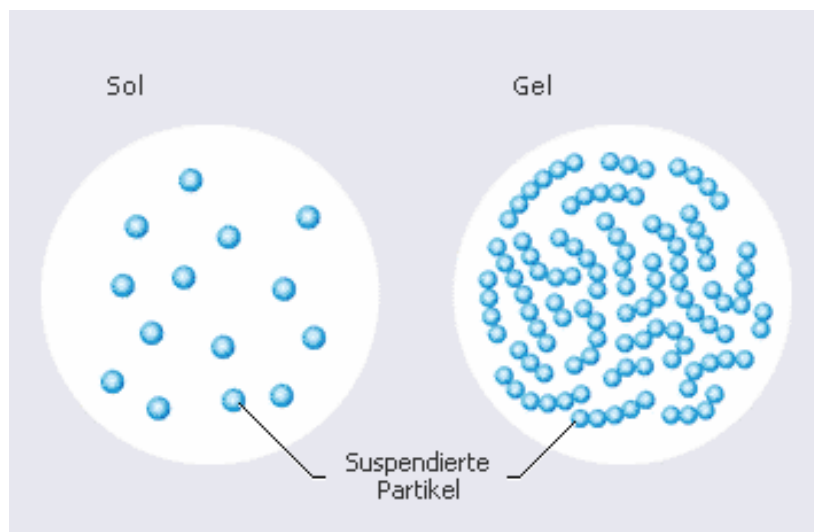


Hausarbeit im Rahmen der Vorlesung Grenzflächen-
und Kolloidchemie im Sommersemester 2006

Gele

Physikalische und chemische Aspekte der Gelbildung



Dozent: Dr. R. Tuckermann

Angefertigt von:

Dennis Chercka und Christoph Geffert

Inhaltsverzeichnis

1. Der Gelzustand	3
1.1 Grundlagen	3
1.2 Aufbau von Gelen	4
2. Quellung von Makromolekülen	5
2.1 Die Absorption und Bindung von Lösungsmitteln	5
2.2 Der Mechanismus der Quellung von Polymeren	6
2.3 Thermodynamik der Quellung	7
2.4 Kinetik der Quellung	8
3. Die Polymer-Gele	9
3.1 Arten der Quervernetzung	9
3.2 Chemisch vernetzte Gele	10
3.2.1 <i>Bildung und Beispiele chemischer Vernetzungen</i>	10
3.2.2 <i>Eigenschaften chemischer Gele</i>	12
3.3 <i>Physikalisch vernetzte Gele</i>	12
3.3.1 <i>Eigenschaften physikalisch vernetzter Gele</i>	14
4. Theorie der Gele	14
4.1 Die Klassische Theorie der Gele	14
4.2 Die Perkolations-theorie	18
4.3 Kinetische Modelle	23
5. Anwendungen und abschließende Betrachtungen	26
6. Literatur	27

1. Der Gelzustand

Gele sind eine Substanzklasse, die sowohl in der Natur als auch in technischen Anwendungen die verschiedensten Aufgaben übernehmen, weswegen ein genaues Verständnis von Vorgängen in Gelen sehr wichtig ist. In dieser Hausarbeit soll näher auf den Gelzustand eingegangen werden, wobei großes Augenmerk auf die Gelbildung gelegt wurde. Hierzu werden neben chemische Vorgängen vor allem physikalische und theoretische Zusammenhänge vorgestellt.

2.1. Grundlagen

Ein *Kolloid* ist eine Dispersion sehr kleiner Teilchen (der Durchmesser liegt zwischen 1 und 500 nm) einer Substanz in einer anderen. Je nach den beiden beteiligten Phasen werden Kolloide unterschiedlich benannt.

Als *Sol* wird sowohl eine Dispersion einer festen in einer flüssigen Phase (wie z.B. Goldcluster in Wasser) als auch eine Dispersion einer festen in einer anderen festen Phase bezeichnet. Eine Dispersion einer Flüssigkeit in einem Gas oder eines Feststoffs in einem Gas wird als *Aerosol* bezeichnet. Eine *Emulsion* ist eine Dispersion einer Flüssigkeit in einer anderen flüssigen Phase (z.B. Milch) und schließlich gibt es Schäume, die Dispersionen von Gasen in Flüssigkeiten (z.B. Sahne) oder von Gasen in Festkörpern darstellen.

Tabelle 1: Typen von Kolloiden [4]

Kolloid dispergierter Stoff	Dispersionsmittel	Bezeichnung	Beispiele
fest	fest	Kristallsol	Goldrubinglas (Glas mit eingelagertem kolloiden Gold)
fest	flüssig	Sol	Kolloider Schwefel in Wasser
		Gel	Gallerten, Gelatine
fest/flüssig	gasförmig	Aerosol	Rauch/ Nebel
flüssig	flüssig	Emulsion	Milch
gasförmig	flüssig/fest	Schaum	Schlagsahne, Seifenschaum

Eine wichtige Eigenschaft von Kolloiden ist ihre Wechselwirkung mit der Umgebung. Lyophile Teilchen ziehen das Lösungsmittel an, lyophobe stoßen es ab. Dabei besitzen Lyophile Kolloide oft chemische Gemeinsamkeiten mit dem Lösungsmittel, wie beispielsweise OH-Gruppen, die die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen ermöglichen.

Ein *Gel* ist nun eine weiche Masse, die entsteht, wenn die Teilchen eines lyophilen Sols (wenn speziell Wasser das Lösungsmittel ist, wird der Begriff *hydrophil* verwendet) das gesamte vorhandene Lösungsmittel absorbiert haben. Der Name „Gel“ leitet sich von Gelatine ab, dem Abbauprodukt von Kollagen. Das Erstarren von Gelatine-Lösungen führte wiederum zum Namen des Effektes (*lat.: gelatum = Gefrorenes*). Polymere und einige Assoziationskolloide, die Gelierungen hervorrufen, werden *Gelierungsmittel* oder *Verdickungsmittel* genannt.

Wird Wasser als Medium für ein Gel verwendet, so wird von einem *Hydrogel* gesprochen, wobei der überwiegende Teil von Gelen, seien es natürliche oder synthetische, auf Wasser basiert. Es gibt zu dem jedoch darüber hinaus auch eine große Anzahl von hydrophoben Gelen, die *Organogele*. Ist das Gelierungsmittel Pektin, so wird umgangssprachlich von „Gelee“ gesprochen. Lässt sich das Gel durch Energiezufuhr verflüssigen, handelt es sich um „Gallerten“. Schleime sind natürlich vorkommende Gele. Im weiteren Sinne gibt es darüber hinaus noch Aero- oder Xerogele, bei denen als Medium Gase vorkommen. Zu ihnen zählen Silikagele oder Tofu.

Da leicht Substanzen in hochgequollene Gele eindringen können sind sie in der Natur ein bevorzugter Zustand.

3.2. Der Aufbau von Gelen

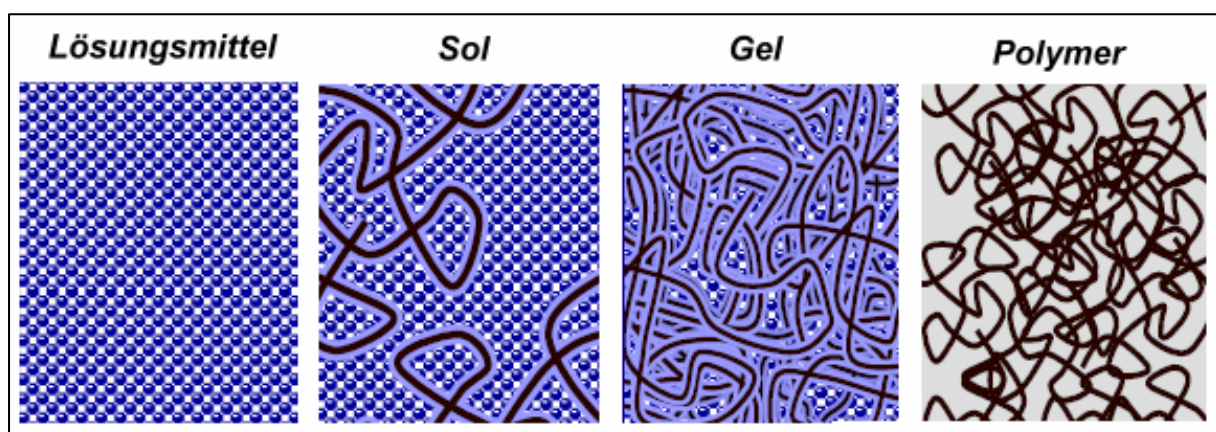


Abbildung 1: Entstehung eines Gels [7]

Gele sind aus zwei Hauptkomponenten aufgebaut, nämlich dem Polymernetzwerk und dem Lösungsmittel. Dabei spielt das Netzwerk die Rolle eines Containers, der ein großes Volumen an Lösungsmittel beinhaltet. Die Polymerkomponente ist meist nur in geringen Konzentrationen von ca. 0,1 – 5% vorhanden. Gele sind unter hydrostatischem Druck nur wenig, durch Scheren jedoch leicht verformbar (*Thixotropie*). Dabei nehmen Gele sowohl die Charakteristika der festen als auch der flüssigen Phase an.

2. Die Quellung von Makromolekülen

2.1. Die Absorption und Bindung von Lösungsmitteln

Die wohl mit am meisten beachtete Eigenschaft von Gelen ist die Quellung. Die Fähigkeit von Gelen, ein Lösungsmittel aufzunehmen, beruht auf der Ausbildung von elektrostatischen Wechselwirkungen, hydrophoben Wechselwirkungen innerhalb des Polymernetzwerkes, Wasserstoffbrückenbindungen und Van-der-Waals-Kräften. Die Stärke der hier aufgezählten molekularen Wechselwirkungen ist zum einen eng mit dem Grad und der Struktur der Vernetzung des eingesetzten Polymers und zum anderen mit der Art der eingesetzten Monomeren verknüpft. Beispielsweise kann Wasser durch polare Gruppen eines Monomers angezogen werden. Die Art der Vernetzung bestimmt die Elastizität und Mobilität des Polymers.

Grundsätzlich bestimmen zwei Parameter die Absorptionsfähigkeit eines Polymers. Der erste stellt die Kompatibilität zwischen dem Polymer und dem eingesetzten Lösungsmittel dar. Der zweite ist ein hoher osmotischer Druck, der unter anderem durch eine hohe Ladungskonzentration innerhalb des Gels hervorgerufen werden kann.

$$\text{Fähigkeit Wasser zu binden} = \frac{\text{Osmotischer Druck} + \text{Kompatibilität (Lsm./ Polymer)}}{\text{Vernetzungsdichte}}$$

2.2. Der Mechanismus der Quellung von Polymergelelen

Grundsätzlich kann der Prozess der Quellung eines trockenen, kristallinen Gels nach der Absorption eines Lösungsmittels durch drei aufeinander folgende Prozesse beschrieben werden:

1. Schritt: Das Lösungsmittel diffundiert in das Polymer-Netzwerk.

2. Schritt: Die kristallinen Polymerketten gehen in einen elastischen Zustand über.

3. Schritt: Das Polymer-Netzwerk diffundiert in das Lösungsmittel.

Das Quellungsverhalten eines Gels wird nun nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt klassifiziert.

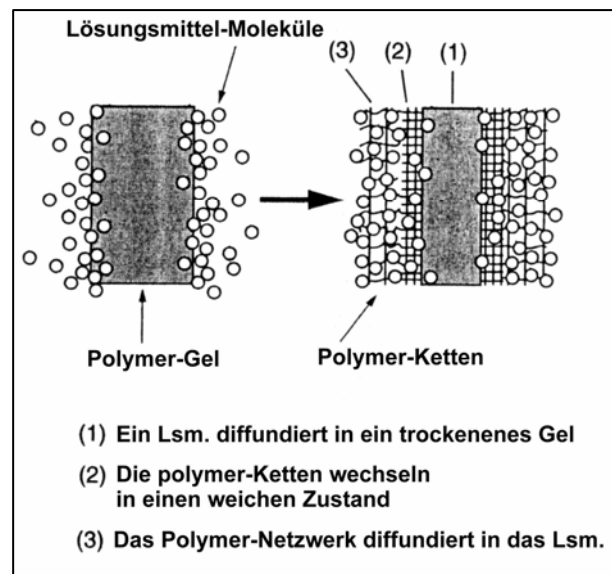


Abbildung 2: Quellungsprozess eines Gels[2]

Ist der erste Schritt der limitierende Faktor, wird nur eine kleine Menge Lösungsmittel absorbiert und die Polymerketten werden kaum aufgeweitet. Auf der anderen Seite kann die Aufweitung schnell erfolgend, wobei in beiden Fällen die Diffusion in das Netzwerk dem zweiten *Fickschen Gesetz* (Gleichung 2.1) gehorcht.

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{dc^2}{d^2x} \quad (2.1)$$

Ist der zweite Schritt der geschwindigkeitsbestimmende, dann gilt für die Quellung nicht das Ficksche Gesetz. Außerdem kann auch der dritte Schritt limitieren. In diesem Fall wird von *kooperativer Diffusion* (vgl. Abschnitt 2.4) gesprochen.

Als Index dafür, ob die Diffusion nach dem zweiten Fick'schen Gesetz erfolgt, wurde die *Deborah-Zahl* eingeführt.

$$DEB = \frac{\lambda}{\theta} \quad (2.2)$$

In der *Beziehung* (2.2) steht für die λ Aufquellungszeit und für die θ Diffusionsdauer. Der Wert dieser Größe verändert sich, während das Gel Lösungsmittel absorbiert. Bei kleinen Veränderungen wird sie jedoch als konstant angenommen, während bei großen Schwankungen die größten und kleinsten Werte einbezogen werden.

Ist $DEB \gg 1$, dann wird der Strukturänderung des Polymers als klein angenommen. Dies ist insbesondere in der ersten Zone der Fall. Auf der anderen Seite kann $DEB \ll 1$ sein, hier liegt eine schnelle Aufweitung des Polymers vor, was besonders in

der dritten Stufe beobachtet werden kann. In jedem Fall gilt jedoch das zweite Fick'sche Gesetz.

Wenn aber $DEB = 1$ ist, dann weicht das Quellungsverhalten vom zweiten Fick'schen Gesetz ab, das Polymer kann sich der Umgebung nicht entsprechend anpassen. Dieses Phänomen taucht oft während der zweiten Stufe der Quellung auf.

2.3. Thermodynamik der Quellung

Schwach vernetzte trockene Polymere absorbieren geeignete Lösungsmittel unter Quellung, wobei Quellung an der Oberfläche beginnt und in das Innere fortschreitet. Die Quellungsgeschwindigkeit muss dabei nicht durch die Diffusionskoeffizienten der Quellungsmittel, sondern kann durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Segmente des Polymers kontrolliert werden. Die Quellung schreitet bis zu einem maximalen Wert fort, da sich die elastischen Rückstellkräfte der vernetzten Ketten immer mehr bemerkbar machen (im Gegensatz dazu lösen sich nicht vernetzte Polymere vollständig auf). Ist schließlich das Quellungsgleichgewicht erreicht, ist die Gibbs-Mischungsenergie von der Polymer-Quellungsschicht genauso groß wie die Gibbs-Energie der Elastizität des Gels. Die Polymerketten lassen sich also demzufolge nicht beliebig aufweiten.

$$\Delta G_{mix} = -\Delta G_{el} \quad (2.3)$$

Ein thermodynamisch gutes Lösungsmittel quillt ein schwach vernetztes Polymer stärker als ein schlechtes.

Die freie Enthalpie von Gelen, die mit der Deformation einhergeht, wird wie in *Beziehung (2.4)* formuliert.

$$\Delta G = \Delta G_{mix} + \Delta G_{el} \quad (2.4)$$

Die freie Mischungsenthalpie ΔG_{mix} kann mit Hilfe der Mischungsentropie ΔS_{mix} und der Mischungsenthalpie ΔH_{mix} ausgedrückt werden.

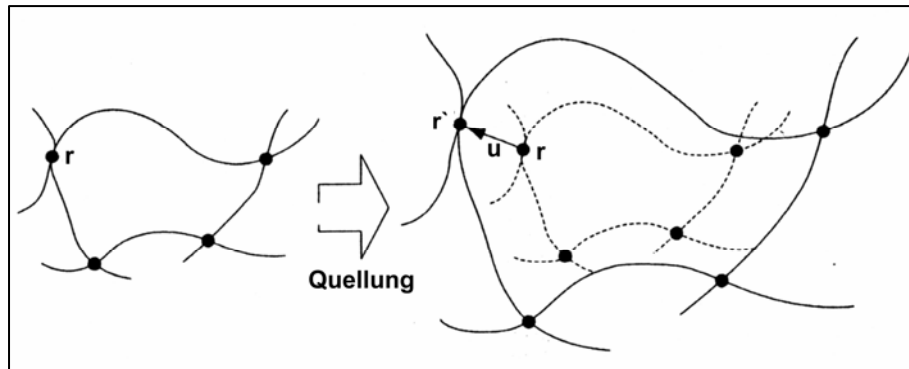
$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (2.5)$$

Die freie Elastizitätenthalpie ΔG_{el} kann auch nach dem in (2.6) stehenden Term definiert werden, hierbei handelt es sich bei ΔS_{el} um die Änderung der Entropie des Polymer-Netzwerks, die dadurch hervorgerufen wird, dass sich das Polymer auf Grund der Aufquellung deformiert.

$$\Delta G_{el} = -T\Delta S_{el} \quad (2.6)$$

2.4. Kinetik der Quellung

Die Quellung von Gelen unterscheidet sich grundlegend von der Diffusion von Gasen



oder Flüssigkeiten.

Ein Gel kann als ein zusammenhängender Körper beschrieben werden.

Wird nun der Punkt r in einem

Abbildung 3: Schematische Quellung eines Gels[2]

Gel-Netzwerk betrachtet, der auf den Punkt r' wandert, so kann der Deformationsvektor u wie im *Ausdruck (2.5)* formuliert werden.

$$u = r' - r \quad (2.7)$$

Für die Wanderung eines mikroskopischen Volumenelements gilt die *Beziehung (2.8)*.

$$F = \nabla \cdot \tilde{\sigma} - f \frac{\partial u}{\partial t} \quad (2.8)$$

In diesem Ausdruck steht $\tilde{\sigma}$ für den Ausdehnungs-Tensor und f für den Reibungskoeffizienten. Die Kraft F ist als ein Produkt aus der Masse des Volumenelementes und der Beschleunigung gegeben.

$$F = \rho \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad (2.9)$$

Die Kraft F kann in jede Richtung eines kartesischen Koordinatensystems wirken, dieser Umstand ist anhand des Nabla-Operators ∇ in *Gleichung (2.10)* wieder zu erkennen. ρ steht in der *Gleichung (2.9)* für die Dichte des Volumenelements.

Eine Komponente eines Netzwerkes ist nicht in Lage für sich alleine zu wandern, ohne weitere Kettenelemente in Mitleidenschaft zu ziehen. Aus diesem Grund handelt es sich bei der Diffusion eines Teilstückes immer um eine kooperative Diffusion, die immer langsamer verläuft als die Diffusion des Lösungsmittels. Unter Einbeziehung sowohl dieses Sachverhaltes als auch der *Beziehungen (2.8)* und *(2.9)* kann *Gleichung (2.10)* mit dem so genannten bulk-Modul K und dem Scher-Modul μ nach einigen Umformungen erhalten werden.

$$f \frac{\partial u}{\partial t} = \mu \nabla^2 u + (K + \frac{1}{3} \mu) \nabla (\nabla \cdot u) \quad (2.10)$$

Die Gleichung (2.10) ist der fundamentale Ausdruck zur Beschreibung der Kinetik der Quellung und sollte aus diesem Grund hier kurz erwähnt sein.

3. Die Polymer-Gele

3.1. Arten der Quervernetzungen

Grundsätzlich können zwei Typen von Quervernetzungen unterschieden werden. Die eine Art basiert auf chemischen Reaktionen (*chemische Gele*), die andere auf Wasserstoffbrückenbindungen und ionischen Wechselwirkungen (*physikalische Gele*). Gele, in denen chemische Bindungen existieren, können nicht mehr desolvatisiert werden, weswegen sie auch *irreversible Gele* genannt werden. Hingegen reagieren physikalische Gele anders auf Temperatur-, pH- und Lösungsmitteländerungen, so dass sie auch als *reversible Gele* bezeichnet werden.

Die Gelbildung ist spezifisch für das jeweils betrachtete System, das heißt, es gibt eine starke Abhängigkeit von dem verwendeten Polymer und dessen Wechselwirkung

mit dem Lösungsmittel. Wichtig ist hierbei, dass die physikalischen Strukturen immer Fehler aufweisen und nicht unendlich groß sein dürfen, denn ein Kristall ist kein Gel, obwohl ein Gel kristallähnliche Bereiche besitzen kann.

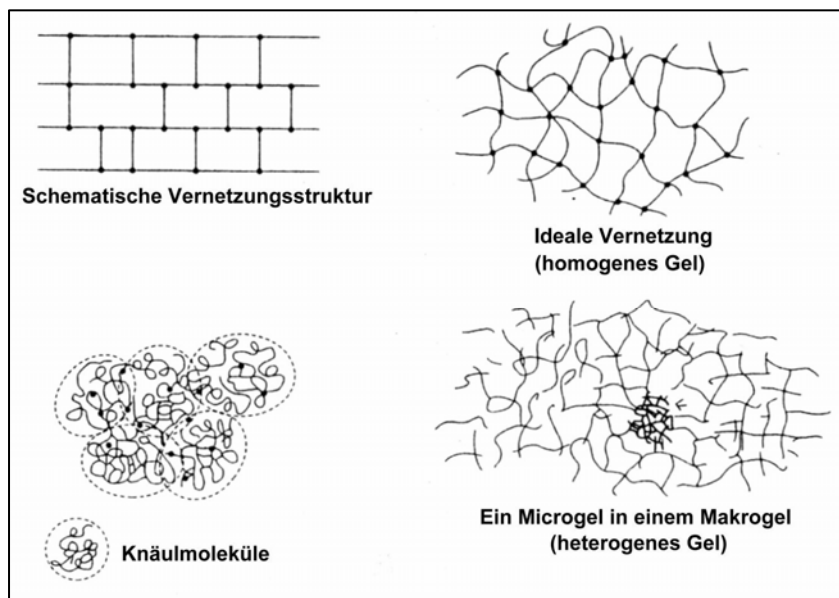


Abbildung 4: Darstellung von Verknüpfungspunkten[2]

Dreidimensional verknüpfte Strukturen werden für gewöhnlich mit einem Gittermodell beschrieben. Es gibt heterogene Gele, in denen verknüpfte Einheiten lokal verdichtet sind und homogene mit gleichmäßig verteilten Einheiten.

Es wird zwischen *Mikro-* und *Makrogelen* unterschieden, wobei deren Entstehung lediglich auf zufälligen Fluktuationen im Abstand der Molekülketten beruht. Wichtig ist die Reaktivität der eingesetzten Monomere, denen ein Polymer zu Grunde liegt. Diese kann nämlich unterschiedlich sein, beispielsweise wenn die Polymerisation durch Licht angeregt wird, denn hier werden Monomere an der Oberfläche stärker aktiviert als solche im Inneren der Reaktionsmischung, was eine unterschiedliche Polymerisationsdichte verursachen kann. Das bedeutet, die Abstände der Verknüpfungs- bzw. Gitterpunkten können stark variieren.

Die Wahrscheinlichkeit Ω , einen Verknüpfungspunkt, der eine Verbindung zu einem anderen Strang herstellt, auf einer Polymerkette anzutreffen, ist durch die *Gleichung* (3.1) gegeben.

$$\Omega = \varepsilon(x - 1) \quad (3.1)$$

ε steht in dieser Beziehung für die Konzentration der verknüpften chemischen Wiederholungseinheiten und x für den Polymerisationsgrad

3.2. Chemisch vernetzte Gele

3.2.1. Bildung und Beispiele chemischer Vernetzung

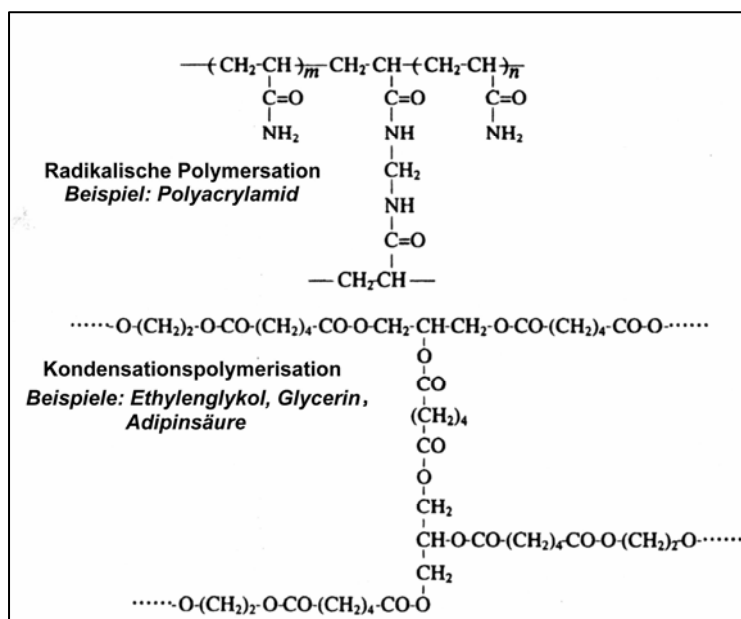


Abbildung 5: Beispiele für chemische Gele [2]

Neben natürlichen Polymeren, die in der Regel wasserlöslich sind und zur Gelbildung eingesetzt werden können, ist es auch möglich, synthetische Polymere einzusetzen. Ein synthetisches Polymer wird mit geeigneten Monomeren erzeugt und ist dem entsprechend aus charakteristischen Wiederholungseinheiten, den so genannten konstitutionellen Einheiten aufgebaut.

Bei der Erzeugung einer Netzwerkstruktur mit Hilfe von kovalenten Bindungen stehen zwei Methoden zur Verfügung. So kann im Zuge der Polymerisation auch gleich die Vernetzung erfolgen, oder die Vernetzung erfolgt, nachdem lineare Polymerketten synthetisiert wurden.

Beide Verfahren können weiter unterteilt werden, da verschiedene Reaktionsmechanismen anwendbar sind. So stehen für erste Verfahren in erster Linie die *radikalische Polymerisation* oder die *ionische Polymerisation* zur Verfügung. Letzteres kann z.B. durch Bildung von Polymeren mittels *Polykondensation* oder *Polyaddition* verwirklicht werden. Hier können ggf. lineare Polymere erhalten werden, die anschließend noch einer Quervernetzung („*crosslinking*“) unterzogen werden müssen. Einige dieser Verfahren werden im Folgenden kurz erläutert.

- **Erzeugung von Gelen durch Polykondensation**

Für den Aufbau von Gelen durch Polykondensation werden mindestens bifunktionale Monomere benötigt wie beispielsweise Ethylenglykol und Phthalsäure. Diese bilden lineare Polymere, durch Zugabe von trifunktionalen Monomeren wie Glycerin kann jedoch der Aufbau eines dreidimensionalen Netzwerkes initiiert werden. Neben der Gelbildung durch Esterbindungen können u.a. auch Amidbindungen Anwendung finden.

- **Erzeugung von Gelen durch radikalische Polymerisation**

Bei dieser sehr gängigen Polymerisationsart werden freie Radikale als Initiatoren eingesetzt. Diese starten die Polymerisation bei niedrigen Temperaturen. Um ein uniformes Netzwerk zu generieren ist es wichtig, dass die Reaktivität der Monomere mit dem der Vernetzungsreagentien übereinstimmt. Als Monomere dienen z.B. Styrol und Vinylacetate. Die Eigenschaften der so erzeugten Gele sind dabei stark von den eingesetzten Monomeren und ihren „*Crosslinkern*“ abhängig. Freie Radikale können beispielsweise mit UV-Licht oder mit Radikalstartern wie z.B. Peroxyden erzeugt werden.

- **Methoden zur Quervernetzung von Polymerketten**

Lineare Polymere müssen einer Vernetzung unterzogen werden, damit sie ein in einem Gel verwendbares Netzwerk bilden. Auch hierfür stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung.

Ein sehr interessantes Verfahren ist das *Plasmaverfahren*, bei dem die Oberfläche des zu vernetzenden Polymers (z.B. Polyethylen) in Kontakt mit einem inert Gas gebracht wird, das Ultraschall ausgesetzt ist. Dabei werden Radikale freigesetzt, die eine Vernetzung initiieren.

Weitere Techniken sind die *Photoaddition* bzw. *Photodimerisation*, die Vernetzung durch *Gammastrahlung* oder die Ausnutzung weiterer *funktionaler Gruppen* wie z.B. bei der Bildung von Urethanbindungen aus Isocyanaten und Polyolen.

3.2.2. Eigenschaften chemisch vernetzter Gele

Wie in Abschnitt 2 bereits dargestellt wurde, ist die Aufquellung eines Gels gelspezifisch. In diesem Abschnitt soll kurz der Zusammenhang zwischen der Quellung und den Eigenschaften eines Gels erläutert werden.

Die Steifigkeit chemisch vernetzter Gele nimmt mit abnehmendem Quellungsgrad Q zu.

$$Q = \frac{V}{V_0} \quad (3.2)$$

In der *Beziehung* (3.2) steht V für das Volumen des gequollenen Gels und V_0 für das Volumen des trockenen. Je niedriger der Quellungsgrad, umso größer ist die Massenkonzentration c des polymeren im Gel.

$$c = \frac{1}{Q \cdot v_0} \quad (3.3)$$

v_0 steht in der *Formel* (3.3) für das spezifische Volumen des trockenen Gels. Die Steifigkeit eines Gels ist durch das *Elastizitätsmodul* gegeben. Es wird durch Kompressionsmessungen bestimmt.

$$E = K \cdot N_c \quad (3.4)$$

In (3.4) steht N_c ist die Zahlenkonzentration der elastischen Netzwerkketten.

3.3. Physikalisch vernetzte Gele

In den vorhergehenden Abschnitten wurde bereits die Vernetzung durch kovalente Bindungen beschrieben. Darüber hinaus ist es jedoch ebenso möglich, Netzwerke mittels physikalischer Bindungen aufzubauen.

Dazu gehören Wasserstoffbrückenbindungen, Koordinationsbindungen, hydrophobe Bindungen, van der Waals Bindungen und weitere elektrostatische Wechselwirkungen. Generell bilden diese Wechselwirkungen Kreuzungszonen wie Mikrokristalle, Komplexe und Mizellen, die im Folgenden kurz vorgestellt werden.

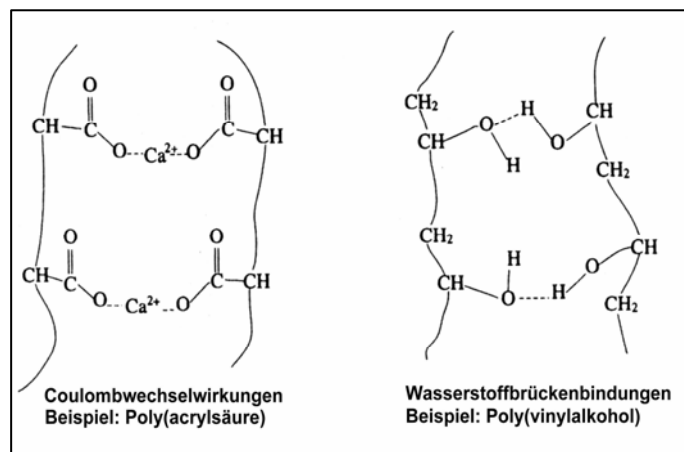


Abbildung 6: Beispiele für physikalische Gele [2]

- **Vernetzung durch Wasserstoffbrückenbindung**

Wasserstoffbrückenbindungen können beispielsweise zwischen zwei verschiedenen Polymeren gebildet werden, bei denen Donor- und Akzeptorgruppen optimal positioniert werden können. Als Donoren können Polymere aus Polyarylaminen und Polyvinylalkoholen dienen, als Akzeptoren fungieren unter anderem Polyethylglykole. Die Präparation solcher Gele ist verhältnismäßig leicht.

Wasserstoffbrückenbindungen sind insbesondere bei Gelen aus natürlichen Polymeren wie Polysacchariden sehr wichtig. Die Bindungsstärke beträgt ca. 40 – 400 kJ/mol.

- **Vernetzung durch koordinative Bindungen**

Polymere mit Seitenketten, die als Liganden von komplexen fungieren können, wie z.B. Polyole, Polyamine und Polyacrylsäuren, bilden Netzwerke, indem sie Wechselwirkungen mit Metallionen eingehen. Die Bindung wird eher über koordinierende Lösungsmittelmoleküle ausgebildet als direkt durch Bindung des Zentralatoms an den Chelaten. Die Stabilität der Komplexverbindungen entscheidet auch über die Stabilität der erhaltenen Gele, wobei die Polymermolekülmasse, Konzentration des Lösungsmittels, Lösungsmitteltyp und Salzkonzentration hier eine große Rolle spielen. So zerfallen einige Gele bei hohen Temperaturen und bilden ein Sol,

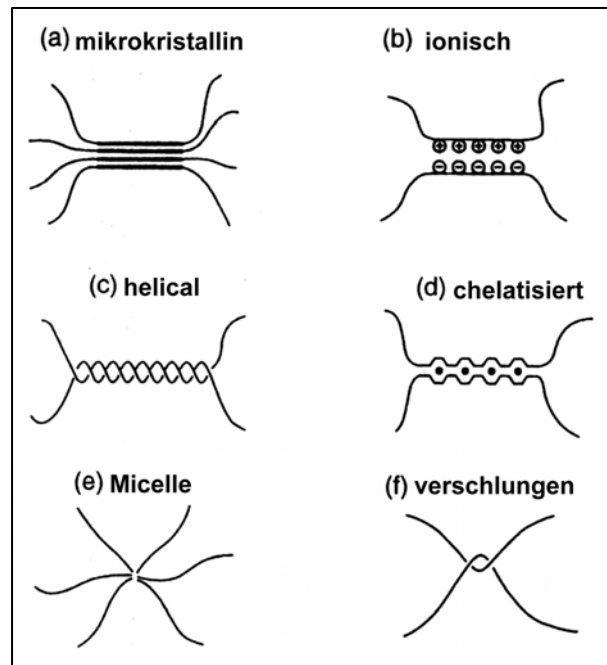


Abbildung 7: Vernetzungsarten [2]

wenn die koordinativen Bindungen mit dem Metallatom nicht ausreichend stark sind.

- **Vernetzung durch hydrophobe Bindungen**

Eine wässrige Lösung von Methylcellulose einigen Proteinen gelieren über die Bildung von Mizellen, da ihre hydrophoben Seitenketten dazu neigen, sich zusammenzulagern, wobei die treibende Kraft dabei eine positive Entropieänderung ist.

- **Vernetzung durch van der Waals Bindungen**

Sterisch sehr Anspruchsvolle Seitenketten eines Polymers ermöglichen eine mikrokristalline Anordnung. Gele, die sich hauptsächlich auf Grund von van der Waals Kräften bilden, sind oft sehr inhomogen und neigen zur Trübung.

- **Weitere Vernetzungsarten**

Xanthan wird als Verdickungs- und Suspensionsmittel in Lebensmitteln und Pharmazeutika eingesetzt. Dieses Gelierungsmittel verfügt über lange Seitenketten, die leicht ineinander verschlingen und so ein Netzwerk ausbilden können.

Gele, die auf z.B. Agargrose, Gelatine oder Agropectin basieren, bilden helicale Bindungen aus, die auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen –NH und –OH Gruppen basieren.

3.3.1. *Eigenschaften physikalisch vernetzter Gele*

Bei physikalisch vernetzten Gelen wird im Allgemeinen das Schermodul μ gemessen und nicht das Elastizitätsmodul E . Beide Größen sind jedoch über die *Beziehung 3.5*) miteinander verbunden.

$$E = 2 * G(1 + \mu) \quad (3.5)$$

4. Theorie der Gele

Für den theoretischen Umgang mit dem Begriff *Gel* hat Flory das Phänomen in vier Morphologien unterteilt:

- Gel Typ I:** Geordnete Lamellenstruktur
- Gel Typ II:** Polymergele mit vollständig zufälligem(und dadurch homogenen) Aufbau aus kovalenten Bindungen
- Gel Typ III:** Polymergele mit lokaler Nahordnung die durch physikalische Wechselwirkungen gebildet werden.
- Gel Typ IV:** komplett amorphe Strukturen^[2]

4.1 Die Klassische Theorie der Gele

Die klassische Theorie, of auch als *Flory-Stockmeyer (FS) Modell* bezeichnet, ist für Typ-II-Gele entwickelt worden. Sie liefert analytische Ergebnisse basierend auf der statistischen Theorie der Dendriten.

Dieses Modell wurde für die Polymerisation mittels Polykondensation (*vgl. Kap.3*) entwickelt. In diesem Modell reagieren z-funktionale Struktureinheiten (Monomere mit z funktionellen Gruppen) schrittweise miteinander, um ein Polymer zu bilden. Für das FS-Modell werden einige Vereinfachungen vorgenommen. Die zwei Annahmen mit den größten Folgen sind:

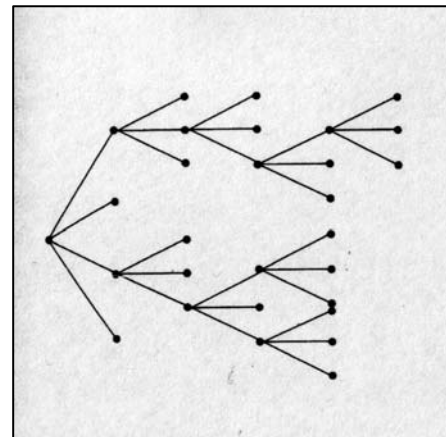
1. Die Aktivität aller funktionellen Gruppen ist unabhängig vom Reaktionsfortschritt. Also ist die Aktivität der n -ten funktionellen Gruppe eines Monomers identisch mit der Aktivität der $(n-x)$ -ten Gruppe nach x -maliger Polykondensation. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Bindung gebildet wird, beträgt also P .
2. Die Polymerisation läuft nur zwischen zwei Struktureinheiten (intermolekular) und nicht innerhalb einer Struktureinheit (intramolekular) ab. Die Struktur wächst wie die Äste eines Baumes. Das mathematische Modell wird als *Cayley-Baum* oder *Bethe-Gitter* bezeichnet (vgl. Cayley-Baum). Wird entlang eines Zweiges des Cayley-Baums gewandert, so existieren an jeder Verzweigung $(z-1)$ Möglichkeiten den Pfad fortzusetzen. Die Wahrscheinlichkeit einen vollständig polymerisierten Knoten zu erreichen beträgt $(z-1)^*P$. Jeder Zweig des Baumes wächst in nur eine Richtung und führt so immer in ein neues Gebiet. Es wird also die Bildung von Schleifen (Ringern) vernachlässigt.

Der *Gelpunkt* ist definiert als der Punkt, in dem die Äste den gesamten Raum durchspannen (der spanning Cluster gebildet ist) und mindestens ein vollständiger Pfad durch den Raum existiert.

Statistisch muss also gelten: $(z-1)*p \geq 1$. Damit ergibt sich für den Gelpunkt P_c :

$$P_c = \frac{1}{(z-1)} \quad (4.1)$$

Für Monomere mit zwei funktionellen Gruppen $z = 2$ ergibt sich $P_c = 1$. Es können sich nur lineare Ketten jedoch keine Netzwerke bilden. Ein polymeres Gel



kann nicht aus bifunktionellen Monomeren aufgebaut werden. Für Silicagel ($z = 4$) ergibt sich der Gelpunkt zu $P_c = 1/3$. Die Gelbildung wird also erwartet nachdem $1/3$ aller möglichen Siloxanbindungen gebildet sind.

Nun soll die Wahrscheinlichkeit P eine noch nicht abreagierte Bindungsstelle eines z -funktionellen Monomers in einem X -mer (i.e. einem Polymer, das aus X Monomeren aufgebaut ist) zu finden. Ein X -mer besitzt $X-1$ vollständige Bindungen (jede mit der Wahrscheinlichkeit P) und $(z-2)*X+1$ nicht ausgebildeten Bindungen (jede mit der Wahrscheinlichkeit $1-P$). Die Wahrscheinlichkeit ein X -mer mit einer bestimmten Konfiguration zu finden ergibt sich zu:

$$P^{X-1} * (1-P)^{(z-2)X+1}$$

(4.2)

Implizit werden hier Gele ausgeschlossen, da sie nicht über $(z-2)*X+1$ freie Bindungsstellen verfügen.

Die Wahrscheinlichkeit P_x dass eine beliebige Bindung Teil eines X-Mers mit bestimmter Konfiguration ist, ergibt sich zu:

$$P_x = C_x * P^{X-1} * (1-P)^{(z-2)X+1} \quad (4.3)$$

Wobei C_x die Anzahl der möglichen X-Merkonfigurationen angibt, gegeben durch:

$$C_x = \frac{(z * X - X)!}{(z * X - 2X + 1)! * X!} \quad (4.4)$$

Aus der Anzahl der nicht-reagierten Bindungen gemittelt sich die Wahrscheinlichkeit P_x nach:

$$P_x = n_x * \frac{(z-2)X+1}{n_0 * z(1-P)} \quad (4.5)$$

n_x = Anzahl der X-Mere, n_0 = Anzahl der Monomere im Ausgangszustand.

Der Gewichtsanteil W_x eines X-Mers ergibt zu:

$$W_x = \frac{n_x * X}{n_0} = \left[\frac{z * X (z * X - X)!}{(z * X - 2X + 2)! * X!} \right] * P^{X-1} (1-p)^{2+(z-2)X} \quad (4.6)$$

In *Abbildung 9* ist der Gewichtsanteil W_x gegen den Polymerisationsgrad p aufgetragen.

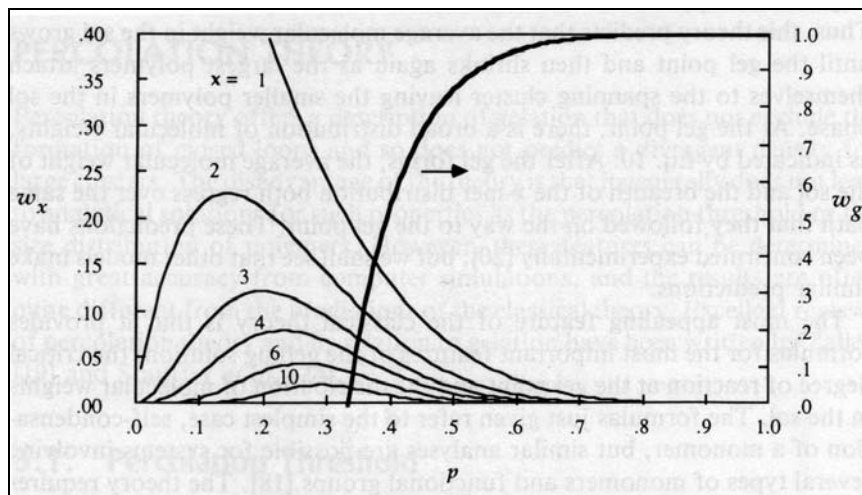


Abbildung 9: Gewichtsanteile unterschiedlicher X-Mere (W_x , $X = 1$ bis 10) und eines Gels (W_g) in einer Polymerisation eines tetravalenten Monomers ($z=4$) in Abhängigkeit des Reaktionsgrades p [1]

Wird der Klammerausdruck aus Gleichung (4.6) mit der Stirlingformel approximiert, so erhält man für den Gewichtsanteil W_X folgende Proportionalität:

$$W_X \sim X^{-\frac{3}{2}} \quad (4.7)$$

Für die Anzahl der X-Mere erhält man analog folgende Proportionalität:

$$n_X \sim X^{\frac{5}{2}} \quad (4.8)$$

Die Summe der Gewichtsanteile W_X ergibt W_s , den Gewichtsanteil der Polymere in der Sol-Phase. Unterhalb des Gelpunktes gilt $W_s = 1$. Oberhalb des Gelpunktes gilt $W_s < 1$ und für den Gewichtsanteil des Gels W_g : $W_g = 1 - W_s$. Es ist ebenfalls möglich, W_g wie folgt zu ermitteln:

$$W_s = \sum_X W_X = \frac{(1-P)^2 \beta}{(1-\beta)^2 P} \quad (4.9)$$

In dieser Gleichung wird die Summe über alle Partikel mit endlicher Größe gebildet. β ergibt sich als die kleinste Lösung für die Gleichung:

$$\beta(1-\beta)^{z-2} - P(1-P)^{z-2} = 0 \quad (4.10)$$

Der Wachstum des Gelanteils in Abbildung 9 wurde nach Gleichung 4.9) berechnet [1]. Der Graph beschreibt das Wachstum eines tetrafunktionalen Systems ($z = 4$, z.B. Silicagel). Es ist deutlich zu erkennen, dass nach dem Gelpunkt zuerst große Oligomere (z.B. $X = 10$) aus der Sol-Phase verschwinden und folglich in die Gel-Phase übergehen. Die Spezies mit dem größten Gewichtsanteil in der Sol-Phase W_X ist das Monomer. Nach der FS-Theorie wird also ein Wachstum des durchschnittlichen Molekulargewichtes in der Sol-Phase mit der Annäherung an den Gelpunkt vorhergesagt. Nach dem Gelpunkt sinkt W_s sehr schnell, da sich anfänglich vor allem große Oligomere an den spanning Cluster anlagern. Im Gelpunkt besteht nach Gleichung 4.7) eine weite Verteilung der Gewichtsanteile W_X . Diese Vorhersagen konnten experimentell belegt werden [1].

Der größte Vorteil der klassischen Theorie ist, dass sie analytisch lösbare Ausdrücke für die wichtigsten Eigenschaften des gelbildenden Systems liefert: Gleichung 4.1) für den Gelpunkt und Gleichung 4.9), die die Verteilung der molekularen Massen angibt. Die angeführten Gleichungen gelten nur für eine Polymerisation durch Selbstkondensation, dem einfachsten Fall der Gelbildung.

Wie bereits erwähnt, basiert die FS-Theorie auf der Annahme, dass die Reaktivität der funktionellen Gruppen unabhängig vom Reaktionsfortschritt ist. Dies ist meistens nicht richtig, stellt aber eine adäquate Vereinfachung dar. Die andere Vereinfachung, dass keine Ringbildung bei der Gelbildung stattfindet hat zwei Folgen. Zum einen wird der Gelpunkt P_c laut Stockmayer immer zu niedrig vorhergesagt. Nur für eine unendlich konzentrierte Polymerlösung wird P_c exakt vorhergesagt. Zum andern wird physikalisch falsch vorhergesagt, dass sich die Dichte des Polymers proportional mit dem Volumen vergrößert. Bereits nach der sechsten Generation ergibt der Cayley-Baum eine vollständig dichte Struktur. Nach FS kann auch unter diesen Bedingungen ein Polymer weiter wachsen.

4.2 Die Perkolationstheorie

Die *Perkolationstheorie* wurde in den fünfziger Jahren des letzten Jahrhunderts von den Mathematikern Broadbent und Hammersely entwickelt^[3]. Ziel war es, ein Modell zu finden, das ist der Lage ist, die Fragen, wie tief wird Wasser in ein poröses Gesteinsmaterial eindringen, wann nur die Oberfläche benetzt und wann vollständige Durchdringung stattfindet, zu beantworten. Als entscheidende Größe (kritische Eigenschaft) wurde die Porengröße identifiziert. Seitdem wird die Perkolationstheorie auf viele Bereiche mit einem kritischen Schwellenwert (von Elektrotechnik bis Sozialwissenschaften) angewendet. In den achtziger Jahren konnten Hermann und Staufer zeigen, dass die Perkolationstheorie auch auf die Bildung von Gelen angewendet werden kann. Sie stellten fest, dass das FS-Modell die gleichen Ergebnisse liefert, wie die Perkolationstheorie angewendet auf ein Bethe-Gitter.

Abbildung 10 zeigt die Anwendung der Perkolationstheorie auf einen quadratischen Verband: Ausgehend von einem leeren Gitter werden auf die Bindungsstellen (Kreuzungspunkte des Gitters) zufällig Kreise (i.e. Monomereinheiten) verteilt. Liegen zwei Kreise in Nachbarschaft zueinander, werden sie durch eine Bindung verknüpft. Dieser Vorgang wird als Besetzungsp Perkolation bezeichnet, und erzeugt Cluster der Größe s (der kritischen Eigenschaft) mit der Häufigkeit n_s . Wächst der Anteil der belegten Bindungsstellen p (in *Abbildung 10* von A nach B nach C), so wächst auch die durchschnittliche Clustergröße s_{av} . Die Perkolationsschwelle p_c ist erreicht, wenn der spanning Cluster auftritt ($s_{av} \rightarrow \infty$), also der Gelpunkt erreicht ist. In Abschnitt C von *Abbildung 10* ist der Gelpunkt P_c weit überschritten.

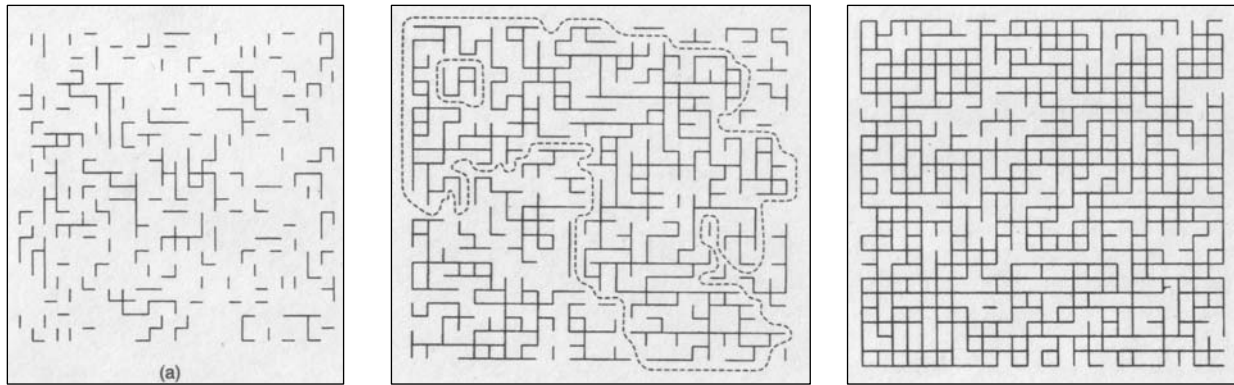


Abbildung 10: Besetzungspertikulation an einem quadratischen Gitter. bei drei unterschiedlichen Werten für p ($p= 0,25$; $0,5$ und $0,75$) Es werden unterschiedliche Clustergrößen (s) illustriert. Bei $p = 0,75$ ist ein spanning Cluster erreicht.

Ein zweites Perkolationsmodell das zur Beschreibung von Gelen eingesetzt wird, stellt die Bindungspertikulation dar. In diesem Modell werden Bindungen zufällig auf ein vollständig besetztes Gitter verteilt. Dieses Modell beschreibt den Vorgang der Gelbildung realistischer als die Besetzungspertikulation.

In Tabelle 2 ist die Perkolationschwelle p_c für verschiedene Gittertypen (und Dimensionen von $d = 1$ bis 6) aufgeführt. Eine Betrachtung der Werte ergibt, dass im dreidimensionalen Fall die Perkolationschwelle von Gittertyp abhängig ist. Dies ist nicht mit der Realität vereinbar, da die Gelbildung nicht in einem Gitter abläuft.

Tabelle2: Perkolationschwelle für verschiedene Gitter (Nach[1])

Dimension d	Gittertyp	Koordinationszahl z	$P_{c,FS} = 1/(z-1)$	P_c Bindung	P_c Besetzung
1	Kette	2	1	1	1
2	Dreieck	6	0.200	0.347	0.500
2	Würfel	4	0.333	0.500	0.593
2	Kagomé	4	0.333	0.45	0.653
2	Honigwabe	3	0.500	0.653	0.698
3	fcc	12	0.091	0.119	0.198
3	bcc	8	0.143	0.179	0.245
3	sc	6	0.200	0.247	0.311
3	Diamant	4	0.333	0.388	0.428
3	rcp ^b	~ 8	~ 0.143	-	~0.27
4	sc	8	0.143	0.160	0.197
4	fcc	24	0.043	-	0.098
5	sc	10	0.111	0.118	0.141
5	fcc	40	0.026	-	0.054
6	sc	12	0.091	0.094	0.107

Fcc = kubisch raumzentriert, bcc = kubisch flächenzentriert, sc = kubisch, rcp = zufällige dichteste Packung (rcp ist empirisch ermittelt) [1]

Wird jedoch die Koordinationszahl der Gitter als die Anzahl der funktionellen Gruppe aufgefasst, erhält man einen zur FS-Theorie analogen Ausdruck:

$$p_{c,FS} = \frac{1}{(z-1)} \quad (4.11)$$

Der Vergleich der Werte für $p_{c,FS}$ und p_c^{Bindung} zeigt, dass die Werte sich mit steigender Dimensionalität d , einander annähern. Für den Fall $d \geq 6$ sind die Ergebnisse identisch. Ein mögliches Erklärungsmodell ist, dass die Koordinationszahl mit dem Anstieg von d stark wächst und ab $d = 6$ die Kugelpackung als dicht aufgefasst werden kann. In diesem Fall ist die, für die exakte Gültigkeit des FS-Modells nötige, unendliche Konzentration des Monomers in der Reaktionsmischung erreicht. Für den dreidimensionalen Fall gilt, in Übereinstimmung mit dem Experiment, dass p_c^{Bindung} größer als $p_{c,FS}$ ist.

Das Perkulationsmodell wird hauptsächlich dazu eingesetzt, die Eigenschaften eines Gels in der Nähe des Gelpunktes P_c vorherzusagen. Es ist möglich, eine Funktion in der Nähe des Gelpunktes (z.B. die durchschnittliche Clustergröße $s_{av}(P)$) durch eine Erweiterung wie folgt darzustellen:

$$s_{av} = c(P_c - P)^{-\gamma} + (P_c - P_1)^{-\gamma_1} + (P_c - P_2)^{-\gamma_2} + \dots \quad (4.12)$$

Es wird angenommen das p sich von unten an P_c annähert, und damit gilt: $\gamma > \gamma_1 > \gamma_2 > \dots$

Wird nun P weit genug an die kritische Schwelle P_c angenähert, so wird der erste Term des Ausdrucks ausreichend exakt für die vollständige Beschreibung des Vorgangs. Der Exponent des ersten Terms (im diesem Fall γ) wird als kritischer Exponent bezeichnet. Kritische Exponenten sind unabhängig vom Raumgitter. In Tabelle sind kritische Exponenten für einige untersuchte Eigenschaften aufgeführt. Die letzte Spalte (Wert des Exponenten für $d = 6$) gibt die Werte an, die nach FS erhalten und für einen direkten Vergleich angegeben werden.

Tabelle 3: Kritische Exponenten in der Nähe der Perkolationsgrenze (Nach [1])

Eigenschaft	Skalierung nahe der Perkolationsschwelle	Exponent	Wert des Exponenten für d = 2	Wert des Exponenten für d = 3	Wert des Exponenten für d = 6
Gelanteil	$P(p) \sim (p - p_c)^\beta$	β	0.14	0.40	1
Leitfähigkeit	$\sigma(p) \sim (p - p_c)^\gamma$	σ	1.1	1.65	3
Durchschnittliche Clustergröße	$s_{av}(p) \sim (p - p_c)^{-\gamma}$	γ	2.4	1.7	1
Überspannte Länge der Clusters	$l_{av} \sim (p - p_c)^{-\nu}$	ν	1.35	0.85	0,5
Viskosität	$\eta(p) \sim (p - p_c)^{-\kappa}$	κ	–	0, 0.7, 1.3 ^a	–
Elastizitätsmodul	$G(p) \sim (p - p_c)^{-\tau}$	τ	–	$t \leq T \leq 4^a$	3
Größenverteilung der Cluster ($s \rightarrow \infty$)	$n_s(s) \sim s^{-\tau}$	τ	2.06	2.2	$\frac{5}{2}$
Verteilung der überspannten Länge ($s \rightarrow \infty$)	$l(s) \sim s^{-\frac{1}{d_f}}$	d_f	1.9	2.5	4

Die klassische Theorie gibt den kritischen Exponenten für die durchschnittliche Clustergröße mit $\gamma = 1$ an, die Perkolationstheorie ermittelt hingegen einen Wert von $\gamma = 1.7$. Ähnlicher sind die Werte für den Exponenten der Größenverteilung der Cluster ($\tau_{d=3} = 2.2$ respektive $\tau_{d=6} = 2.5$).

Die zwei am häufigsten untersuchten Eigenschaften in gelbildenden Systemen sind die Viskosität η und das Elastizitätsmodul G . Die theoretische Herleitung dieser dynamischen Größen aus der Perkolationstheorie ist nicht durchgängig möglich. Der Ansatz nach Stauffer zur Herleitung der Viskosität soll nun vorgestellt werden. Es wird ausgegangen von der Einsteingleichung für die Viskosität η eines Sols.

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5\phi + \dots) \quad (4.13)$$

η_0 ist die Viskosität des Solvents und ϕ der Volumenanteil des Polymers.

Um die Veränderung der Viskosität in der Nähe des Gelpunktes zu repräsentieren, wird ein Ausdruck mit folgender Form gesucht:

$$\eta \propto (p_c - p)^{-\kappa} \quad (4.14)$$

Der Volumenanteil wird ausgedrückt durch:

$$\Phi = \sum_s n_s R^3(s) \quad (4.15)$$

Wobei n_s die Anzahl und R der Radius eines Clusters mit s Monomeren darstellt.

Da n_s und $R(s)$ in der Nähe des Gelpunktes divergieren und unter Vernachlässigung der höheren Terme in Gleichung 4.13) erhält man folgenden Zusammenhang zwischen dem kritischen Punkt p_c und der Viskosität η :

$$\begin{aligned} \eta &\propto \log(p_c - p) \quad (\text{Perkolation}) \\ \eta &\rightarrow (\text{Konstant}) \quad (\text{Klassische Theorie}) \end{aligned} \quad (4.16)$$

Demnach ergibt sich aus der Perkolationstheorie, dass der Wert des Exponentialfaktor k aus *Gleichung 4.14*) $k = 0$ beträgt. Wird hingegen angenommen, dass der Beitrag eines Clusters mit der Größe s zur Gesamtviskosität proportional zu sR^2 ist anstatt R^3 ist, so erhält man $k = 1,3$. Nach der klassischen Theorie hingegen ergibt sich ein endlicher Wert für die Viskosität am Gelpunkt.

Die Herleitung von *Gleichung 4.16*) ist sehr stark vereinfacht, da es in der Nähe des Gelpunktes, keine Begründung für das Vernachlässigen der höheren Terme aus *Gleichung 4.13*) gibt.

Ein ähnliches Problem besteht bei der mathematischen Behandlung des elastischen Moduls G . De Gennes hat, in Analogie zur elektrischen Leitfähigkeit eines Netzwerkes, folgende Gleichung aufgestellt:

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_{ij} K_{ij} (u_i - u_j)^2 \quad (4.17)$$

Hier gibt u_i die Auslenkung der i -ten Einheit und K_{ij} die Federkonstante der Bindung zwischen Einheit i und j an.

In diesem als skalare Elastizität bezeichneten Model ist die Energie unabhängig von der Richtung der Auslenkung. Es existieren ebenfalls Modelle die Tensor Elastizität zur Beschreibung des elastischen Moduls verwenden, in denen die Energie abhängig von der Richtung der Auslenkung ist.

Wird die gespeicherte Energie minimiert, so ergibt sich in weiterer Analogie folgende Proportionalität:

$$E \propto (p_c - p)^{-T} \quad (4.18)$$

Wobei T der Elastizitätsexponent ist, der sich analog zum Leitfähigkeitsexponent t zu $t = T = 1,7$ ergibt.

Diese einfache, auf Analogien beruhende Herleitung wurde häufig angegriffen. Das Bild heute definiert einen zweiten kritischen Punkt $p_{cen} = 0,42$ von $p_c = 0,119$. In diesem Punkt steigt T massiv an (von $T_{pc} = 1,6$ auf $T_{cen} = 4,4$), da ab diesem Punkt Drei-

ecks- und Vierecks-Verknüpfungen gebildet werden, die stark zur Erhöhung der Elastizität beitragen.

4.3 Kinetische Modelle

Es wurde sehr viel Arbeit darauf verwendet, ein Modell für die Aggregation von Clustern zu entwickeln. Entstanden ist das kinetische Modell der Gelbildung.

Die Grundgleichung kinetischer Theorie der Gelbildung ist die *Smoluchowski Gleichung*:

$$\frac{dn_s}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=s} K(i, j)n_i n_j - n_s \sum_{j=1}^{\infty} K(s, j)n_j \quad (4.19)$$

Die Gleichung beschreibt wie die Anzahl der Cluster n_s mit der Größe s sich mit der Zeit t ändert. Der Koagulationskern $K(i, j)$ ist die Geschwindigkeitskonstante für die Aggregation eines Clusters mit der Größe i mit einem zweiten Cluster der Größe j . Der erste Term der Gleichung

gibt die Geschwindigkeit der Bildung eines Clusters der Größe s aus zwei kleineren Clustern an. Der zweite Teil der Gleichung beschreibt die Geschwindigkeit der Vernichtung des Clusters s durch weitere Aggregation.

Die Smoluchowski Gleichung gilt nur bei verdünnten Lösungen. Die Kollisionen der Cluster müssen zufällig geschehen (freie Diffusion) und außerdem noch auf zwei Cluster beschränkt sein. Die Geschwindigkeitskonstante $K(i, j)$ ist nur von i und j abhängig, die Struktur der Cluster wird nur im Mittel betrachtet.

Eine realistische Beschreibung behandelt K als eine homogene Funktion, wobei λ ist eine Konstante ist:

$$K(ai, aj) = a^\lambda K(i, j) = a^\lambda K(j, i) \quad (4.20)$$

Mit $\lambda \leq 2$ und $\nu \leq 1$ gilt bei der Kollision zweier großer Cluster:

$$K(i, j) \approx i^\mu j^\nu \quad (j \gg i, \lambda = \mu + \nu) \quad (4.21)$$

Anhand des Wertes von μ lassen sich die Kollisionen zwischen Clustern innerhalb der der Sol-Phase in drei Klassen unterscheiden:

Klasse I ($\mu > 0$) dominierend sind Kollisionen großer Cluster

Klasse II ($\mu = 0$) ähnliche Häufigkeit von groß-klein und groß-groß Kollisionen

Klasse III ($\mu < 0$) dominierend sind Kollisionen zwischen kleinen und großen Clustern

Die Geschwindigkeit der Veränderung der Gesamtmasse in Clustern bis zur Größe s ist wie folgt gegeben:

$$\frac{dM_s}{dt} = \sum_{j=1}^s j \frac{dn_j}{dt} = - \sum_{i=1}^s \sum_{j=s-i+1}^{\infty} iK(i, j)n_i n_j \quad (4.22)$$

Damit Gelbildung auftreten kann muss gelten:

$$\frac{dM_{\infty}}{dt} > 0 \quad (4.23)$$

Die Gesamtmasse $M = \sum_{s=1}^{\infty} s n_s$ muss konstant sein. Es kann gezeigt werden, dass

Gelbildung nicht auftritt wenn n_s schneller als $n_s \sim s^{-\tau}$ (bei $s \rightarrow \infty$) abnimmt. Aus dieser Abhängigkeit für n_s ergibt sich, dass die größten Terme aus *Gleichung 4.22*) nur endlich sind, wenn $\tau < \frac{(\lambda+3)}{2}$ ist. Die Gesamtmasse M bleibt nur endlich wenn $\tau > 2$

ist, daraus folgt, dass für gelbildende Systeme $\lambda > 1$ sein muss.

Die Größe des durchschnittlichen Clusters s_{av} in einem gelbildenden System ($1 < \lambda \leq 2$) divergiert zu:

$$s_{av} \sim (t - t_{gel})^{\gamma}, \quad \gamma = \frac{(\lambda-1)}{2} \quad (4.25)$$

Die Größenverteilung der Cluster ergibt sich zu:

$$n_s = M * s_{av}^{-\tau} * f\left(\frac{s}{s_{av}}\right) \quad (4.26)$$

Die Verteilungsfunktion hat die Form:

$$f(x) \sim x^{-\frac{(\lambda+3)}{2}} \quad \text{für } (x \rightarrow 0) \text{ und } (x \rightarrow \infty) \quad (4.27)$$

Diese Verteilung entspricht exakt der aus dem *Flory-Stockmeyer-Ansatz* erhaltenen Verteilung.

Es ist nicht möglich, aus der kinetischen Theorie eine Vorhersage über die Struktur eines gebildeten Gels zu treffen. Für diesen Zweck werden Computersimulationen eingesetzt. Dabei wird ein zentraler Cluster mit anderen Clustern „beschossen“. Die

mobilen Cluster bewegen sich auf Zufallsbahnen (in Analogie zur Brown'schen Molekularbewegung). Wird der zentrale Cluster auf der Bahn getroffen, so binden die Cluster mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit W_b die variiert, je nachdem welches Modell verwendet wird. Ein diffusionslimitiertes System wird modelliert wenn $W_b = 1$ (jede Kollision führt zur Bindung). Ein reaktionslimitiertes System ist gegeben, wenn $W_b < 1$ ist. Bei reaktionslimitierten Systemen führt nicht jede Kollision zur Bindung, dieses Verhalten beschreibt eine Reaktionshemmung durch gleichnamige Ladungen oder Filmschichten auf den Clusteroberflächen.

Diese Simulationen werden aufgrund der Limitierung durch Rechnerkapazitäten nur in sehr verdünnten Lösungen durchgeführt, weshalb nur das Wachstum von Clustern weit unterhalb des Gelpunktes beschrieben werden kann. Die so berechneten Cluster zeigen, je nach Theorie (Diffusions- oder Reaktionskontrolle) unterschiedlich stark fraktale Geometrien ($d_{f,diff} = 1,8$; $d_{f,reakt.} = 2,09$). Die Struktur eines durch reine Diffusion gebildeten Clusters ist weniger dicht als die Struktur die durch Reaktionslimitierung erhalten wird (die Cluster können sich stärker durchdringen bevor sie binden).

Abschließend sollen in *Tabelle 4* die Ergebnisse der unterschiedlichen Ansätze tabellarisch dargestellt werden:

Tabelle 4: Vergleich der Ergebnisse des kinetischen mit den Ergebnissen des statistischen Ansatzes (Nach [1])

	Gelbildung?	$K(i,j) \sim i^\lambda j^\nu$		$j > i, \lambda = \mu + \nu$	
		λ	ν	$N_s \sim s^{-\tau}$	M_w
Somoluchowski					
Klasse I	Nein	$\nu < \lambda < 1$	–	$\tau = 1 + \lambda < 2$	$t^z, z = \frac{1}{(1-\lambda)}$
Klasse I	Ja	$1 < \lambda \leq 1$	$\nu < 1$	$\tau = \frac{(\lambda+3)}{2} < 2$	$ t_{gel} - t ^{-\gamma}; \gamma = \frac{1}{(\lambda-1)}$
Klasse II	Nein	$\lambda = \nu \leq 1$	–	$\tau < 1 + \lambda$	$t^z, z = \frac{1}{(1-\lambda)}$
Klasse III	Nein	$\nu < 1$	$\nu < 1$	glockenförmige Verteilung	$t^z, z = \frac{1}{(1-\lambda)}$
Flory-Stockmeyer	Ja	1	1	$\tau = \frac{5}{2}$	$ t_{gel} - t ^{-\gamma}; \gamma = 1$
Perkolation	Ja	–	–	$\tau = 2,2$	$ t_{gel} - t ^{-\gamma}; \gamma = 1,7$

Es zeigt sich, dass nach der kinetischen Theorie nur unter bestimmten Bedingungen (Kollision großer Cluster, $\lambda > 1$) Gelbildung eintritt. Andere Bedingungen haben zur Folge das sich der spanning Cluster erst nach $t_{\text{gel}} = \infty$ ausbildet.

Wie bereits erwähnt ist es (noch) nicht möglich, Cluster in der Nähe des Gelpunktes im Computer zu simulieren. Zur Näherung an den Gelpunkt werden die berechneten Cluster in einem Perkulationsprozess angeordnet. Dies ergibt eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten.

5. Anwendungen und abschließende Betrachtung

Nahrungsmittel, die hauptsächlich auf Gelen basieren, sind seit Urzeiten bekannt. Sie enthalten Biopolymere wie Polysaccharide oder Pektine wie z.B. in Marmelade, Konfitüre und Tofu. Ein weiteres Geliermittel, das auf natürlichen Polymeren basiert, ist Agar, das in der Industrie und Laboratorien als Nährboden für Bakterien verwendet wird.

Auf der anderen Seite werden synthetische Produkte wie supersaugfähige Windeln, Parfüme und Kontaktlinsen von vielen Menschen täglich benutzt. Solche Produkte werden aus wasserlöslichen, synthetischen Polymeren wie Polyvinylalkohol hergestellt. Synthetische Polymere wie Poly(acrylamid)e können als Träger für elektrophoretische Trennungen benutzt werden und Gele aus vernetzten Poly(styrol)en sind geeignet für Ionentauscher. Weiche Kontaktlinsen werden durch Copolymerisation von 2-Hydroxyethylmethacrylat mit kleinen Mengen von Ethylenglycoldimethylacrylat hergestellt.

Darüber hinaus spielen Gele eine große Rolle als *Verdickungsmittel*, die in den verschiedensten Bereichen eingesetzt werden. Celluloseether sind beispielsweise im Ketchup zu finden und sind für dessen Thixotropie verantwortlich. Neben der Lebensmittelindustrie Gele werden zur Verdickung sowohl in Pharmazie- und Kosmetikindustrie für Cremes verwendet als auch in der chemischen Industrie für Lacke und Farben zur Viskositätskontrolle.

Im Zuge der großen Fortschritte in der Biotechnologie werden auch große Anstrengungen für die Entwicklung von Gelen aufgewendet, die in der Medizin und Biotechnologie eingesetzt werden können und natürlichen Substanzen entsprechen. Denn wenn es gelingt, in der Natur vorkommende Gele zu kopieren, wie z.B. das Gel im Glaskörper des menschlichen Auges mit seiner einzigartigen Klarheit, bieten sich hier

nicht nur zahlreiche Therapiemöglichkeiten, sondern auch weitere, vielfältige technische Anwendungen. Als Beispiel für solche Anwendung kann die Immobilisierung von Enzymen für heterogene Katalysen angeführt werden, was jetzt schon unter anderem mit Agar und Gelatine funktioniert, wo es jedoch noch viel Forschungsbedarf gibt.

Anhand des extrem breiten Anwendungsspektrums wird deutlich, wie unverzichtbar Gele bereits sind. Allein deswegen wird klar, wie wichtig es ist, detaillierte Kenntnisse über den Gelzustand und dessen Bildung und die damit später verbundenen Eigenschaften zu besitzen, um gezielt Gele mit den gewünschten Eigenschaften herzustellen, und das möglichst schnell und produktiv. Nur so können jetzige Anwendungen optimiert und zukünftige entwickelt werden.

6. Literatur

- [1] C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer, *Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Kapitel 5, Academic Press Inc. , San Diego, **1990**
- [2] Kanji Kajiwara, Yoshihito Osada (Herausgeber), *The Gels Handbook* , Academic Press Inc.
- [3] Matthias Grossglauser, Patrick Thiran, <http://icawww1.epfl.ch/class-nooc/Chapter1.pdf> 16,06, **2006** [School of Computer and Communication Sciences Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL)]
- [4] Peter W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley VCH, Weinheim, **2001**
- [5] Hans-Georg Elias, *Makromoleküle - Grundlagen*, Hüthig & Wepf Verlag, Heidelberg, **1990**
- [6] Hans Georg Elias, *Makromoleküle - Technologie*, Hüthig & Wepf Verlag, Heidelberg, **1992**
- [7] Erich Gruber, *Makromolekulare Chemie II*, http://www.cellulose-papier.chemie.tu-darmstadt.de/deutsch/vorlesungen_und_veranstaltungen/makro_ii/, **22. Juni 2006**

Versuchsvorschläge

1. Brennendes Gel

Benötigte Geräte:

400 ml Becherglas, 2 250 ml Bechergläser

Benötigte Chemikalien:

Calciumdiacetat, Ethanol, 1 molare Natriumhydroxidlösung, alkoholische Phenolphthaleinlösung

Versuchsdurchführung:

In einem 250 ml Becherglas werden 60 g $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in 200ml Wasser verrührt (die Lösung muss gesättigt sein, andernfalls ist weiteres Calciumdiacetat hinzuzufügen). Dazu gibt man so viel Natronlauge, dass die Lösung gegenüber Phenolphthalein schwach basisch reagiert. Von dieser Lösung füllt man 40 ml in das größere Becherglas und versetzt sie mit 300 ml Ethanol und 2ml Phenolphthaleinlösung. Nun wird die Mischung in den Bechergläsern so lange hin und her gegossen, bis ein rosafarbenes Gel entsteht. Nach Abdunkeln des Raumes wird das Gel angezündet.

Verwendet man ein Metallgefäß, dann füllt man 200 ml Ethanol und 40 ml der gesättigten Calciumdiacetatlösung mit der Phenolphthaleinlösung gleichzeitig in die Kanne, rührt nicht und wartet etwa 10 Sekunden. Das Gel kann dann ebenso angezündet werden wie oben beschrieben.

Entsorgung:

Der feste Rückstand wird mit Wasser gelöst und ins Abwassernetz gespült.

Aus:

Herbert W. Roesky, *Chemische Kabinettstücke. Spektakuläre Experimente und geistreiche Zitate*, Wiley-VCH, 2000

2. Opaleszenz in einem NaCl-Gel

Benötigte Geräte:

Petrischale, Porzellanmörser mit Pistill

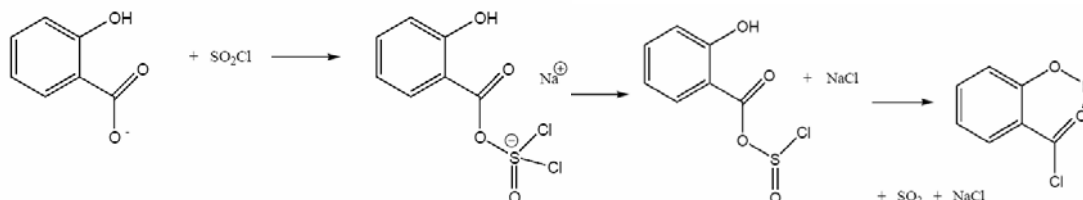
Benötigte Chemikalien:

Natriumsalicylat, Thionylchlorid

Versuchsdurchführung:

20 g Natriumsalicylat werden fein zermört und im Trockenschrank sorgfältig getrocknet (die Beständigkeit des Gels ist vom Trockengrad des Natriumsalicylats abhängig). Außerdem werden 30 g Thionylchlorid in die Petrischale gegeben und dann das getrocknete Natriumsalicylat darauf gestreut, wobei eine starke Schwefeldioxidentwicklung zu beobachten ist (**Arbeiten im Abzug nötig!**). Die Petrischale wird verschlossen und nach ca. 24 Stunden enthält sie ein stark opaleszierendes Gel.

Zur Reaktion:



Das Anion des Natriumsalicylats greift als Lewis-Base am Schwefel des Thionylchlorids an, der aufgrund der stark elektronenziehenden Gruppen positiviert ist. Das dabei gebildete Zwischenprodukt stabilisiert sich im ersten Schritt durch die Abspaltung des Chlorids und dann in einem zweiten Schritt durch weiteres Umklappen von Elektronenpaaren, so daß letztendlich Salicylsäurechlorid, Schwefeldioxid und Natriumchlorid entstehen. Durch die in der Reaktionsgleichung angedeuteten Wasserstoffbrückenbindungen, die das Säurechlorid bilden kann, bildet dieses ein kohärentes System, in das Natriumchlorid kolloidal gelöst ist.

Aus:

Jenny Stilgebauer, Kolloide – Anorganischer Experimentalvortrag, <http://online-media.uni-marburg.de/chemie/chids/dachs/expvotr/562.pdf> , 25.06.2006

3. Erzeugung eines Natriumborsilicatgels

Benötigte Geräte:

400 ml Becherglas, 2 250 ml Bechergläser

Benötigte Chemikalien:

10 g kommerziell erhältliche Natriumsilicatlösung (z.B. Fa. Roth), Borsäure ($c = 3 \text{ mol/l}$), evtl. destilliertes Wasser

Versuchsdurchführung:

10 g Natriumsilicatlösung wird in einem Becherglas mit 5g Borsäure versetzt. Die Lösung wird 2 Minuten gerührt. Binnen maximal 24 Stunden tritt die Gelbildung ein.

Aus:

Dorit Böschel, Hans Roggendorf, *Strukturbildung in anorganischen Natriumborsilicaten*, Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, Inst. für Werkstoffwissenschaft, Halle (Saale)