitgehend aus der Polymermatrix verdrängt wird. Hier wird auch der Einfluss der Molekülgröße deutlich. Die kurzkettigen Ester können leichter aus dem Gel hinausdiffundieren als die langkettigen Ester, was sich in höheren Quellgraden während des Reaktionsverlaufs bemerkbar macht. Alle Reaktionssysteme zeigen einen starken Abfall des Quellgrades bei vollständigem Umsatz, welcher sich auf die starke Hydrophobizität des entstehenden Esters zurückführen lässt.

Weiterhin wurde erkannt, dass mit zunehmender Kettenlänge des Alkoholrests der Einfluss des Säurerests abnimmt und sich geringere Quellgradunterschiede ergaben. Dieser Trend lässt sich auch für eine zunehmende Kettenlänge des Säurerests erkennen. Dabei fiel zudem auf, dass der Alkoholrest insgesamt einen größeren Einfluss besitzt als der Säurerest, was sich durch die höheren Permittivitäten der Alkohole im Vergleich zu den Säuren begründen lässt, sowie der Dimerbildung der Säuren.

Eine mögliche Cononsolvency wurde im Butylacetat-System entdeckt. Hier zeigte sich ein Anstieg des Quellgrades bei 25 % Umsatz, welcher darauf hindeuteten kann, dass im binären Essigsäure/Butanol-Gemisch eine Cononsolvency vorliegt, deren Effekte durch die Zugabe des Esters vermindert werden. Dies muss jedoch durch weitere Untersuchungen gestützt werden.

Abschließend lässt sich in Hinblick auf eine mögliche Anwendung zur Reaktorkontrolle sagen, dass das Propylpropionat-System am besten geeignet erscheint. Hier ergab sich aufgrund der mittleren Hydrophobizität und der mittleren Diffusionszeit ein nahezu konstant bleibender Quellgrad bis zu hohen Umsätzen. Daher wäre dieses System gut geeignet, um in einem Ventil zur Steuerung eines Reaktors genutzt zu werden, da sich das Ventil bei diesem System erst bei höheren Umsätzen öffnen würde und so eine hohe Produktreinheit ermöglicht würde.

## 6 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden experimentelle Untersuchungen des Quellverhaltens von stimuli-responsiven Gelen in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt und die Abhängigkeit des Quellverhaltens von der Kettenlänge und dem Reaktionsfortschritt betrachtet.

Die in dieser Arbeit untersuchten Systeme beschreiben Methyl- bis Butylgruppen. Es wäre daher sinnvoll, die Betrachtung der homologen Reihe fortzuführen, um beispielsweise herausfinden zu können, bis zu welcher Kettenlänge die Quellgrade der Alkohole und Säuren weiter zunehmen, sowie um erkennen zu können, ob der Zusammenhang mit den Permittivitäten weiter fortführbar ist.

Bei den Reaktionssystemen wäre eine intensivere Betrachtung des Reaktionsfortschrittes in Form von einer größeren Anzahl Umsatzpunkte interessant, um eine Aussage darüber treffen zu können, ab welchem Umsatz der Quellgradverlauf tatsächlich absinkt. Weiterhin sollte eine nähere Untersuchung der Cononsolvency in den Systemen erfolgen, welche in dieser Arbeit nicht eindeutig messbar war aufgrund der beginnenden Reaktion und dem damit nicht messbaren binären Gemische von Alkohol und Säure.

Bezüglich des problematischen Lösungsmittelaustausches bei den Butyraten, insbesondere bei Propyl- und Butylbutyrat, wäre ein möglicher Ansatz einen Zwischenaustausch über Methylacetat, statt Butanol, durchzuführen, da Methylacetat als ebenfalls hydrophober Ester einen geringen Quellgrad besitzt und so weniger Lösungsmittel aus dem Gel verdrängt werden muss. Außerdem funktionierte der Lösungsmittelaustausch bei Methylacetat sehr gut, vermutlich da es unter den Estern den größten Quellgrad besitzt und so dem Quellgrad von Ethanol am nächsten ist. Trotzdem erscheint aufgrund der kurzen Alkylketten eine relativ schnelle Diffusion der Lösungsmittelmoleküle in die Gelmatrix möglich.

Da das thermodynamische Gleichgewicht beim Quell- bzw. Schrumpfvorgang auch immer durch die Quellkinetik überlagert wird, ist eine nähere Untersuchung der Quellkinetik essenziell für die mögliche Einbindung der Gele in einen Reaktor. Dazu wurden in Kapitel 4.4.1 bereits entwickelte Ansätze für einen Versuchsaufbau zur Bestimmung des volumetrischen Quellgrades in Abhängigkeit der Zeit vorgestellt. Um dabei den Kontrast zwischen Gel und Lösungsmittel zu verbessern, sollte eine Möglichkeit entwickelt werden, farbige Partikel in die Polymermatrix einzubringen, welche nicht ausgewaschen werden können. Gleichzeitig sollte, ohne die visuelle Messung des Quellgrades zu beeinflussen, die Lösungsmittelkonzentration analysiert werden, beispielsweise mithilfe eines Fourier-Transformations-Infrarotspektrometers (FT-IR-Spektrometer).

Weiterhin wichtig, Einblick die tatsächliche ist einen in es Lösungsmittelzusammensetzung innerhalb der Gelmatrix zu bekommen, um herauszufinden, ob der Quellgrad aufgrund eines sinkenden Esteranteils in der Gelphase oder aufgrund weiterer Effekte steigt. Dazu ließe sich beim Trocknen des Gels die Dampfphase auffangen und mittels Gaschromatographie analysieren. Um Erkenntnisse über die Struktur der Gele und ihre Porengrößenverteilung zu erlangen, bietet sich außerdem die Analyse mithilfe der optischen Kohärenztomographie (OCT) oder der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) an.

## 7 Anhang

#### 7.1 Reaktionsgleichungen der Veresterungen



Abbildung 7.1: Reaktionsgleichung der Veresterung von Essigsäure mit Methanol



Abbildung 7.2: Reaktionsgleichung der Veresterung von Essigsäure mit Ethanol



Abbildung 7.3: Reaktionsgleichung der Veresterung von Essigsäure mit Propanol



Abbildung 7.8: Reaktionsgleichung der Veresterung von Propionsäure mit Butanol



Abbildung 7.12: Reaktionsgleichung der Veresterung von Buttersäure mit Butanol

#### 7.2 Kalibriergeraden



Abbildung 7.13: Kalibriergerade von Essigsäure mit 1-Propanol als internem Standard



Abbildung 7.14: Kalibriergerade von Essigsäure mit 1-Butanol als internem Standard



Abbildung 7.15: Kalibriergerade von Propionsäure mit 1-Propanol als internem Standard



Abbildung 7.16: Kalibriergerade von Propionsäure mit 1-Butanol als internem Standard



Abbildung 7.17: Kalibriergerade von Buttersäure mit 1-Propanol als internem Standard



Abbildung 7.18: Kalibriergerade von Buttersäure mit 1-Butanol als internem Standard



Abbildung 7.19: Kalibriergerade von Buttersäure mit Ethanol als internem Standard



Abbildung 7.20: Kalibriergerade von Methanol mit 1-Propanol als internem Standard



Abbildung 7.21: Kalibriergerade von Ethanol mit 1-Propanol als internem Standard



Abbildung 7.22: Kalibriergerade von Ethanol mit 1-Butanol als internem Standard



Abbildung 7.23: Kalibriergerade von Butanol mit 1-Propanol als internem Standard



Abbildung 7.24: Kalibriergerade von Methylacetat mit 1-Propanol als internem Standard



Abbildung 7.25: Kalibriergerade von Ethylacetat mit 1-Propanol als internem Standard



Abbildung 7.26: Kalibriergerade von Propylacetat mit 1-Butanol als internem Standard



Abbildung 7.27: Kalibriergerade von Butylacetat mit 1-Propanol als internem Standard



Abbildung 7.28: Kalibriergerade von Methylpropionat mit 1-Propanol als internem Standard



Abbildung 7.29: Kalibriergerade von Ethylpropionat mit 1-Propanol als internem Standard



Abbildung 7.30: Kalibriergerade von Propylpropionat mit 1-Butanol als internem Standard



Abbildung 7.31: Kalibriergerade von Butylpropionat mit 1-Propanol als internem Standard



Abbildung 7.32: Kalibriergerade von Methylbutyrat mit 1-Propanol als internem Standard



Abbildung 7.33: Kalibriergerade von Propylbutyrat mit Ethanol als internem Standard



Abbildung 7.34: Kalibriergerade von Butylbutyrat mit 1-Propanol als internem Standard

#### 7.3 Quellgrade und Permittivitäten der Reinstoffe

Stoff	Quellgrad [g/g]	ε [-]
AcAc	$18,65 \pm 2,48$	6,20
PAc	$15,89 \pm 2,49$	3,44
BAc	$21,50 \pm 1,05$	2,98
MeOH	$13,85 \pm 0,67$	33,0
EtOH	$14,19 \pm 0,98$	25,3
PropOH	$16,43 \pm 1,06$	20,8
ButOH	17,31 ± 1,22	17,84
MeAc	$6,00 \pm 0,11$	7,07
EtAc	$4,71 \pm 0,24$	6,0814
PropAc	$4,15 \pm 0,59$	5,62
ButAc	$1,96 \pm 0,14$	5,07
MeProp	$2,98 \pm 0,10$	6,200
EtProp	$1,98 \pm 0,15$	5,76
PropProp	$1,99 \pm 0,18$	5,249
ButProp	$1,72 \pm 0,16$	4,838
MeBut	$1,97 \pm 0,01$	5,48
EtBut	$1,60 \pm 0,04$	5,18
PropBut	$1,35 \pm 0,01$	4,3
ButBut	$1,66 \pm 0,06$	4,39

Tabelle 7.1: Quellgrade und Permittivitäten [45] der Reinstoffe

Tabelle 7.2: Funktionsgleichungen der ermittelten linearen und quadratischer
Zusammenhänge bei den Quellgraden der Reinstoffe

Stoffgruppe	Funktionsgleichung
Alkohole	y = 12,4841 + 1,1967x
Methylester	$y = 18,1155 - 8,0779x + 1,0107x^2$
Ethylester	$y = 17,2582 - 8,6296x + 1,1786x^2$
Propylester	$y = 13,0458 - 5,9771x + 0,76348x^2$
Butylester	y = 2,2014 - 0,1366x
Acetate	y = 7,3591 - 1,3419x
Propionate	$y = 4,1831 - 1,4387x + 0,2095x^2$
Butyrate	$y = 2,8156 - 1,0147x + 0,1757x^2$

## 7.4 Quellgrade der Reaktionssysteme

System	X_Alkohol [mol/mol]	X_Säure [mol/mol]	Quellgrad [g/g]
AcAc + MeOH → MeAc	$0,15 \pm 0,10$	$0,17 \pm 0,12$	$13,98 \pm 0,47$
	$0,32 \pm 0,05$	$0,37 \pm 0,08$	$12,98 \pm 0,42$
	$0,54 \pm 0,03$	$0,60 \pm 0,07$	$14,66 \pm 0,30$
	$0,77 \pm 0,02$	$0,83 \pm 0,06$	$16,14 \pm 0,57$
$AcAc + EtOH \rightarrow EtAc$	$0,10 \pm 0,07$	$0,12 \pm 0,08$	$14,70 \pm 0,38$
	$0,28 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,05$	$14,81 \pm 0,50$
	$0,51 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,07$	18,74 ± 1,55
	$0,75 \pm 0,01$	$0,85 \pm 0,07$	$17,43 \pm 0,63$
AcAc + PropOH $\rightarrow$ PropAc	$0,09 \pm 0,06$	$0,10 \pm 0,07$	20,16 ± 0,13
	$0,28 \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,05$	$12,86 \pm 0,62$
	$0,49 \pm 0,01$	$0,61 \pm 0,08$	$12,90 \pm 0,38$
	$0,75 \pm 0,01$	$0,83 \pm 0,06$	12,99 ± 0,26
AcAc + ButOH $\rightarrow$ ButAc	$0,10 \pm 0,07$	$0,13 \pm 0,09$	$14,13 \pm 0,48$
	$0,29 \pm 0,03$	$0,37 \pm 0,08$	15,30 ± 1,20
	$0,52 \pm 0,02$	$0,60 \pm 0,07$	$12,16 \pm 0,51$
	$0,77 \pm 0,01$	$0,85 \pm 0,07$	$11,78 \pm 0,21$

Tabelle 7.3: Quellgrade der Acetate in Abhängigkeit vom Reaktionsfortschritt

System	X_Alkohol [mol/mol]	X_Säure [mol/mol]	Quellgrad [g/g]
PAc + MeOH → MeProp	$0,13 \pm 0,09$	$0,15 \pm 0,11$	15,37 ± 0,71
	$0,31 \pm 0,04$	$0,33 \pm 0,06$	$14,21 \pm 0,64$
	$0,53 \pm 0,02$	$0,57 \pm 0,05$	$16,12 \pm 0,64$
	$0,78 \pm 0,02$	$0,82 \pm 0,05$	$16,49 \pm 0,33$
PAc + EtOH → EtProp	$0,05 \pm 0,03$	$0,05 \pm 0,04$	$14,79 \pm 0,18$
	$0,27 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,04$	$13,65 \pm 0,60$
	$0,51 \pm 0,01$	$0,61 \pm 0,08$	$18,20 \pm 1,08$
	$0,76 \pm 0,01$	$0,85 \pm 0,07$	17,85 ± 1,59
PAc + PropOH → PropProp	$0,06 \pm 0,04$	$0,07 \pm 0,05$	14,49 ± 1,25
	$0,27 \pm 0,02$	$0,31 \pm 0,04$	$13,54 \pm 0,35$
	$0,51 \pm 0,01$	$0,56\pm0,04$	$13,47 \pm 0,55$
	$0,76 \pm 0,01$	$0,83 \pm 0,06$	$13,38 \pm 0,48$
$PAc + ButOH \rightarrow ButProp$	$0,08 \pm 0,06$	$0,10 \pm 0,07$	$13,70 \pm 0,46$
	$0,34 \pm 0,06$	$0,38 \pm 0,09$	$12,55 \pm 0,45$
	$0,58 \pm 0,06$	$0,64 \pm 0,10$	$13,00 \pm 0,20$
	$0,81 \pm 0,04$	$0,87 \pm 0,09$	$12,07 \pm 0,29$

Tabelle 7.4: Quellgrade der Propionate in Abhängigkeit vom Reaktionsfortschritt

System	X_Alkohol [mol/mol]	X_Säure [mol/mol]	Quellgrad [g/g]
BAc + MeOH → MeBut	$0,07 \pm 0,05$	$0,08 \pm 0,06$	$13,09 \pm 0,08$
	$0,30 \pm 0,03$	$0,34 \pm 0,06$	$13,63 \pm 1,05$
	$0,52 \pm 0,02$	$0,61 \pm 0,07$	$15,54 \pm 1,70$
	$0,77 \pm 0,01$	$0,84 \pm 0,06$	$14,09 \pm 0,45$
$BAc + EtOH \rightarrow EtBut$	$0,03 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,02$	13,88 ± 0,87
	$0,31 \pm 0,04$	$0,31 \pm 0,04$	$12,37 \pm 0,29$
	$0,56 \pm 0,04$	$0,61 \pm 0,08$	$13,02 \pm 0,88$
	$0,79 \pm 0,03$	$0,84 \pm 0,06$	$12,23 \pm 0,37$
BAc + PropOH → PropBut	$0,03 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,02$	$14,47 \pm 0,34$
	$0,29 \pm 0,03$	$0,\!30\pm0,\!04$	$11,82 \pm 0,16$
	$0,54 \pm 0,03$	$0,61 \pm 0,08$	$14,49 \pm 0,52$
	$0,79 \pm 0,03$	$0,86 \pm 0,08$	$11,92 \pm 0,13$
$BAc + ButOH \rightarrow ButBut$	$0,03 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,03$	14,89 ± 0,38
	$0,27 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,05$	$10,88 \pm 0,08$
	$0,52 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,06$	$11,90 \pm 0,98$
	$0,78 \pm 0,02$	$0,88 \pm 0,09$	11,39 ± 0,28

Tabelle 7.5: Quellgrade der Butyrate in Abhängigkeit vom Reaktionsfortschritt

# 7.5 Graphische Darstellung des Quellgrads in Abhängigkeit des Reaktionsfortschrittes (Umsatz in Bezug auf die Säure)



Abbildung 7.35: Darstellung der Abhängigkeit des Quellgrades der Methylester von der Kettenlänge des Säurerests und vom Reaktionsfortschritt



Abbildung 7.36: Darstellung der Abhängigkeit des Quellgrades der Ethylester von der Kettenlänge des Säurerests und vom Reaktionsfortschritt



Abbildung 7.37: Darstellung der Abhängigkeit des Quellgrades der Propylester von der Kettenlänge des Säurerests und vom Reaktionsfortschritt



Abbildung 7.38: Darstellung der Abhängigkeit des Quellgrades der Butylester von der Kettenlänge des Säurerests und vom Reaktionsfortschritt



Abbildung 7.39: Darstellung der Abhängigkeit des Quellgrades der Acetate von der Kettenlänge des Alkoholrests und vom Reaktionsfortschritt



Abbildung 7.40: Darstellung der Abhängigkeit des Quellgrades der Propionate von der Kettenlänge des Alkoholrests und vom Reaktionsfortschritt



Abbildung 7.41: Darstellung der Abhängigkeit des Quellgrades der Butyrate von der Kettenlänge des Alkoholrests und vom Reaktionsfortschritt

## Literatur

- [1] J. Thiel, G. Maurer, und J. M. Prausnitz, "Hydrogele: Verwendungsmöglichkeiten und thermodynamische Eigenschaften", *Chemie Ingenieur Technik*, Bd. 67, Nr. 12, S. 1567–1583, 1995, doi: 10.1002/cite.330671203.
- [2] H. Li, Smart Hydrogel Modelling. Berlin, Heidelberg: Springer, 2009. doi: 10.1007/978-3-642-02368-2.
- [3] A. Richter, G. Paschew, S. Klatt, J. Lienig, K.-F. Arndt, und H.-J. P. Adler, "Review on Hydrogel-based pH Sensors and Microsensors", *Sensors*, Bd. 8, Nr. 1, Art. Nr. 1, Jan. 2008, doi: 10.3390/s8010561.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] G. Gerlach und K.-F. Arndt, Hrsg., Hydrogel Sensors and Actuators: Engineering and Technology, Bd. 6. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010. doi: 10.1007/978-3-540-75645-3.
- [7] 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.
- [8] G. Bharskar, "A REVIEW ON HYDROGEL", WORLD JOURNAL OF PHARMACY AND PHARMACEUTICAL SCIENCES, Bd. 9, S. 1288–1298, Juli 2020, doi: 10.20959/wjpps20207-16602.
- [9] R. Ottenbrite, K. Park, und T. Okano, *Biomedical Applications of Hydrogels Handbook*. 2010. doi: 10.1007/978-1-4419-5919-5.
- [10] K. Subramanian und V. Vediappan, "Hydrogels: Classification, Synthesis, Characterization, and Applications", 2015, S. 3879–3892. doi: 10.1081/E-EBPP-120049894.
- [11] Y. Osada u. a., Hrsg., Gels Handbook. Burlington: Academic Press, 2001. doi: 10.1016/B978-012394690-4/50074-8.

- [12] K. S. Anseth, C. N. Bowman, und L. Brannon-Peppas, "Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination", *Biomaterials*, Bd. 17, Nr. 17, S. 1647–1657, Jan. 1996, doi: 10.1016/0142-9612(96)87644-7.
- [13] J. Karnetzke, "Kombination von Stimuli-Responsiven Hydrogelen und 3D-Druck zur Entwicklung intelligenter Reaktoren". 2018.
- [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. Walter, J. Sehrt, 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.
- [16] M. Bustamante-Torres, D. Romero-Fierro, B. Arcentales-Vera, K. Palomino, H. Magaña, und E. Bucio, "Hydrogels Classification According to the Physical or Chemical Interactions and as Stimuli-Sensitive Materials", *Gels*, Bd. 7, Nr. 4, S. 182, Okt. 2021, doi: 10.3390/gels7040182.
- [17] T. Ougizawa und T. Inoue, "UCST and LCST Behavior in Polymer Blends and Its Thermodynamic Interpretation", *Polymer Journal*, Bd. 18, S. 521–527, Juli 1986, doi: 10.1295/polymj.18.521.
- [18] 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.
- [19] M. C. Koetting, J. T. Peters, S. D. Steichen, und N. A. Peppas, "Stimulusresponsive hydrogels: Theory, modern advances, and applications", *Mater Sci Eng R Rep*, Bd. 93, S. 1–49, Juli 2015, doi: 10.1016/j.mser.2015.04.001.
- [20] F. M. Winnik, H. Ringsdorf, und J. Venzmer, "Methanol-water as a co-nonsolvent system for poly(N-isopropylacrylamide)", *Macromolecules*, Bd. 23, Nr. 8, S. 2415– 2416, Apr. 1990, doi: 10.1021/ma00210a048.
- [21] Y. Qiu und K. Park, "Environment-sensitive hydrogels for drug delivery", Advanced Drug Delivery Reviews, Bd. 53, Nr. 3, S. 321–339, Dez. 2001, doi: 10.1016/S0169-409X(01)00203-4.
- [22] 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.
- [23] F. Tanaka, T. Koga, H. Kojima, N. Xue, und F. M. Winnik, "Preferential Adsorption and Co-nonsolvency of Thermoresponsive Polymers in Mixed

Solvents of Water/Methanol", *Macromolecules*, Bd. 44, Nr. 8, S. 2978–2989, Apr. 2011, doi: 10.1021/ma102695n.

- [24] K. Poschlad, "Experimentelle und theoretische Untersuchungen der Wirkstoffaufnahme und -abgabe von Poly-(N-isopropylacrylamid)-Hydrogelen", TU Berlin, Berlin, 2011.
- [25] S. Koltzenburg, M. Maskos, und O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. doi: 10.1007/978-3-642-34773-3.
- [26] 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.
- [27] K.-Fr. Arndt, T. Schmidt, A. Richter, und D. Kuckling, "High response smart gels: synthesis and application", *Macromolecular Symposia*, Bd. 207, Nr. 1, S. 257–268, 2004, doi: 10.1002/masy.200450323.
- [28] Q. Yan und A. S. Hoffman, "Synthesis of macroporous hydrogels with rapid swelling and deswelling properties for delivery of macromolecules", *Polymer*, Bd. 36, Nr. 4, S. 887–889, Jan. 1995, doi: 10.1016/0032-3861(95)93123-4.
- [29] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, und E. G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Pearson Education, 1998.
- [30] M. C. Arndt, "Thermodynamic modelling of hydrogels", Technische Universität Dortmund, Dortmund, 2014.
- [31] H. D. Baehr und S. Kabelac, *Thermodynamik*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012. doi: 10.1007/978-3-642-24161-1.
- [32] T. Tanaka und D. J. Fillmore, "Kinetics of swelling of gels", J. Chem. Phys., Bd. 70, Nr. 3, S. 1214–1218, Feb. 1979, doi: 10.1063/1.437602.
- [33] E. Sato Matsuo und T. Tanaka, "Kinetics of discontinuous volume–phase transition of gels", J. Chem. Phys., Bd. 89, Nr. 3, S. 1695–1703, Aug. 1988, doi: 10.1063/1.455115.
- [34] I. Bischofberger, D. C. E. Calzolari, und V. Trappe, "Co-nonsolvency of PNiPAM at the transition between solvation mechanisms", *Soft Matter*, Bd. 10, Nr. 41, S. 8288–8295, Okt. 2014, doi: 10.1039/C4SM01345J.
- [35] F. Tanaka, T. Koga, und F. M. Winnik, "Temperature-Responsive Polymers in Mixed Solvents: Competitive Hydrogen Bonds Cause Cononsolvency", *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 101, Nr. 2, S. 028302, Juli 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.101.028302.
- [36] G. Zhang und C. Wu, "The Water/Methanol Complexation Induced Reentrant Coil-to-Globule-to-Coil Transition of Individual Homopolymer Chains in Extremely Dilute Solution", J. Am. Chem. Soc., Bd. 123, Nr. 7, S. 1376–1380, Feb. 2001, doi: 10.1021/ja003889s.
- [37] I. Anac *u. a.*, "Optical Characterization of Co-Nonsolvency Effects in Thin Responsive PNIPAAm-Based Gel Layers Exposed to Ethanol/Water Mixtures", *Macromolecular Chemistry and Physics*, Bd. 211, Nr. 9, S. 1018–1025, 2010, doi: 10.1002/macp.200900533.
- [38] P. W. Zhu und D. H. Napper, "Light scattering studies of poly(Nisopropylacrylamide) microgel particles in mixed water-acetic acid solvents", *Macromolecular Chemistry and Physics*, Bd. 200, Nr. 8, S. 1950–1955, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1521-3935(19990801)200:8<1950::AID-MACP1950>3.0.CO;2-R.
- [39] H. M. Crowther und B. Vincent, "Swelling behavior of poly- Nisopropylacrylamide microgel particles in alcoholic solutions", *Colloid Polym Sci*, Bd. 276, Nr. 1, S. 46–51, Jan. 1998, doi: 10.1007/s003960050207.
- [40] T. Kobayashi, J. Horinaka, und T. Takigawa, "Volume phase transition of a polymer gel induced by phase separation of mixed solvents of water and 2butoxyethanol", *Journal of Applied Polymer Science*, Bd. 135, Nr. 23, S. 46366, 2018, doi: 10.1002/app.46366.
- [41] K. M. Eckert, "Thermodynamische Modellierung des Quellverhaltens von stimuli-responsiven Gelen in Mehrkomponentensystemen mit PC-SAFT".
- [42] H. D. Riebesehl, "Charakterisierung responsiver Hydrogele während der enzymatischen Veresterung zur Entwicklung schaltbarer biokatalytischer Materialien". 2020.
- [43] K. Eucken, "Experimentelle und molekulardynamische Untersuchung des Quellverhaltens stimuli-responsiver Gele in binären Lösungsmittelgemischen am Beispiel von Poly-(N-isopropylacrylamid)". 2022.
- [44] aprentas, Hrsg., "Gaschromatographie, GC", in *Laborpraxis Band 3: Trennungsmethoden*, Cham: Springer International Publishing, 2017, S. 293–327. doi: 10.1007/978-3-0348-0970-2\_19.
- [45] W. M. Haynes, CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, 2016. doi: 10.1201/9781315380476.
- [46] K. Palm, "Analyse der cyclischen Carbonsäure-Dimerisation in Benzol", Zeitschrift für Naturforschung B, Bd. 22, Nr. 1, S. 57–65, Jan. 1967, doi: 10.1515/znb-1967-0113.