

Modellierung des Phasengleichgewichts beim Quellen von Hydrogelen in wässrigen Lösungen

Gerd Maurer

Technische Universität Kaiserslautern

THERMODYNAMIK

- des Phasengleichgewichts in Systemen mit Hydrogelen
- Quellung von Hydrogelen und Verteilung von Komponenten

ZIEL

Entwicklung phänomenologischer, thermodynamischer Modelle zur Korrelation/Vorhersage

- **Thermodynamische Grundlagen des Phasengleichgewichts in Systemen mit Gelen**
- **Modellierung des Phasengleichgewichts**

Ergebnisse (Beispiele) und Ausblick

Hydrogel im Gleichgewicht mit einer flüssigen Lösung

Thermodynamische Grundlagen (2. Hauptsatz)

Formulierung hängt von Nebenbedingungen ab

Hydrogel im Gleichgewicht mit einer flüssigen Lösung

z.B. für von außen aufgeprägte Zustandsgrößen

Temperatur T und Druck p :

Im Gleichgewicht muss die Gibbssche Energie G der beiden koexistierenden Phasen (Gel I und Flüssigkeit II) ein Minimum annehmen:

$$G = G^I + G^{II} = \text{Min.}$$

Hydrogel im Gleichgewicht mit einer flüssigen Lösung

z.B. für von außen aufgeprägte Zustandsgrößen

Temperatur T und Volumen V :

Im Gleichgewicht muss die Helmholtz-Energie A der beiden koexistierenden Phasen (Gel I und Flüssigkeit II) ein Minimum annehmen:

$$A = A^I + A^{II} = \text{Min.}$$

THERMODYNAMISCHE GRUNDLAGEN

Wie werden die thermodynamischen Eigenschaften des Gels und der Phasengrenze zwischen dem Gel und der umgebenden Lösung beschrieben?

Gel = Flüssigkeit mit elastischen Eigenschaften:

Gibbssche Energie G (bzw. Helmholtz-Energie A) einer flüss. Mischung + Beitrag aus elast. Verhalten

$$G^l = G^{\text{gel}} = G^{\text{liq},l} + G^m$$

$$(\text{bzw. } A^l = A^{\text{gel}} = A^{\text{liq},l} + A^m)$$

Frage: Ist dieses Vorgehen ungewöhnlich?

NEIN; Zahlreiche Beispiele (hier nur zwei Beispiele):

1. Stat. Thermodynamik: Gesamtenergie eines Einzelteilchens = Summe der (unabhängigen) Beiträge aus Translation, Rotation, Vibration etc.

**2. Van der Waals-Gas $p = RT/(v-b) - a/v^2$
 $= RT/v + RT b(1/v + b/v^2 + \dots) - a/v^2$**

ideales Gas + Hartkugelkorrektur + anziehende WW

$$(p = - (dA/dV)_{T,n_j})$$

Beispiel:

Eintauchen eines trockenen Hydrogels in eine wässrige Lösung (grosses Reservoir)

Aufnahme von Komponenten des Lösungsmittels:

a) Gibbs'sche Energie des Gels nimmt ab: $\Delta G^{\text{liq,l}} < 0$

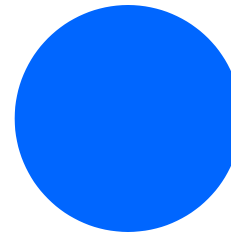
b) Volumen des Gels nimmt zu (Gel wird gestreckt elastische Energie nimmt zu: $\Delta G^{\text{m}} > 0$)

Quellung: kinetischer Prozess

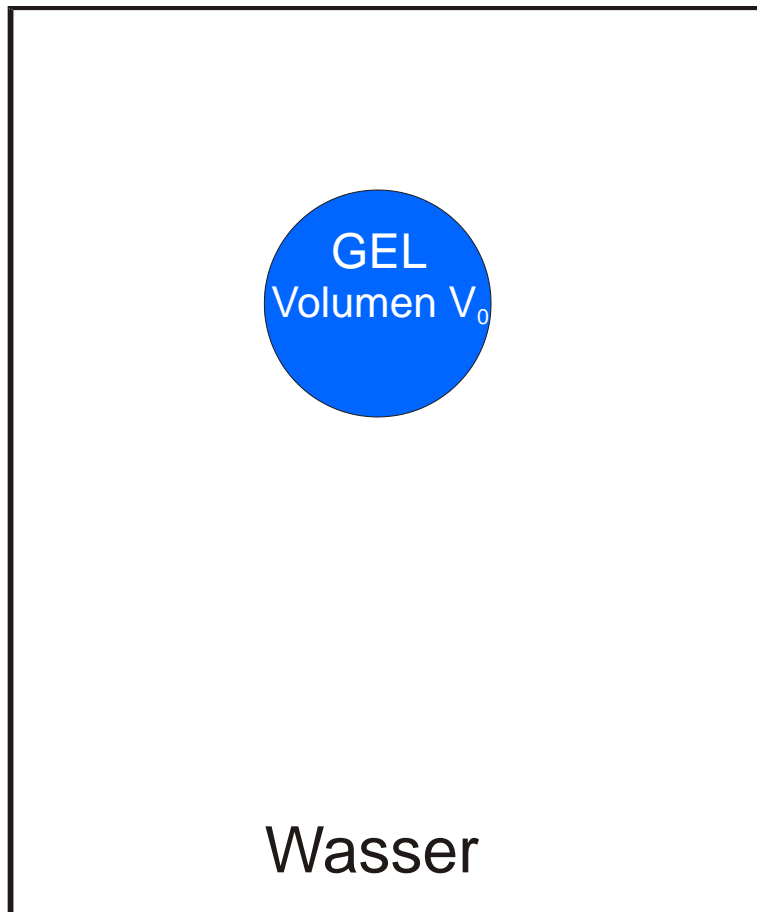
zu Beginn $(\Delta G^{\text{liq,l}} + \Delta G^{\text{m}}) < 0$

bis im Gleichgewicht: $(\delta G^{\text{liq,l}} + \delta G^{\text{m}}) = 0$

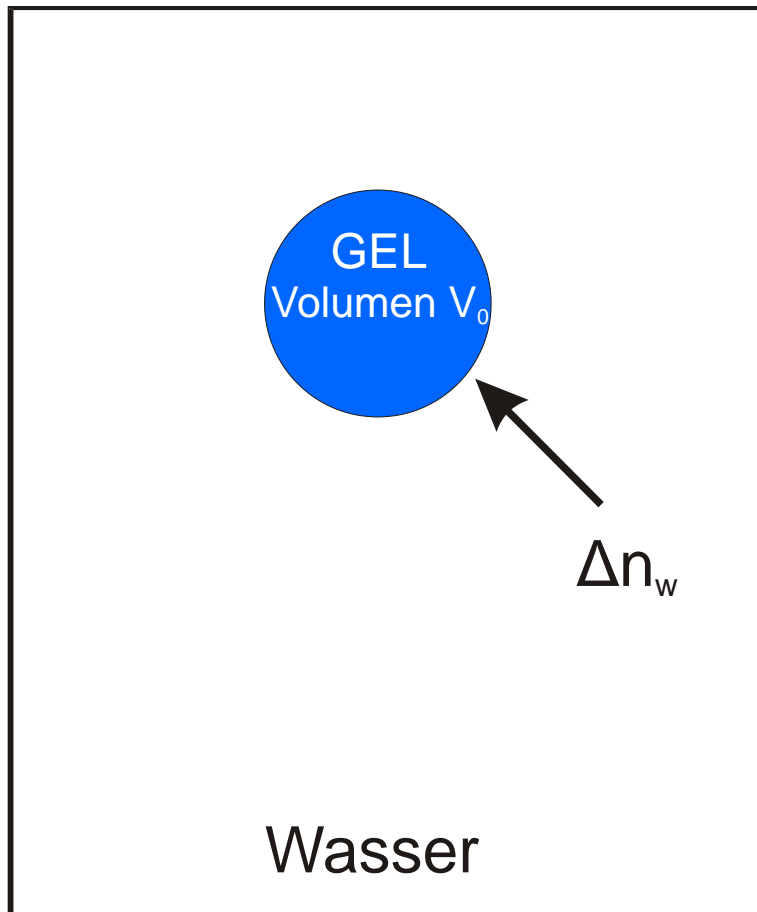
Eintauchen eines Hydrogels (aus Herstellung) in Wasser



Eintauchen eines Hydrogels (aus Herstellung) in Wasser



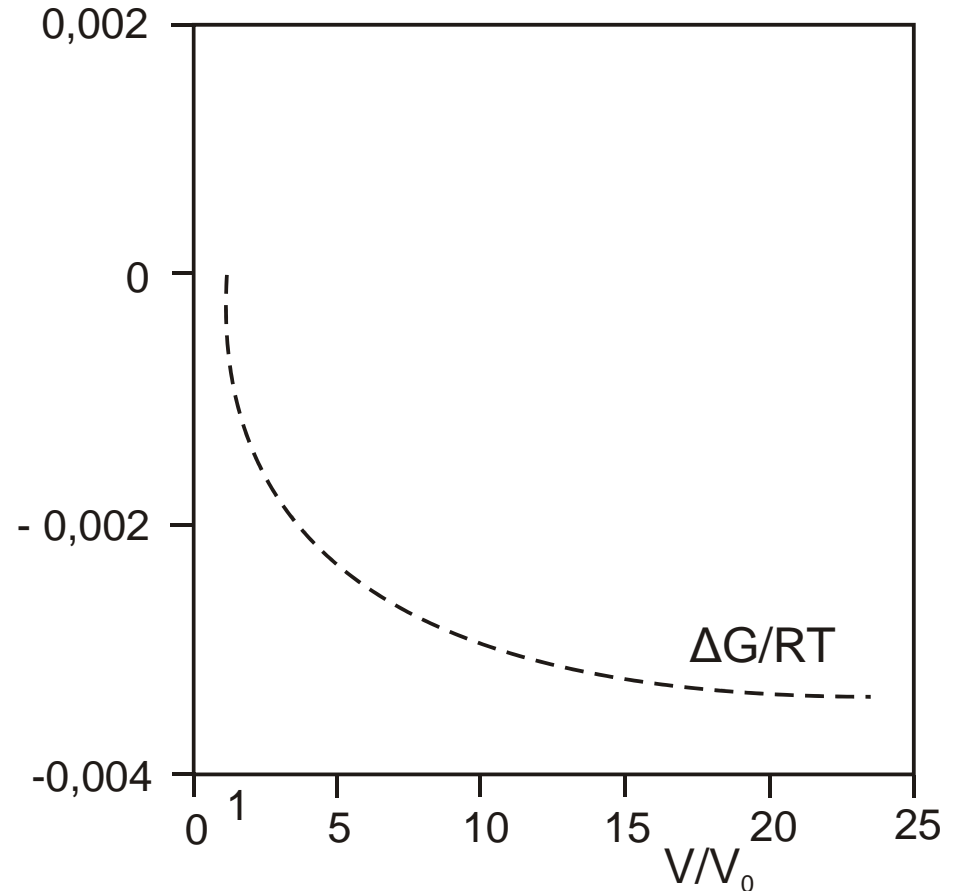
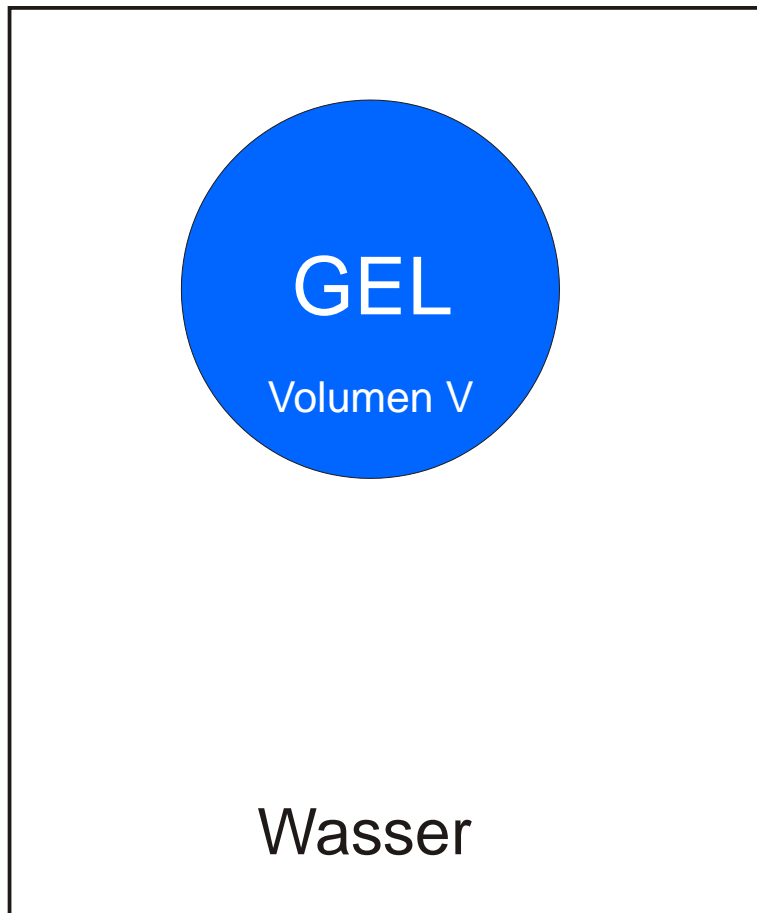
Eintauchen eines Hydrogels (aus Herstellung) in Wasser



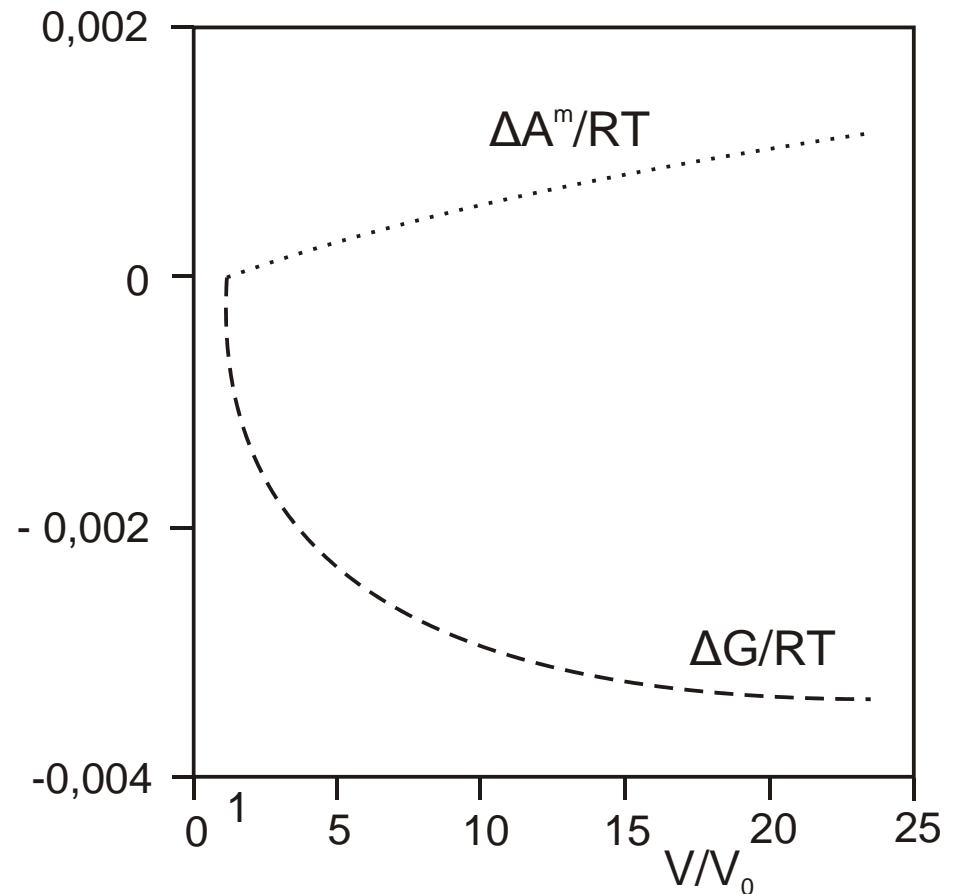
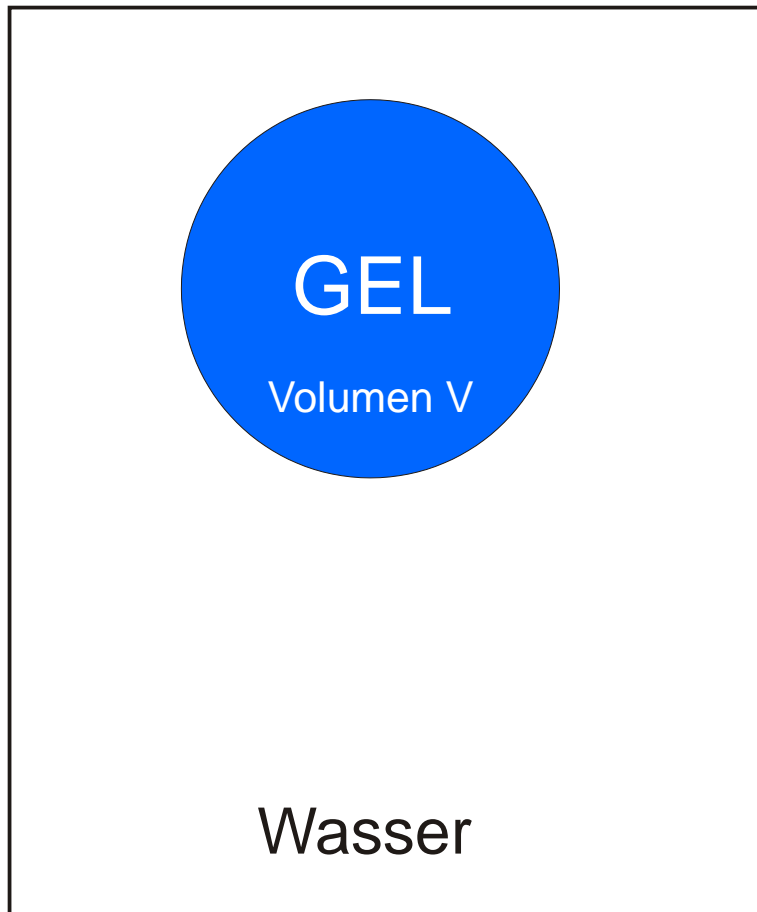
Eintauchen eines Hydrogels (aus Herstellung) in Wasser



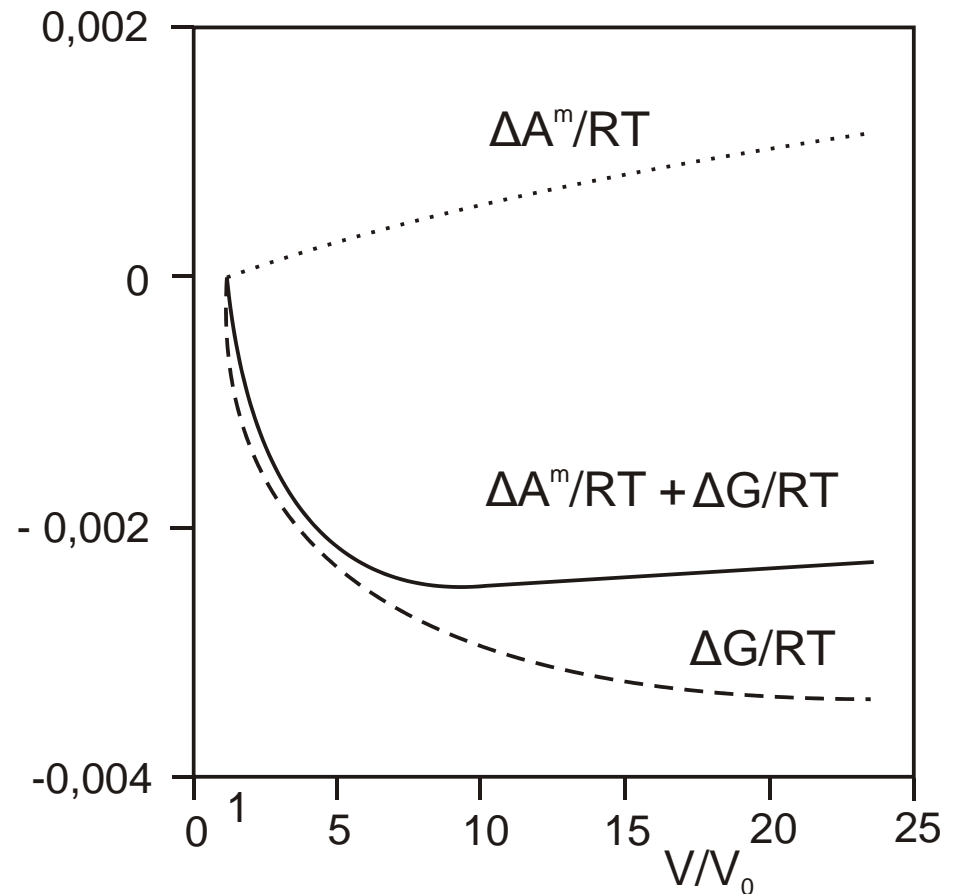
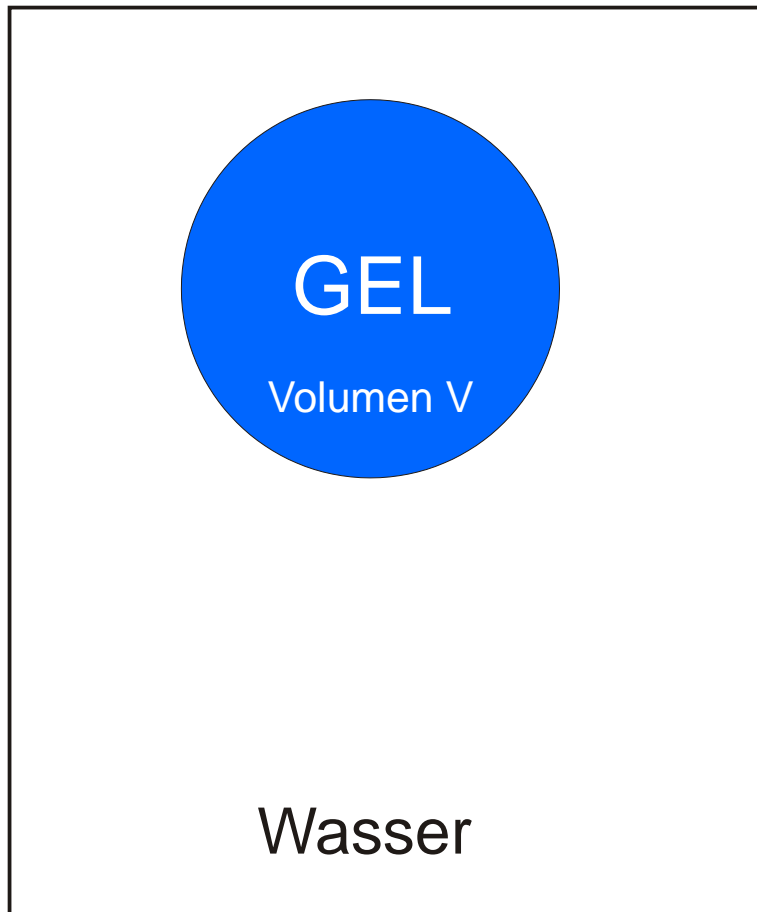
Eintauchen eines Hydrogels (aus Herstellung) in Wasser



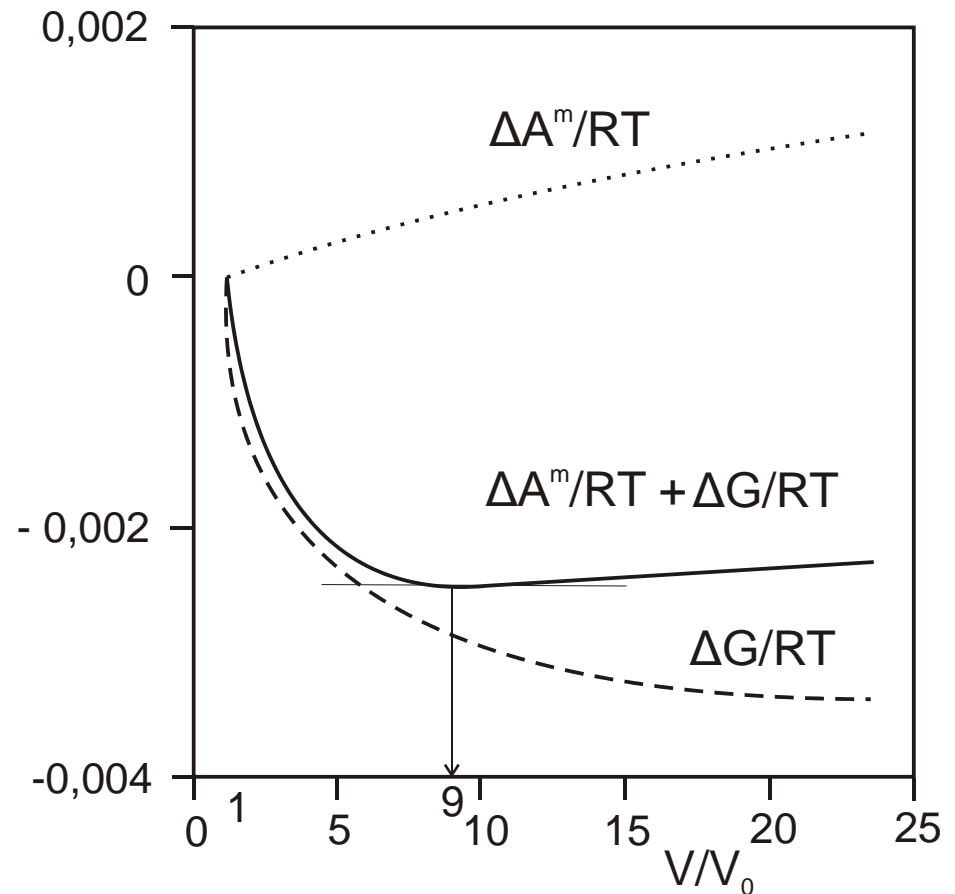
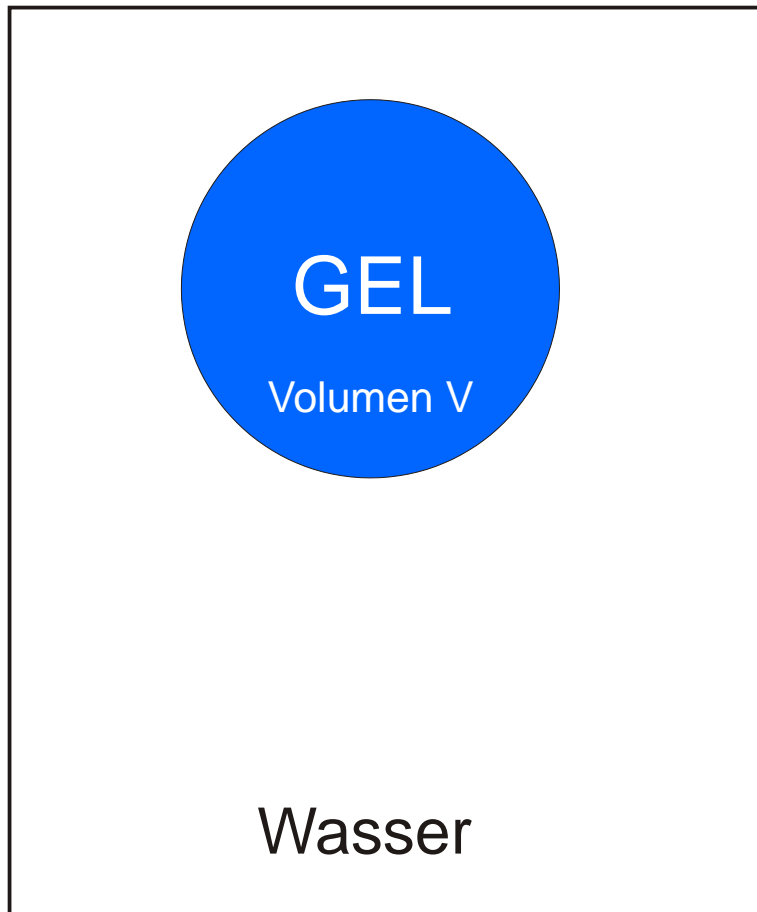
Eintauchen eines Hydrogels (aus Herstellung) in Wasser



Eintauchen eines Hydrogels (aus Herstellung) in Wasser



Eintauchen eines Hydrogels (aus Herstellung) in Wasser



Formulierung der beiden Beiträge

Hier nur für Gibbssche Energie der Gelphase

(analog für Helmholtz-Energie)

GIBBSSCHE-ENERGIE DER GELPHASE (Flüssigkeit) ($G^{\text{liq,l}}$)

Formulierung der beiden Beiträge

Hier nur für Gibbssche Energie der Gelphase

(analog für Helmholtz-Energie)

GIBBSSCHE ENERGIE DER GELPHASE (Flüssigkeit) ($G^{\text{liq,l}}$)

Mischung aus Polymerketten (Gel wird an den
Vernetzungspunkten virtuell aufgetrennt),

Lösungsmitteln und gelösten Stoffen (z. B. wässrige
Elektrolytlösung von Polymeren)

Formulierung der beiden Beiträge

Hier nur für Gibbssche Energie der Gelphase

(analog für Helmholtz-Energie)

GIBBSSCHE ENERGIE DER GELPHASE (Flüssigkeit) ($G^{\text{liq,l}}$)

Mischung aus Polymerketten (Gel wird an den
Vernetzungspunkten virtuell aufgetrennt),

Lösungsmitteln und gelösten Stoffen (z. B. wässrige
Elektrolytlösung von Polymeren)

ELASTISCHE ENERGIE (G^{m})

Formulierung der beiden Beiträge

Hier nur für Gibbssche Energie der Gelphase

(analog für Helmholtz-Energie)

GIBBSSCHE ENERGIE DER GELPHASE (Flüssigkeit) ($G^{\text{liq,l}}$)

Mischung aus Polymerketten (Gel wird an den Vernetzungspunkten virtuell aufgetrennt),

Lösungsmitteln und gelösten Stoffen (z. B. wässrige Elektrolytlösung von Polymeren)

ELASTISCHE ENERGIE (G^{m})

(aus Vernetzung der Polymerketten)

$G^{\text{m}} \approx A^{\text{m}}(T, V^{\text{l}}) = \text{Helmholtz-Energie des Netzwerks}$

Eigenschaften der Phasengrenze zwischen der Gelphase und der umgebenden Flüssigkeit

**für Polymerketten des Gels nicht durchlässig;
für Lösungsmittelkomp. und gelöste Stoffe (auch
Elektrolyte) durchlässig**

Eigenschaften der Phasengrenze zwischen der Gelphase und der umgebenden Flüssigkeit

**für Polymerketten des Gels nicht durchlässig;
für Lösungsmittelkomp. und gelöste Stoffe (auch
Elektrolyte) durchlässig**

**Nebenbedingung bei Anwesenheit von Ionen:
jede Phase muss elektrisch neutral bleiben!**

Gleichgewichtsbedingungen (aus 2. Hauptsatz)

aus $(T, p) = \text{const.} \rightarrow G^{\text{II}} + G^{\text{I}} + A^{\text{m}} = \text{Min} \rightarrow$

Therm. Gleichgewicht: $T = T^{\text{I}} = T^{\text{II}}$

Mechan. Gleichgewicht: $p = p^{\text{I}} = p^{\text{II}}$

Stoffl. Gleichgewicht:

Neutrale Komponente i : $\mu_i^{\text{II}} = \mu_i^{\text{I}} + v_i^{\text{I}}(\partial A^{\text{m}}/\partial V^{\text{I}})_T$

$$\mu_i = \left\{ \partial \mathbf{G} / \partial n_i \right\}_{T, p, n_{j \neq i}} = \mu_i^{\text{ref}} + RT \ln a_i(T, n_k)$$

μ_i = chem. Potential der Komp. i in einer flüssigen Phase

v_i^{I} = part. molare Volumen von i in der Gelphase

$\mu_i^{\text{ref}} = \mu_i$ in einem Referenzzustand

a_i = thermodynam. Aktivität der Komponente i

R = universelle Gaskonstante

**Gleichgewichtsbedingungen (aus 2. Hauptsatz)
aus $(T, p) = \text{const.} \rightarrow G^{\text{II}} + G^{\text{I}} + A^{\text{m}} = \text{Min} \rightarrow$**

Ionische Komponente i

$$\mu_i^{\text{II}} = \mu_i^{\text{I}} + v_i^{\text{I}}(\partial A^{\text{m}}/\partial V^{\text{I}})_T + z_i \{ (\mu_q^{\text{II}} - \mu_q^{\text{I}}) - v_q^{\text{I}}(\partial A^{\text{m}}/\partial V^{\text{I}})_T \} / z_q$$

alle ionische Komponenten $i \neq q$

q = eine, beliebig gewählte, ionische Komponente

(die sich nicht unabhängig von den anderen Komponenten verteilen kann,
da durch sie die Bedingung der Elektroneutralität erfüllt wird)

z_i, z_q = Ladungszahlen der Komponenten i bzw. q

Gleichgewichtsbedingungen

Wenn der Referenzzustand für das chemische Potential einer Kompon. i in I und II gleich gewählt wird:

Für alle Komponenten die sich auf beide Phasen verteilen

$$\ln a_j^{II}(T, p^{II}, n_k^{II}) = \ln a_j^I(T, p^{II}, n_k^I) + \frac{v_j^I}{RT} \left(\frac{\partial A^m}{\partial V^I} \right)_T +$$

$$\frac{z_j}{z_q} \left\{ \ln \left[\frac{a_q^{II}(T, p^{II}, n_k^{II})}{a_q^I(T, p^{II}, n_k^I)} \right] - \frac{v_q^I}{RT} \left(\frac{\partial A^m}{\partial V^I} \right)_T \right\}$$

Probleme/Herausforderungen:

- a) Kennzeichnung eines Gels ?
- b) Ansätze für Gibbssche Energie der Gelphase ?
- c) Helmholtz Energie des Netzwerks ?
- d) Interpretation exp. Ergebnisse (kinetische Effekte etc.)?

Probleme/Herausforderungen:

- a) Kennzeichnung eines Gels ?
- b) Ansätze für Gibbssche Energie der Gelphase ?
- c) Helmholtz Energie des Netzwerks ?
- d) Interpretation exp. Ergebnisse (kinetische Effekte etc.)?

Kennzeichnung eines Gels ?

a) Komponenten des Gels

(Monomere, Komonomere, Vernetzer, Konz. in Lösung)

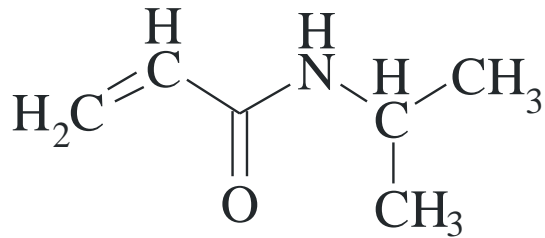
b) Polymerisation ?

(z.B. Starter/Beschleuniger)

c) Herstellverfahren

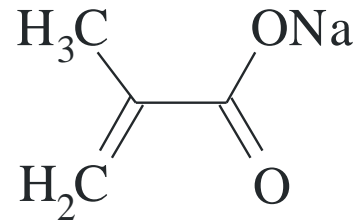
(Apparatur, Temperatur, Zeit, Präparation)

Monomere:



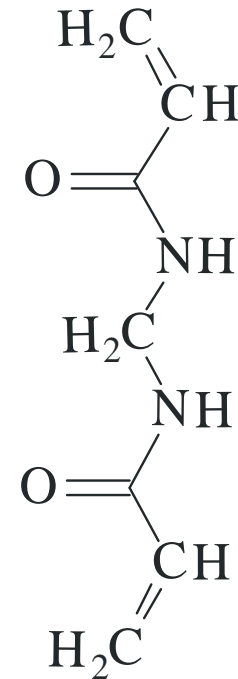
**n-Isopropylacrylamid
(IPAAM)**

Komonomere:



**Natriummethacrylat
(NaMa)**

Vernetzer:



**N,N'-Methylen-
bisacrylamid (MBA)**

$$y_{\text{ver}} = \frac{n_{\text{Vernetzer}}}{n_{\text{Monomere}} + n_{\text{Vernetzer}} + n_{\text{Komonomere}}}$$

$$\xi_{\text{Gel}}^{(0)} = \frac{m_{\text{Monomere}} + m_{\text{Komonomere}} + m_{\text{Vernetzer}}}{m_{\text{total}}}$$

$$y_{\text{co}} = \frac{n_{\text{Komonomere}}}{n_{\text{Monomere}} + n_{\text{Komonomere}}}$$

EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Synth. Gele auf Basis von IPAAm bzw.VP (+ NaMA)

Warum synthetische Hydrogele?

Kennzeichnung durch Herstellbedingungen:

Art (Monomere, Komonomere, Vernetzer)

Reaktionsbeding. (Temperatur, Starter/Initiator)

Warum experimentelle Untersuchungen?

**unzureichend charakterisierte Systeme,
fehlerhafte Messwerte**

Probleme/Herausforderungen:

- a) Kennzeichnung eines Gels ?
- b) Ansätze für Gibbssche Energie der Gelphase ?**
- c) Helmholtz Energie des Netzwerks ?
- d) Interpretation exp. Ergebnisse (kinetische Effekte etc.)?

Gibbssche Exzess-Energie:

Welche Ansätze werden verwendet?

Beispiele:

Flory-Huggins-Theorie, Koningsfeld + Kleintjes,
UNIQUAC, Pitzer, Free-Volume

Hier:

Zur Erläuterung: ideale Mischung im Sinne von Raoult bzw.
Flory-Huggins (ohne attraktiven Parameter)

In eigenen Publikationen
nichtionische Lösungen: UNIQUAC + Free-Volume
elektrolythaltige Lösungen: Pitzer + Free-Volume

Probleme/Herausforderungen:

- a) Kennzeichnung eines Gels ?
- b) Ansätze für Gibbssche Energie der Gelphase ?
- c) Helmholtz Energie des Netzwerks ?
- d) Interpretation exp. Ergebnisse (kinetische Effekte etc.)?

Helmholtz Energie des Netzwerks:

Theorien für gummelelastisches Verhalten:

Beispiele

Affine Netzwerk-Theorie (Flory et al.)

Phantom Netzwerk-Theorie (James + Guth)

Kombination beider Ansätze von Flory + Erman

Mooney-Rivlin Ansatz

Helmholtz Energie des Netzwerks:

Affine Netzwerk-Theorie (Flory et al.)

$$\frac{A^m}{kT} = \frac{3}{2} \nu \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3} - 1 \right] - \sigma \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)$$

Phantom Netzwerk-Theorie (James + Guth)

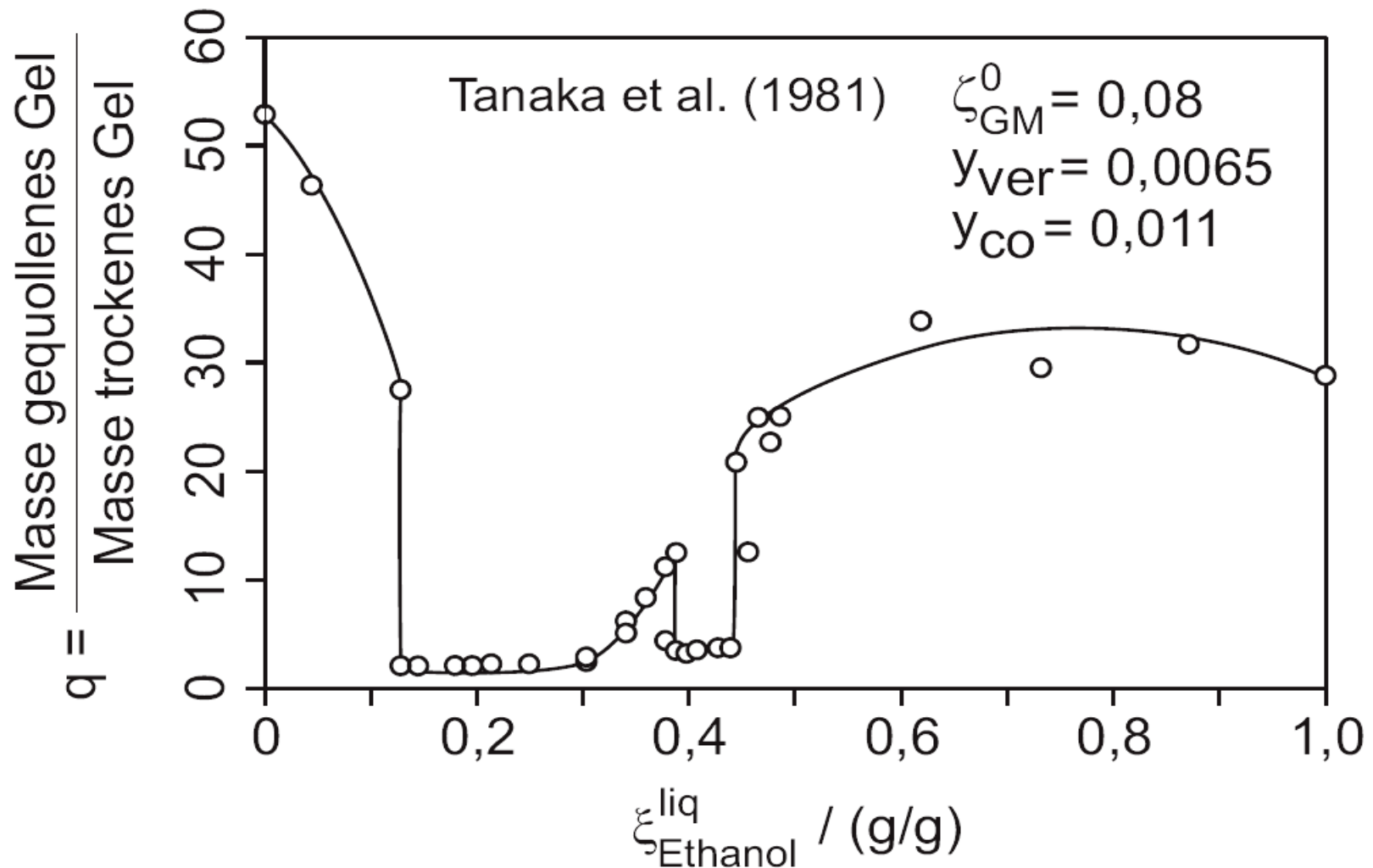
$$\frac{A^m}{kT} = \frac{3}{2} \xi \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3} - 1 \right]$$

V = Volumen; V_0 = Volumen bei Herstell.

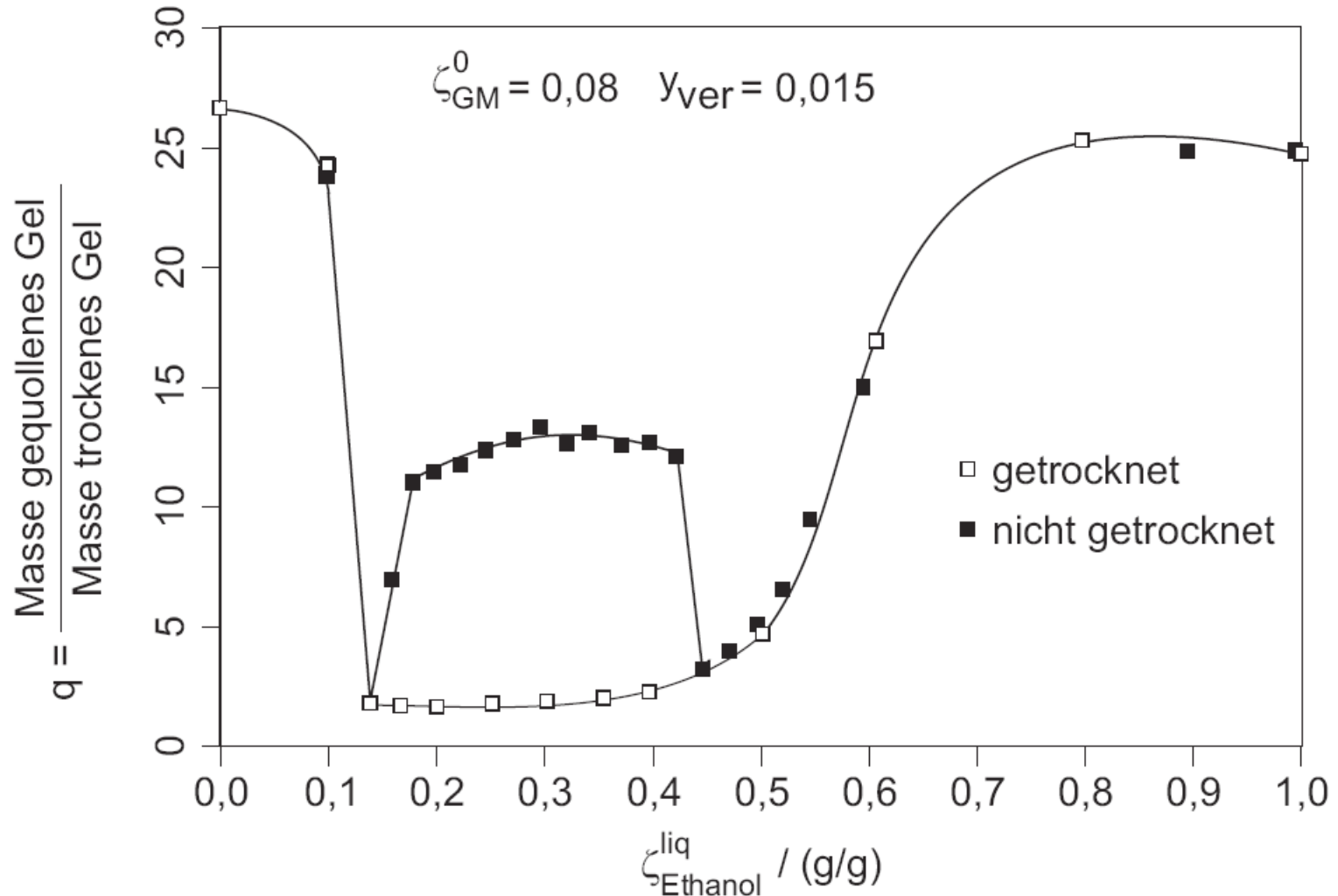
ν = Anzahl der Ketten; σ = Anzahl der Schleifen; ξ = Zyklusgrad ($\xi = \sigma (\varphi - 2)/2$);
 φ = Funktionalität (= $2 \nu / \sigma$ = Anzahl der Ketten an einem Vernetzungspunkt)

Probleme/Herausforderungen:

- a) Kennzeichnung eines Gels ?
- b) Ansätze für Gibbssche Energie der Gelphase ?
- c) Helmholtz Energie des Netzwerks ?
- d) Interpretation exp. Ergebnisse (kinetische Effekte etc.)?



Quellung eines IPAAm/NaMA-Gels in wässrigen Ethanol-Lösungen



Quellungsgleichgewicht eines zuvor getrockneten und eines nicht getrockneten IPAAm-Gels in wässrigen Ethanol-Lösungen bei 298 K

Beispiel für Quellungsgleichgewicht:

Beispiel für Quellungsgleichgewicht:

20 g eines nichtionisches Gel aus IPAAm vernetzt mit MBA

Gelmatrixkonzentration: 0,08 g/g

Molanteil des Vernetzers: 0,015

(Starter (Ammoniumperoxodisulfat) + Beschleuniger (Natriumdisulfit): $\approx 10^{-4}$ g/g)

Beispiel für Quellungsgleichgewicht:

20 g eines nichtionisches Gel aus IPAAm vernetzt mit MBA

Gelmatrixkonzentration: 0,08 g/g

Molanteil des Vernetzers: 0,015

(Starter (Ammoniumperoxodisulfat) + Beschleuniger (Natriumdisulfit): $\approx 10^{-4}$ g/g)

Annahme perfektes Netzwerk (mit $\phi = 4$) aus homogenen Ketten:

Molzahl der Ketten: $2,11 \cdot 10^{-4}$

Kette aus (66 IPAAm + 1 MBA)

Beispiel für Quellungsgleichgewicht:

20 g eines nichtionisches Gel aus IPAAm vernetzt mit MBA

Gelmatrixkonzentration: 0,08 g/g

Molanteil des Vernetzers: 0,015

(Starter (Ammoniumperoxodisulfat) + Beschleuniger (Natriumdisulfit): $\approx 10^{-4}$ g/g)

Annahme perfektes Netzwerk (mit $\phi = 4$) aus homogenen Ketten:

Molzahl der Ketten: $2,11 \cdot 10^{-4}$

Kette aus (66 IPAAm + 1 MBA)

Volumen ?

Ideale Mischung aus den Monomeren + Wasser

Beispiel für Quellungsgleichgewicht:

20 g eines nichtionisches Gel aus IPAAm vernetzt mit MBA

Gelmatrixkonzentration: 0,08 g/g

Molanteil des Vernetzers: 0,015

(Starter (Ammoniumperoxodisulfat) + Beschleuniger (Natriumdisulfit): $\approx 10^{-4}$ g/g)

Annahme perfektes Netzwerk (mit $\phi = 4$) aus homogenen Ketten:

Molzahl der Ketten: $2,11 \cdot 10^{-4}$

Kette aus (66 IPAAm + 1 MBA)

Volumen ?

Ideale Mischung aus den Monomeren + Wasser

Gibbssche Energie:

a) Ideale Mischung (Ketten + Wasser)

b) Flory-Huggins: Volumen einer Kette = 373 x Volumen eines Wassermoleküls

Beispiel für Quellungsgleichgewicht:

20 g eines nichtionisches Gel aus IPAAm vernetzt mit MBA

Gelmatrixkonzentration: 0,08 g/g

Molanteil des Vernetzers: 0,015

(Starter (Ammoniumperoxodisulfat) + Beschleuniger (Natriumdisulfit): $\approx 10^{-4}$ g/g)

Annahme perfektes Netzwerk (mit $\phi = 4$) aus homogenen Ketten:

Molzahl der Ketten: $2,11 \cdot 10^{-4}$

Kette aus (66 IPAAm + 1 MBA)

Volumen ?

Ideale Mischung aus den Monomeren + Wasser

Gibbssche Energie:

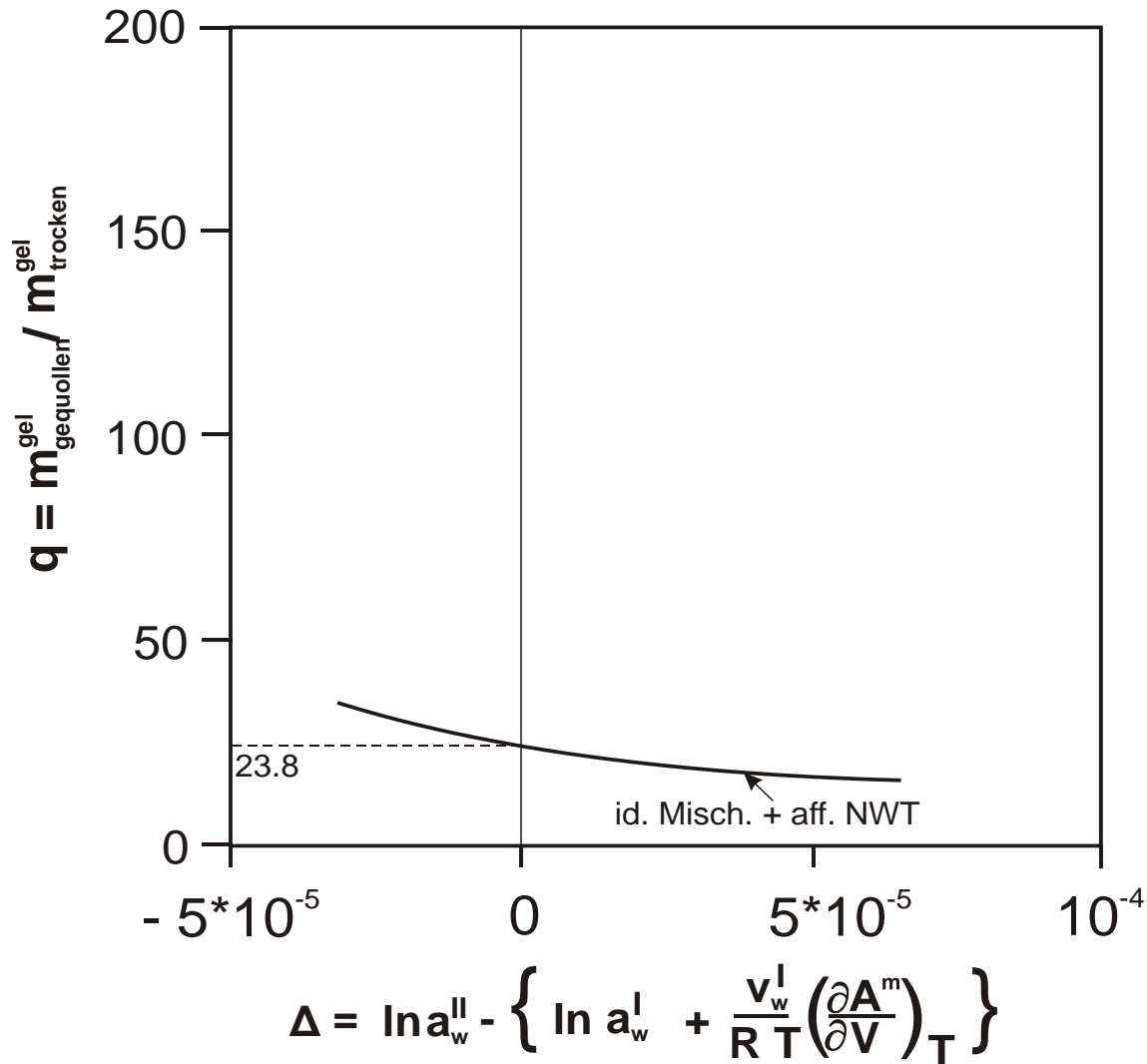
a) Ideale Mischung (Ketten + Wasser)

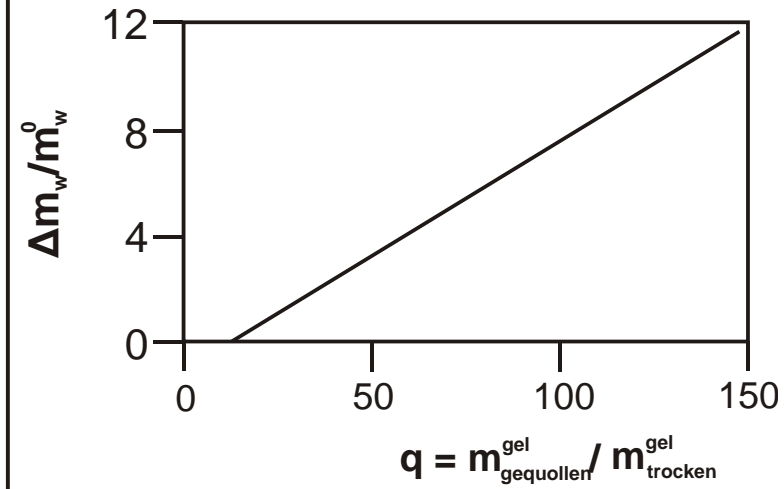
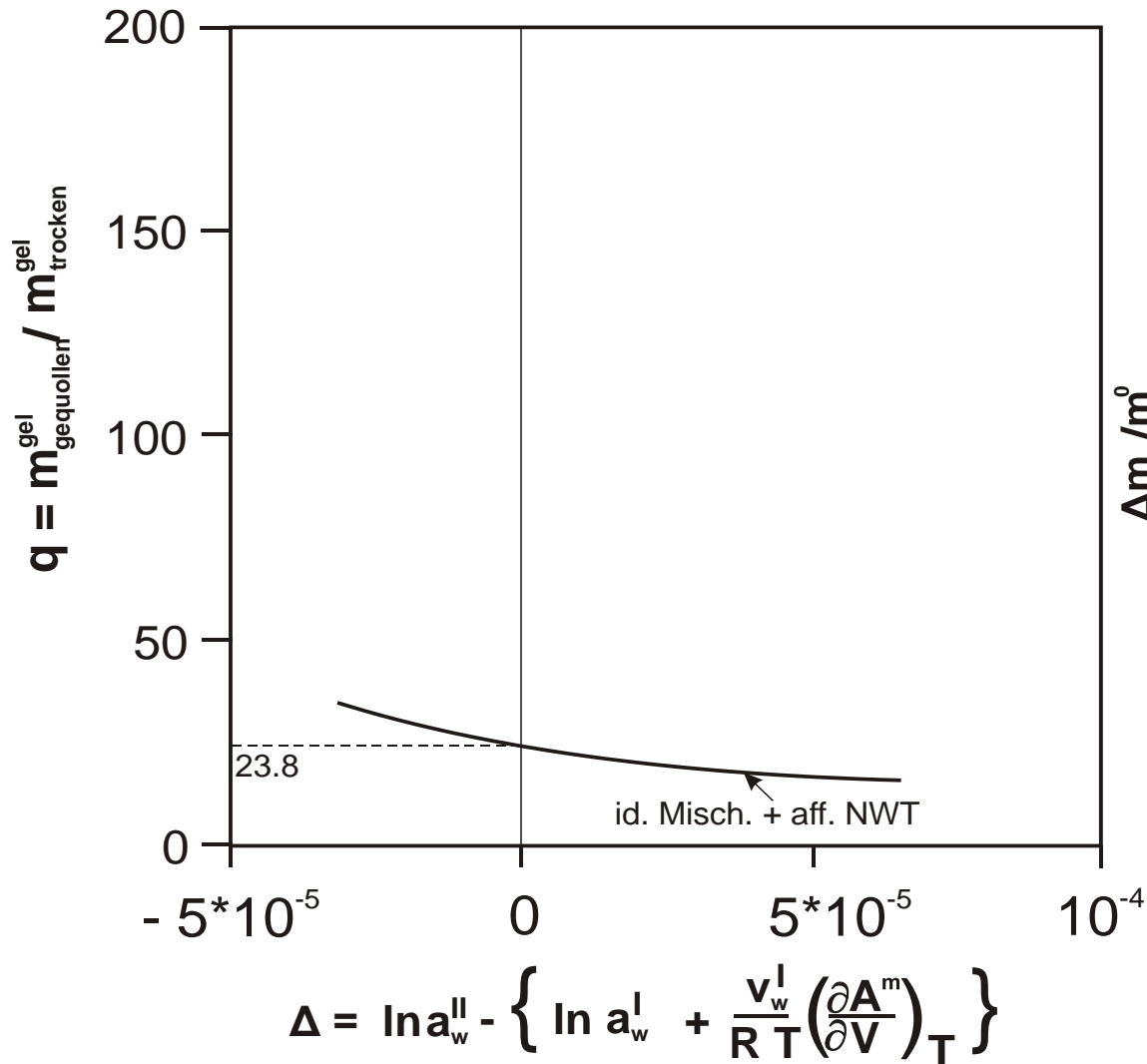
b) Flory-Huggins: Volumen einer Kette = 373 x Volumen eines Wassermoleküls

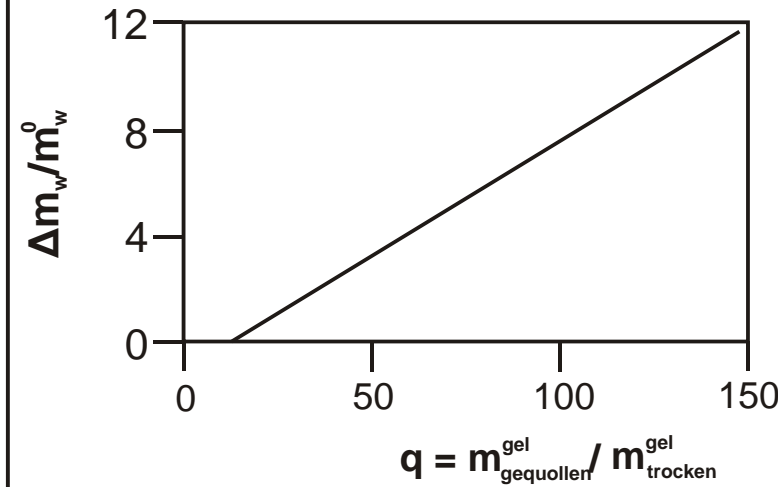
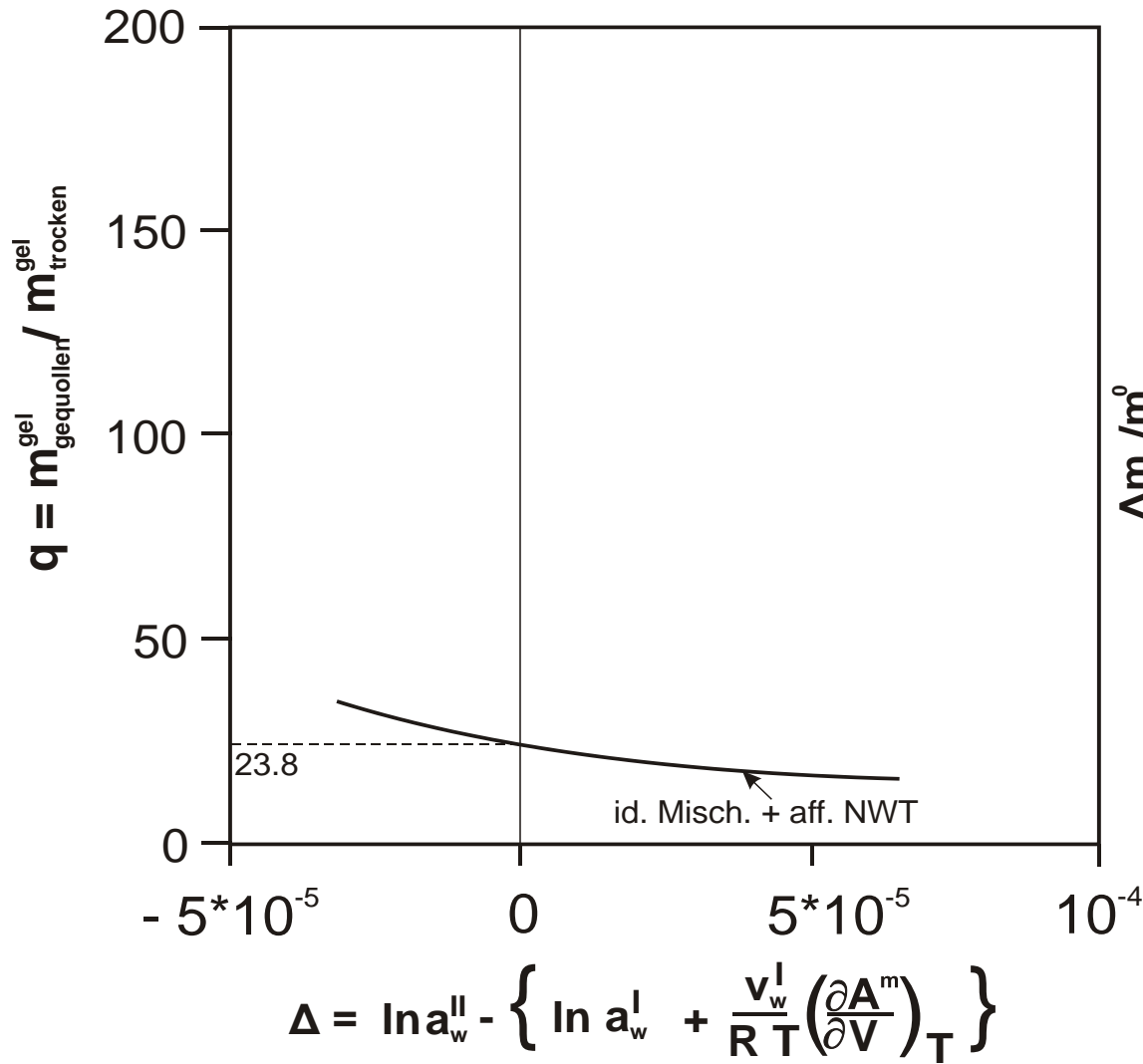
Helmholtz-Energie:

a) Affines Netzwerk

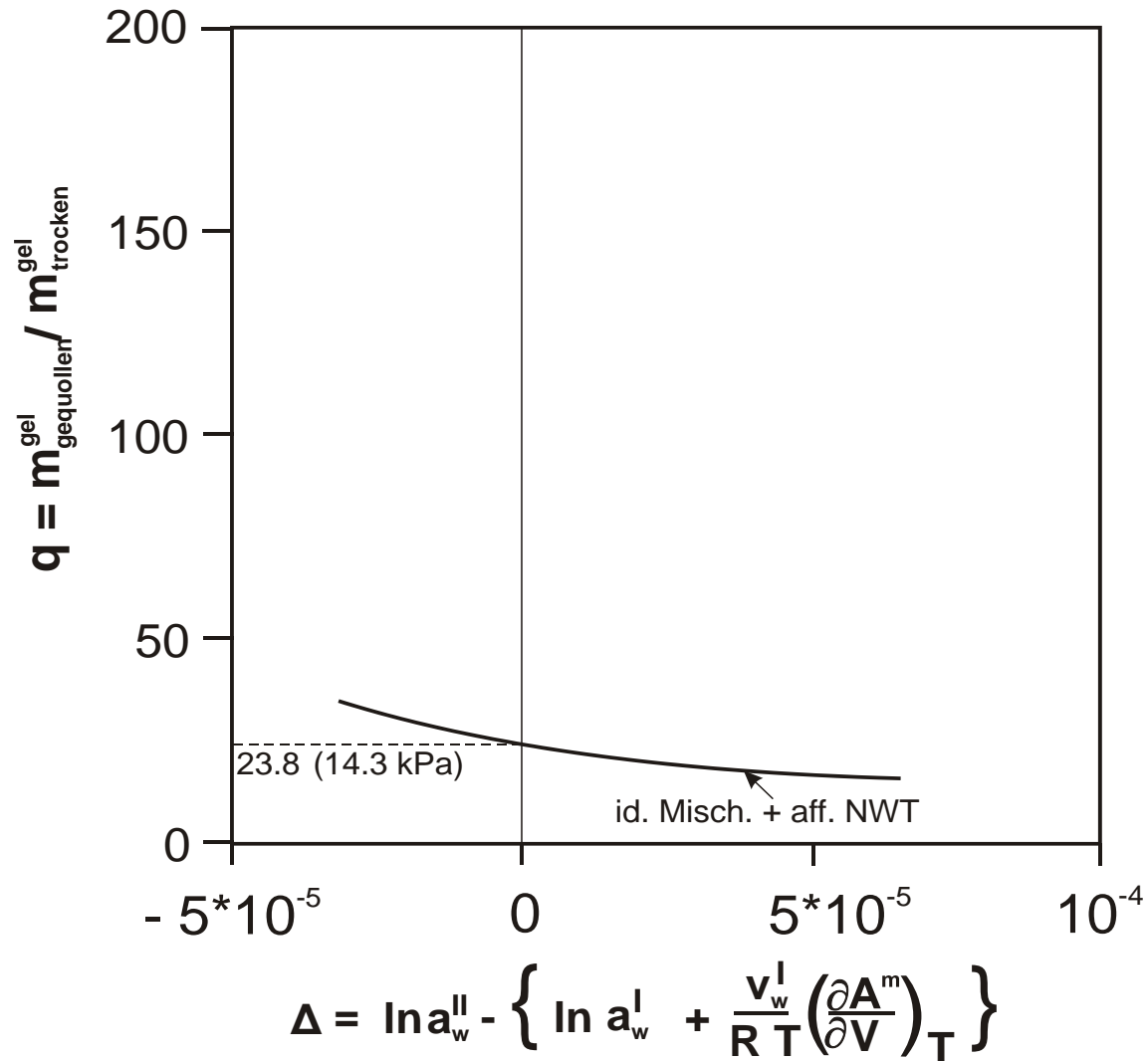
a) Phantom Netzwerk

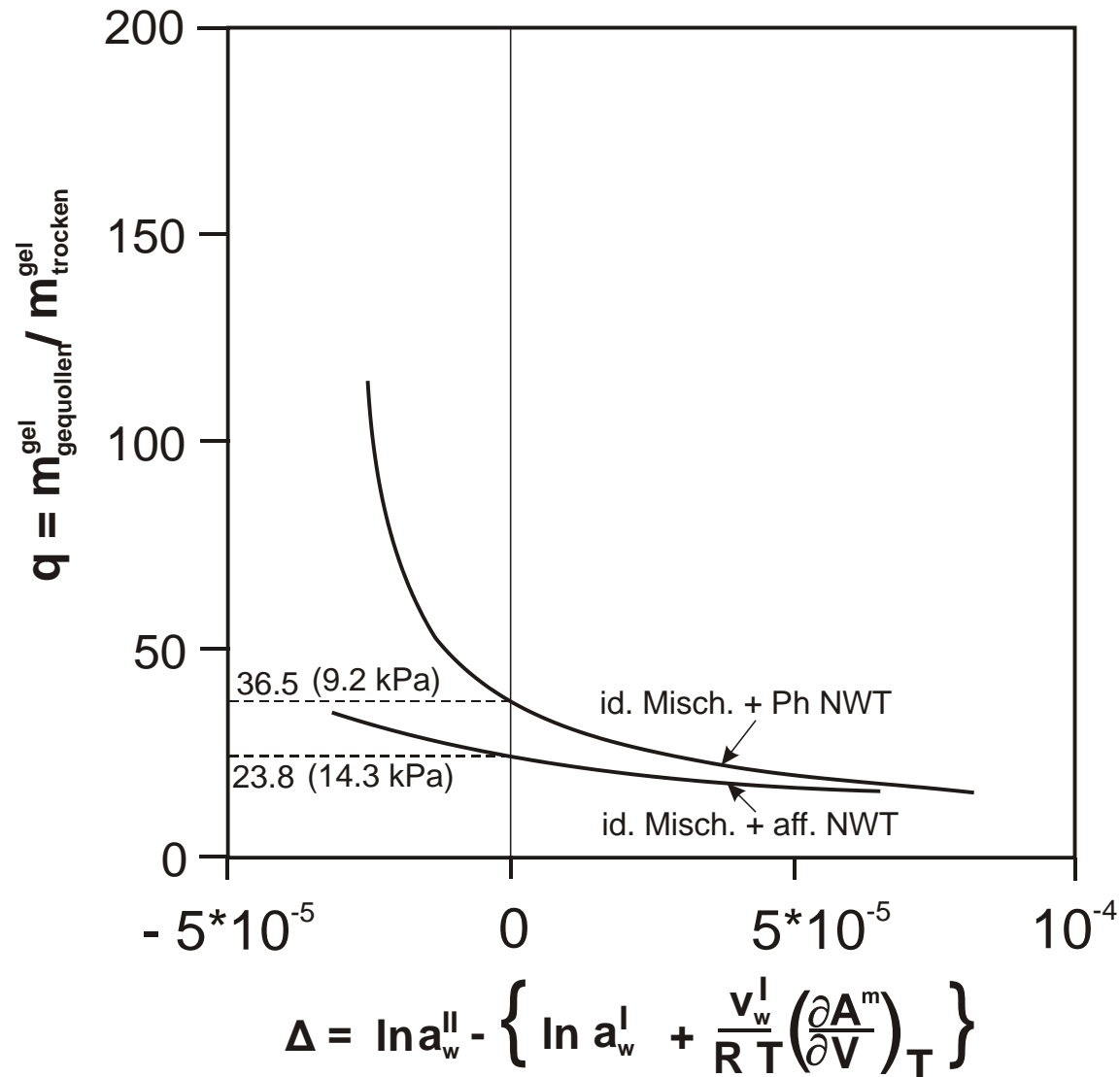


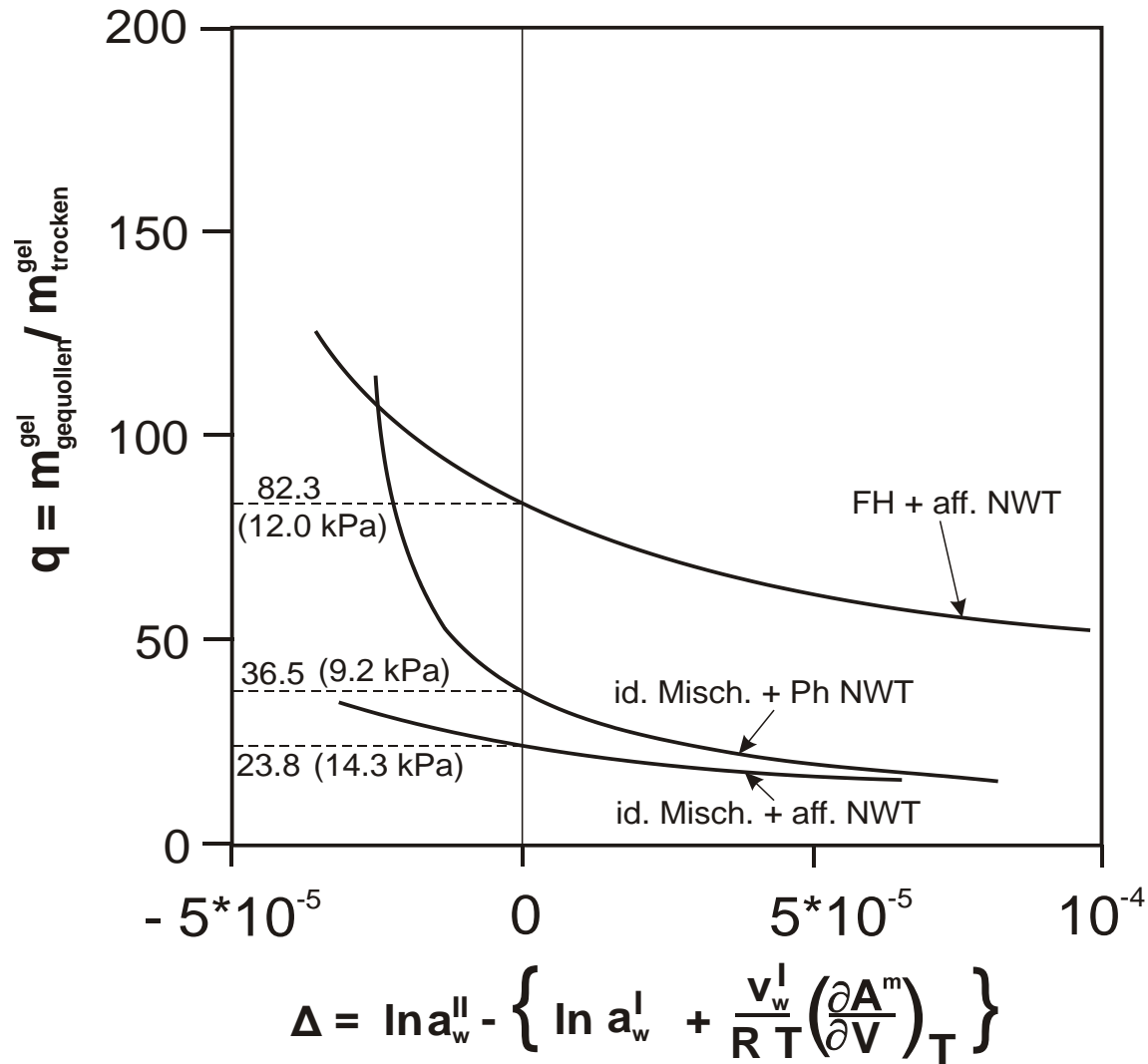


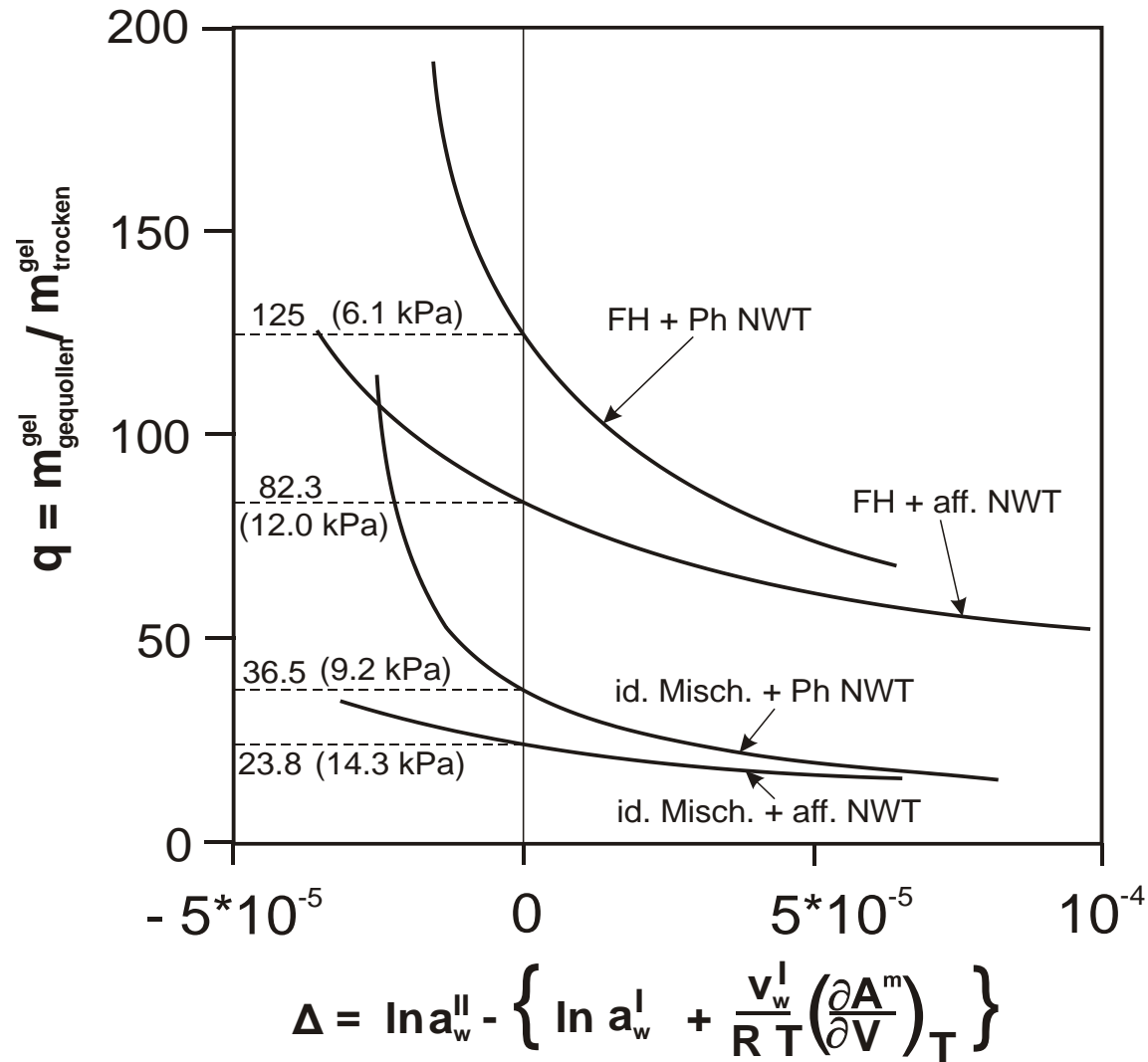


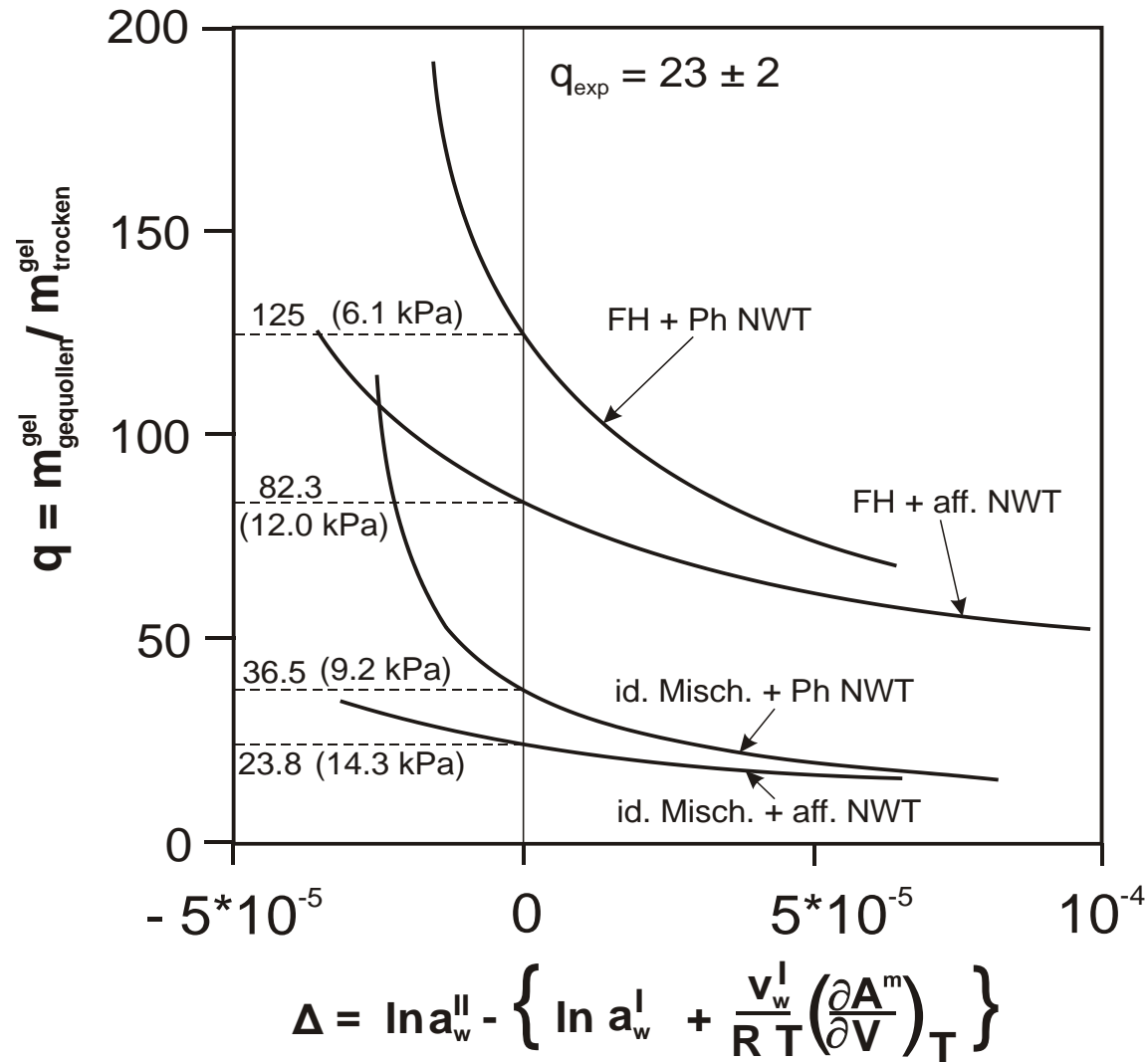
$$p = - \left(\frac{\partial A^{\text{m}}}{\partial V} \right)_{T, n_j}$$











Wie erhält man die Parameter der Ansätze?

Soweit wie möglich aus unabhängigen experimentellen Ergebnissen

z. B. Wasser + Salz (VLE)

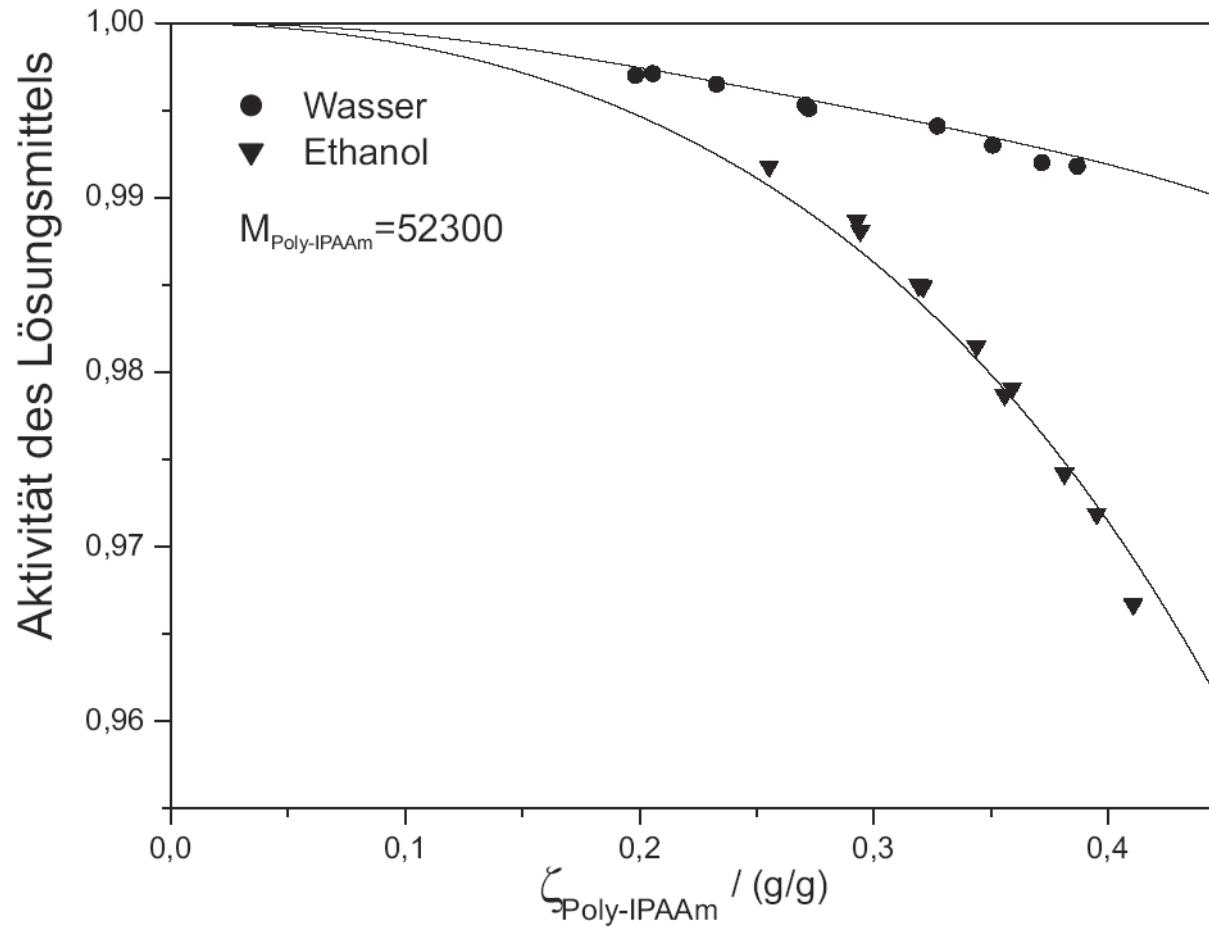
Wasser + organ. Lösungsmittel (VLE bzw. LLE)

Wasser + IPAAm (VLE)

Möglichst wenige Parameter aus exp. Daten mit Gelen

z. B. WW-Parameter IPAAm + Salz

Netzwerkparameter

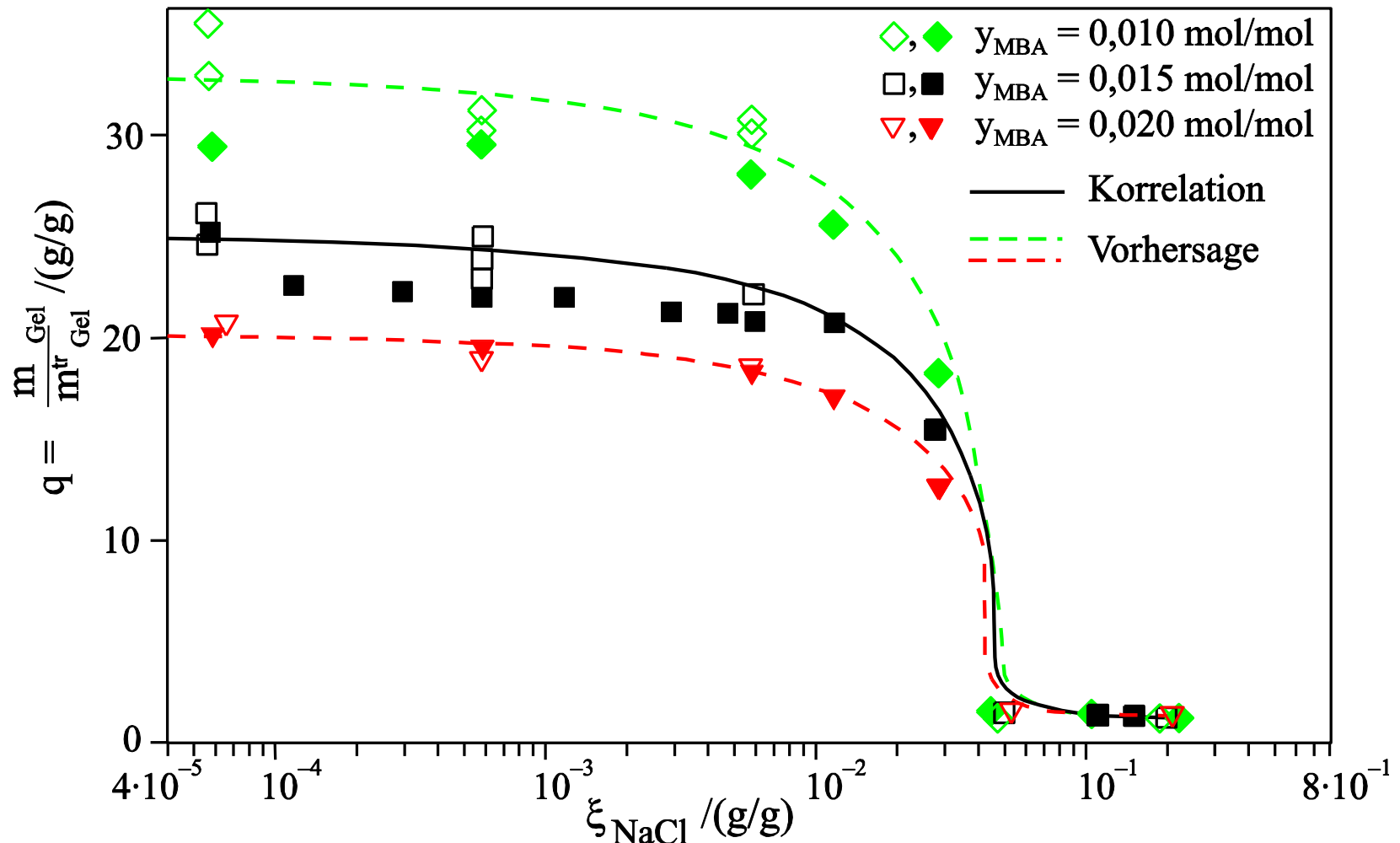


Aktivität von Wasser bzw. Ethanol in Poly-IPAAm Lösungen bei 298 K

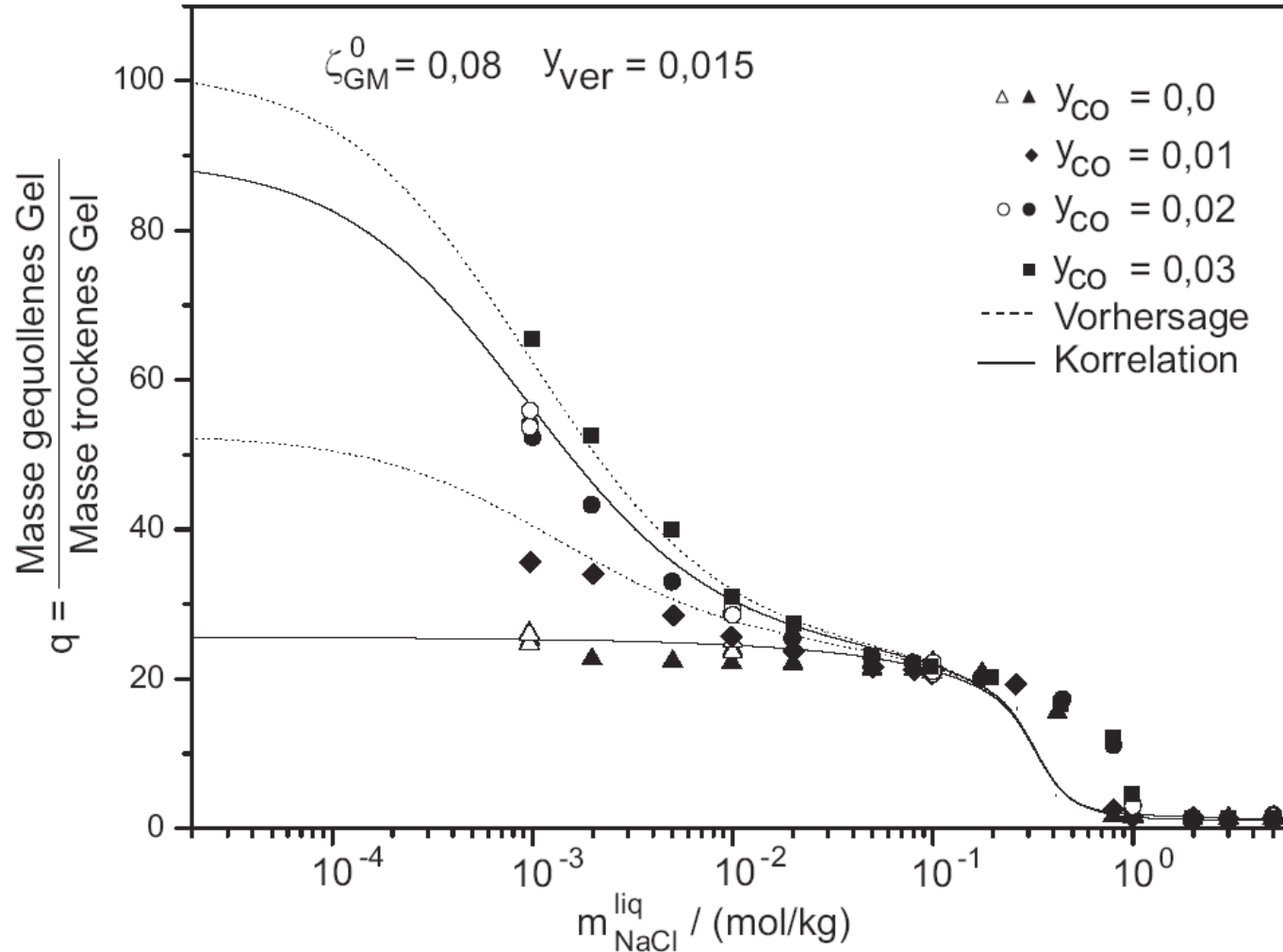
Typische Beispiele

Quellung von IPAAm-Gelen in:

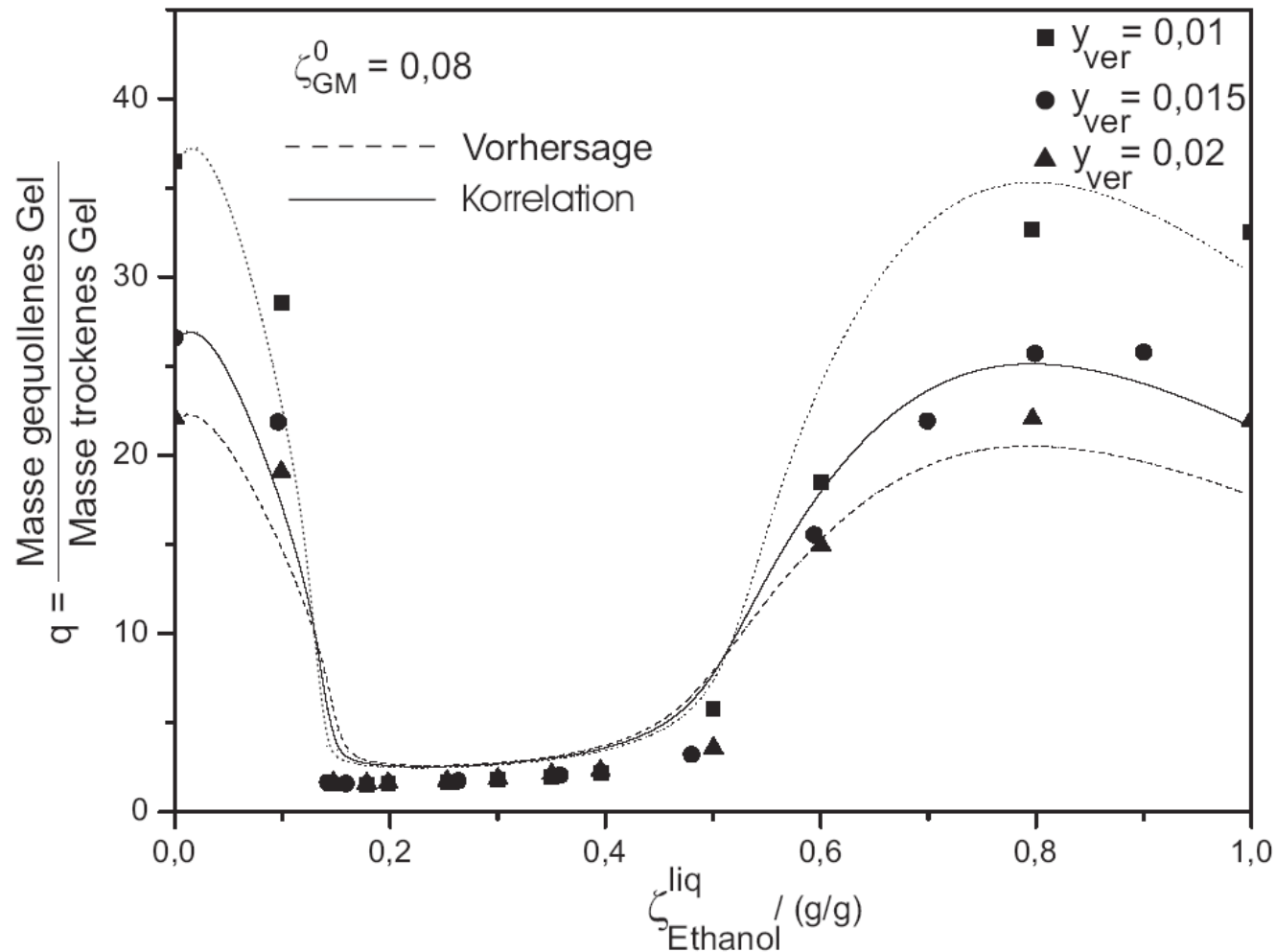




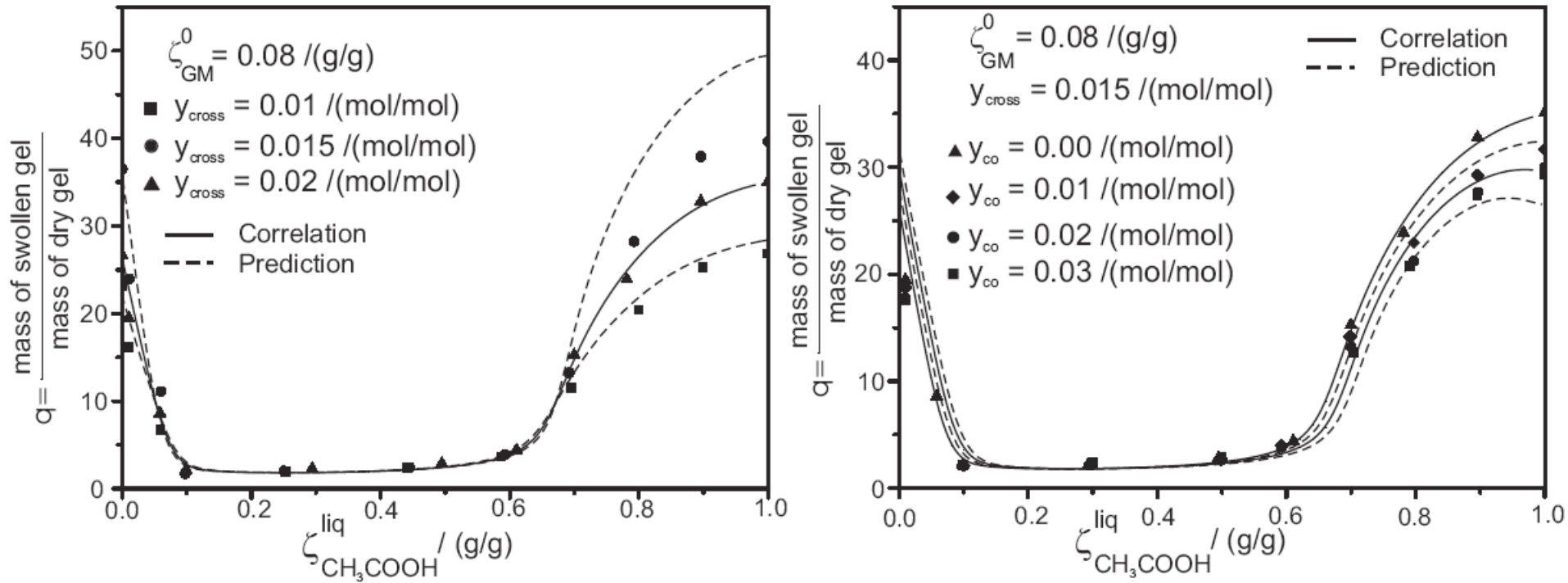
Quellung von IPAAm-Gelen in wässrigen NaCl-Lösungen bei 298 K



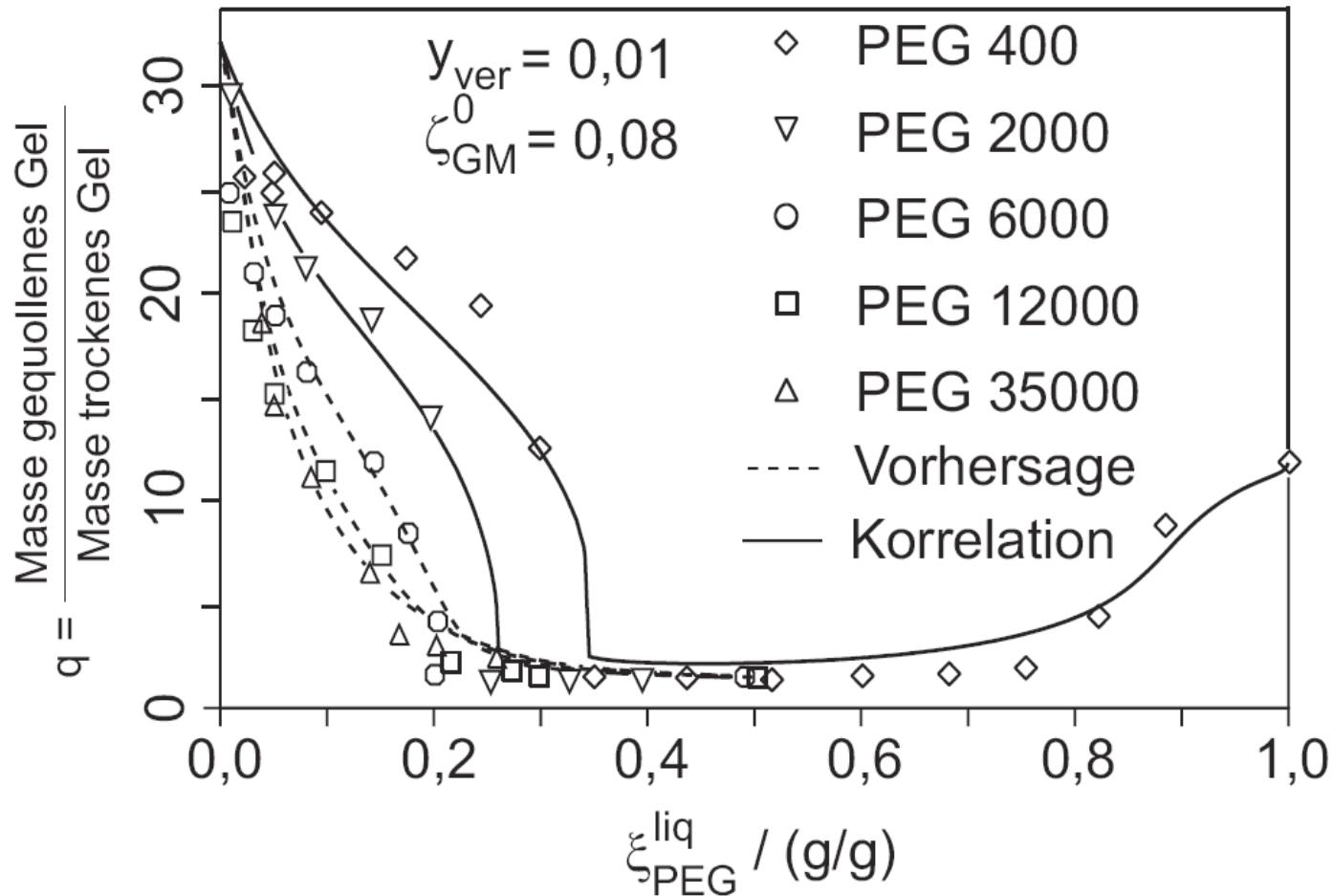
Quellverhalten von IPAAm/NaMA-Gelen in wässrigen NaCl-Lösungen bei 298 K



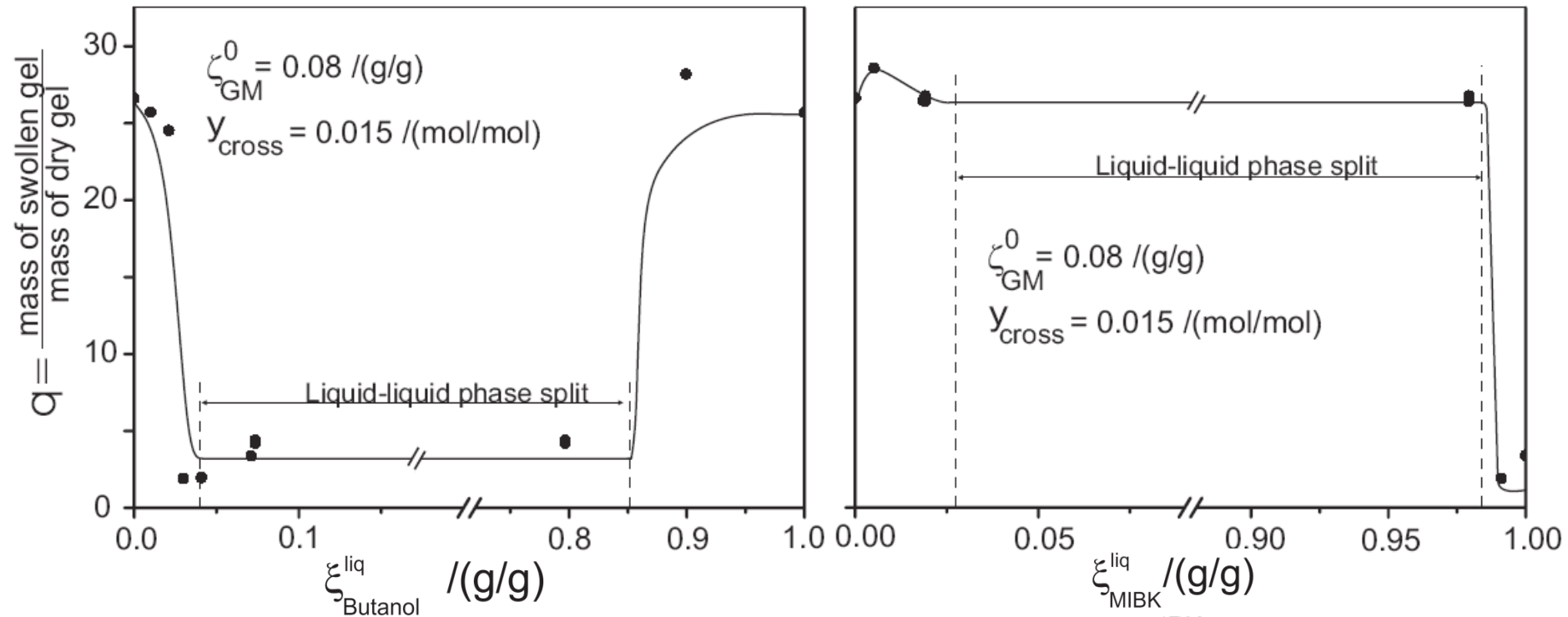
Quellung von IPAAm-Gelen in H₂O + Ethanol bei 298 K



Quellung nichtionischer (links) und ionischer (rechts) IPAAm-Gele in wässrigen Lösungen von Essigsäure



Quellungsgleichgewicht eines IPAAm-Gels in wässrigen Polyethylenglycol-Lösungen bei 298 K



Quellung eines nichtionischen IPAAm-Gels in wässrigen Zwei-Phasen Systemen mit Butanol (links) und Methylisobutylketon (rechts)

Dank

DFG

Konrad - Adenauer - Foundation

Mitarbeiter/innen

Dr.- Ing. J. Thiel

Dr.- Ing. A. Hüther

Dr.- Ing. X. Xu

Frau Dr.- Ing. S. Lammertz

Dr.-Ing. Y. Orlov

Dr.- Ing. V. Ermatchkov

Frau Dr.- Ing. L. Ninni Schäfer