

**Experimentelle und theoretische Untersuchungen zum  
Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht in ternären Systemen  
Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser**

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

vorgelegt von  
**Dipl.-Ing. Thomas Grünfelder**  
aus Zweibrücken

Eingereicht am: 30.05.2001  
Mündliche Prüfung am: 02.11.2001

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. P. Steinmann  
Referenten: Prof. Dr.-Ing. G. Maurer  
Prof. Dr. phil. B. A. Wolf

Dekan: Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. H.-J. Bart

Kaiserslautern 2001

D 386

# Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von 1995 bis 2001 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter von Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Maurer am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Universität Kaiserslautern.

Herr Prof. Dr.-Ing. G. Maurer hat meine Arbeit stets sehr engagiert betreut und mich immer tatkräftig unterstützt. Für die zahlreichen Diskussionen und viele hilfreiche Ratschläge, nicht nur in thermodynamischen Angelegenheiten, danke ich ihm aufrichtig.

Herr Prof. Dr. J. M. Prausnitz hat es mir ermöglicht, drei Monate lang in seiner Arbeitsgruppe an der University of California in Berkeley zu arbeiten. Für die ausgesprochen freundliche Aufnahme und die interessanten Gespräche, nicht nur über fachliche Themen, bin ich ihm sehr dankbar.

Herrn Prof. Dr. phil. B. A. Wolf danke ich für die Übernahme des Korreferats und das meiner Arbeit entgegengebrachte große Interesse. Herrn Prof. Dr.-Ing. P. Steinmann danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Technische Thermodynamik bedanke ich mich für ein angenehmes Arbeitsklima und eine stets unkomplizierte und freundschaftliche Zusammenarbeit. Ein besonderes Dankeschön gilt Herrn Dr.-Ing. Jochen Brenneisen und Frau Dipl.-Ing. Silke Lammertz, die über eine enge fachliche Zusammenarbeit hinaus stets auch Ansprechpartner für private Angelegenheiten waren. Frau Monika Reim danke ich für ihre unermüdliche Unterstützung in den unzähligen Kleinigkeiten des Lehrstuhllalltags und für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Bei Herrn Berthold Mrawek bedanke ich mich für die ausgezeichnete Beratung in allen labortechnischen Fragen.

Allen Studienarbeitern, Praktikanten und studentischen Hilfskräften, ohne die experimentelle Untersuchungen in diesem Umfang nicht möglich gewesen wären, und die somit maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich ebenfalls meinen Dank aussprechen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, danke ich für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeiten im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Stoffeigenschaften komplexer fluider Gemische“.

Von ganzem Herzen danke ich meiner Familie und allen anderen, die durch ihre Unterstützung und ihr Verständnis zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Erlensee, im September 2002

# Inhaltsverzeichnis

<b>Formelzeichen, Abkürzungen und Indizes</b>	<b>V</b>
<b>Abstract</b>	<b>XI</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1 Polymere, Polyelektrolyte	3
2.1.1 Allgemeines	3
2.1.2 Parameter für Molmassenverteilungen	4
2.2 Thermodynamik der Phasengleichgewichte	5
2.3 Phasenverhalten von Polymerlösungen	9
2.4 Berechnungsmethode	15
<b>3 Experimentelle Untersuchungen</b>	<b>17</b>
3.1 Einführung	17
3.2 Verwendete Polymere	18
3.3 Vorbereitende Arbeiten	19
3.4 Trübungskurven	20
3.4.1 Experimentelle Vorgehensweise	20
3.4.2 Messgenauigkeit	22
3.4.3 Ergebnisse und Diskussion	23
3.4.3.1 Übersicht über die untersuchten Systeme	23
3.4.3.2 Typische Trübungskurven	26
3.4.3.2 Sonderfälle von Trübungskurven	27
3.5 Zusammensetzung koexistierender Phasen	30
3.5.1 Experimentelle Vorgehensweise	30
3.5.1.1 Überblick	30
3.5.1.2 Ansetzen der Probenlösungen und Probenahme	32
3.5.1.3 Bestimmung des Wassergehalts	32
3.5.1.4 Bestimmung des Polyelektrolytgehalts	33

3.5.2	Abschätzung der Messgenauigkeit	34
3.5.3	Ergebnisse	36
3.5.3.1	Übersicht	36
3.5.3.2	Typische Ergebnisse	37
3.6	Einfluss der Molmasse der Polymere auf das Phasenverhalten	39
3.6.1	Einfluss der Molmasse des ungeladenen Polymers	39
3.6.2	Einfluss der Molmasse des Polyelektrolyten	40
3.7	Einfluss der Temperatur auf das Phasenverhalten	43
<b>4</b>	<b>Modellierung der Phasengleichgewichte</b>	<b>46</b>
4.1	Überblick über Ansätze aus der Literatur	46
4.2	VERS-Modell	48
4.2.1	Erläuterung des VERS-Modells	48
4.2.2	Anwendung auf Systeme Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser	50
4.3	Modifiziertes VERS-Modell (VERS-PE)	52
4.3.1	Vorbemerkungen und Ableitung	52
4.3.2	Anwendung auf Systeme Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser	58
4.4	Parameter aus Reinstoffdaten	60
4.4.1	Gruppeneinteilung	60
4.4.2	Oberflächenparameter	62
4.5	Parameter aus binären Randsystemen	63
4.5.1	Parameter aus den Randsystemen ungeladenes Polymer / Wasser	63
4.5.2	Parameter aus den Randsystemen Polyelektrolyt / Wasser	67
4.6	Korrelation mit dem Standard-VERS-Modell	71
4.7	Korrelation mit dem VERS-PE-Modell	74
4.7.1	Überblick	74
4.7.2	System NaPA / (PEG bzw. PEO) / Wasser	74
4.7.3	System NaPMA / PEG / Wasser	78
4.7.4	System NaPMA / PVP / Wasser	80
4.7.5	System NaPES / (PEG bzw. PEO) / Wasser	83
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>85</b>

---

<b>Anhang</b>	<b>87</b>
<b>A Verwendete Geräte und Chemikalien</b>	<b>87</b>
A.1 Geräte	87
A.2 Polymere	89
<b>B Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>91</b>
B.1 Tabellen mit Messwerten	91
B.1.1 Versuchstemperatur 25 °C	91
B.1.2 Versuchstemperatur 50 °C	130
B.2 Graphische Darstellung der Messwerte im Dreiecksdiagramm	170
B.2.1 Versuchstemperatur 25 °C	170
B.2.2 Versuchstemperatur 50 °C	193
<b>C Ansätze auf der Basis des Flory-Huggins-Modells</b>	<b>215</b>
C.1 Flory-Huggins-Modell	215
C.2 Freie Gegenionen	216
C.3 Elektrostatische Wechselwirkungen	216
C.3.1 Zellenmodell von Lifson und Katchalsky	216
C.3.2 Zufallsknäuel-Modell von Katchalsky und Lifson	220
C.3.3 Modell zur Gegenionen-Kondensation von Manning	222
C.4 Ansatz von Yu und de Swaan Arons	223
<b>D Ergänzungen zum Standard-VERS- und VERS-PE-Modell</b>	<b>224</b>
D.1 Ergänzungen zum Standard-VERS- und VERS-PE-Modell	224
D.2 Gruppeneinteilung	226
D.2.1 Poly(ethylenglykol) (PEG) bzw. Poly(ethylenoxid) (PEO)	226
D.2.2 Poly(vinylpyrrolidon) (PVP)	227
D.2.3 Poly(natriumacrylat) (NaPA)	228
D.2.4 Poly(natriummethacrylat) (NaPMA)	229
D.2.5 Poly(natriumethansulfonat) (NaPES)	230
<b>E Ergebnisse der Modellierung</b>	<b>231</b>
E.1 Tabellen	231
E.1.1 Standard-VERS-Modell	231

---

E.1.2	VERS-PE-Modell	233
E.2	Graphische Darstellung im Dreiecksdiagramm	243
E.2.1	Standard-VERS-Modell	243
E.2.2	VERS-PE-Modell	247
E.3	Wechselwirkungsparameter	255
E.3.1	Korrelationen mit dem Standard-VERS-Modell	255
E.3.2	Korrelationen mit dem VERS-PE-Modell	255
<b>F</b>	<b>Massenbilanzkorrektur für die Flash-Rechnung</b>	<b>256</b>
<b>G</b>	<b>Liste der Studien- und Diplomarbeiten</b>	<b>258</b>
<b>Literatur</b>		<b>259</b>

# Formelzeichen, Abkürzungen und Indizes

## Formelzeichen

### Lateinisch

A	Integrationskonstante im Zellenmodell von Lifson und Katchalsky
$A_2, A_3$	Osmotische Virialkoeffizienten
$A_\phi$	Debye-Hückel-Parameter
a	Aktivität
a	Gruppenwechselwirkungsparameter
a	Parameter in Kalibrierfunktion (in 3.5.1.4)
$a_1, a_2, a_3, a_4$	Parameter in einer Geradengleichung
b	Gruppenwechselwirkungsparameter im VERS- und VERS-PE-Modell
b	Pitzer-Parameter
b	Abstand zweier ionisierbarer Gruppen entlang der Polyelektrolytkette im Zellenmodell von Lifson und Katchalsky
c	Konzentrationsmaß
e	Ladung eines Protons
f	Anzahl Freiheitsgrade
G	Gibbs'sche Energie
$\Delta_{\text{mix}}G$	Änderung der Gibbs'schen Energie beim Mischen
h	Kettenendenabstand eines Polymermoleküls im dissoziierten Zustand
$h_0$	Kettenendenabstand eines Polymermoleküls im undissoziierten Zustand
I	Intensität
$I_c$	Ionenstärke (mit Konzentrationsmaß Molarität)
$I_m$	Ionenstärke (mit Konzentrationsmaß Molalität)
i, j, k	Laufvariablen
K	Gleichgewichtskonstante
k	Boltzmann-Konstante
$l_h$	hydrodynamische Länge einer Monomereinheit
M	Molmasse
m	Masse

---

$\bar{m}$	Molalität
$M^{(k)}$	k-tes Moment der Molmassenverteilung
$M_M$	Molmasse Monomer
$M_n$	anzahlgemittelte mittlere Molmasse
$M_w$	massengemittelte mittlere Molmasse
$N$	Anzahl der Komponenten
$N_{Av}$	Avogadro-Zahl
$N_{K,i}$	Anzahl der Gruppen K in einem Molekül i
$n$	Molzahl
$P$	Anzahl der von einem Molekül eingenommen Gitterplätze im Flory-Huggins-Modell
$P^*$	Anzahl der Gitterplätze eines vollständig dissoziierten Polyelektrolyten im Flory-Huggins-Modell
$p$	Druck
$Q$	Oberflächenparameter eines Moleküls
$q$	Oberflächenparameter einer Gruppe
$R$	universelle Gaskonstante
$R$	Radius einer Zelle im Zellenmodell von Lifson und Katchalsky
$r$	Laufvariable für den Radius
$s$	Segmentparameter
$T$	Temperatur
$t_1, t_2$	Steigung und Achsenabschnitt in einer Geradengleichung
$u$	Funktion im Zellenmodell von Lifson und Katchalsky
$x$	Molenbruch
$Z$	Anzahl der Gitterplätze im betrachteten System, in mol
$z$	Ladungszahl
$z$	Laufvariable für eine Länge



**Griechisch**

$\alpha$	Dissoziationsgrad
$\beta$	Integrationskonstante im Zellenmodell von Lifson und Katchalsky
$\Gamma$	Aktivitätskoeffizient einer Gruppe
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient einer Komponente
$\gamma$	dimensionslose Konzentration im Zellenmodell von Lifson und Katchalsky
$\varepsilon$	Dielektrizitätskonstante
$\eta$	Polydispersität
$\Theta$	Oberflächenanteil
$\vartheta$	Oberflächenanteil
$\kappa$	reziproker Debye-Radius
$\lambda$	Ladungsparameter im Zellenmodell von Lifson und Katchalsky
$\mu$	chemisches Potenzial
$\Delta_{ij}\mu_k$	Änderung des chemischen Potenzials der Gruppe / Komponente k beim Übergang vom Zustand i in den Zustand j
$\nu$	Polymerisationsgrad, Anzahl der Monomereinheiten pro Polymermolekül
$\nu$	Anzahl der dissoziierbaren Monomereinheiten pro Polymermolekül im Zellenmodell von Lifson und Katchalsky
$\xi$	Massenbruch
$\pi$	Anzahl der Phasen
$\rho$	Dichte
$\tilde{\rho}$	molare Dichte, in mol/m <sup>3</sup>
$\bar{\rho}_{el}$	mittlere elektrische Ladungsdichte
$\varphi$	elektrostatistisches Potential
$\phi$	Volumenanteil
$\phi$	Laufvariable für einen Winkel
$\chi$	Wechselwirkungsparameter im Flory-Huggins-Modell

## Indizes

### hochgestellt

comb	kombinatorisch
E	Exzessgröße
el	elektrostatische Wechselwirkungen
fv	„free volume“, Volumenausschluss
(i), (j), (k)	Laufvariable
id M	ideale Mischung
real M	reale Mischung
liq	flüssig
ref	im Referenzzustand
rein	als Reinstoff
vdW	kurzreichende Wechselwirkungen
*	Kennzeichnung für den Referenzzustand nach Henry

### tiefgestellt

c	kritisch
Feed	Einwaage
ges	gesamt
i, j	Laufvariable
K, L, M	Laufvariable
M	Monomer

## Abkürzungen (teilweise auch als Indizes verwendet)

### Allgemein

A, B, C, D	Reaktionspartner (in 4.3)
AES	Atomemissionspektroskopie
exp	Exponentialfunktion
FH	Flory-Huggins
GPC	Gelpermeationschromatographie
konst.	konstant
Konz.	(beliebiges, aber fest gewähltes) Konzentrationsmaß
KN	nach dem Ansatz von Khokhlov und Nyrkova
LK1	nach dem Zellenmodell von Lifson und Katchalsky
LK2	nach dem Zufallsknäuel-Modell von Katchalsky und Lifson
LM	Lösungsmittel
L	flüssige Phase
ln	natürlicher Logarithmus
M	nach Manning
min	Minimum
P	Polymer
S	feste Phase
UV	Ultraviolettes Licht
VERS	$G^E$ -Modell, <u>V</u> irial <u>E</u> quation with <u>R</u> elative <u>S</u> urface fractions
VERS-PE	<u>V</u> ERS-Modell für <u>P</u> oly <u>E</u> lektrolyte
Vis	sichtbares Licht
W	Wasser
WW	Wechselwirkung
YdSA	nach Yu und de Swaan Arons
Zus.	Zusammensetzung
$\nabla$	Nabla-Operator
$\Delta$	Gradient (in Differentialgleichungen) oder Differenz (sonst)

## Bezeichnung der Polymere

uP	ungeladenes Polymer
PE	Polyelektrolyt
PEG	Poly(ethylenglykol)
PEO	Poly(ethylenoxid)
PVP	Poly(vinylpyrrolidon)
NaPA	Poly(natriumacrylat)
NaPES	Poly(natriumethensulfonat)
NaPMA	Poly(natriummethacrylat)
NaPSS	Poly(natriumstyrolsulfonat)
NH <sub>4</sub> PA	Poly(ammoniumacrylat)
PDADMACl hi MW	Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) mit hoher Molmasse
PDADMACl lo MW	Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) mit niedriger Molmasse
EG	Monomereinheit von PEG und PEO
VP	Monomereinheit von PVP
NaA	undissoziierte Monomereinheit von NaPA
NaES	undissoziierte Monomereinheit von NaPES
NaMA	undissoziierte Monomereinheit von NaPMA
Na <sup>+</sup>	Natrium-Ion
A, A <sup>-</sup>	dissoziierte Monomereinheit von NaPA
ES, ES <sup>-</sup>	dissoziierte Monomereinheit von NaPES
MA, MA <sup>-</sup>	dissoziierte Monomereinheit von NaPMA

## Abstract

In the present work measurements to describe liquid-liquid equilibria in ternary systems polyelectrolyte / uncharged polymer / water were performed at 25 and 50 °C. The results were modeled using activity coefficient models. Experimental work comprised the determination of turbidity curves and – for selected systems – the composition of coexisting phases. A method was developed that requires only the turbidity curve (as an approximation of the binodal curve) and the concentration of water in both phases for the determination of the composition of coexisting phases. The water content was measured using freeze drying. Results were verified for selected tie lines by measuring the concentration of a second component and by applying a mass balance test.

For the experiments the polyelectrolytes poly(acrylic acid sodium salt) (two lots of different molecular weight), poly(acrylic acid ammonium salt) (three lots of different molecular weight), poly(methacrylic acid sodium salt) (two lots of different molecular weight), poly(ethylene sulfonic acid sodium salt) (two lots of different molecular weight), poly(styrene sulfonic acid sodium salt), poly(diallyl dimethyl ammonium chloride) (two lots of different molecular weight) and the uncharged polymers poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide), respectively (two lots each of different molecular weight), and poly(vinylpyrrolidone) (two lots of different molecular weight) were used. Overall, in over 90 systems the turbidity curve was determined, and the composition of the coexisting phases was measured for over 60 systems.

In almost all examined systems a liquid-liquid equilibrium of two aqueous phases was observed. In one phase, a high concentration of polyelectrolyte and almost no uncharged polymer was found, while the opposite scenario was observed in the second phase. It is remarkable that already in solutions with a total polymer concentration of 10 to 15 mass-% phase separation is observed, i. e. the polymers are highly incompatible.

Molecular weight was found not to show a large influence on the liquid-liquid equilibrium, usually the turbidity curve was shifted towards higher water concentrations, while the slope of the tie lines remained practically the same. Raising the temperature had the same effect for the turbidity curve, the slope of the tie lines, however, was significantly increased.

Based on the experimental database, the phase behavior in ternary systems polyelectrolyte / uncharged polymer / water was modeled using a new activity coefficient model. This model was obtained by modifying the VERS-model. Compared to the VERS-model, which is a group contribution model with a structure similar to Pitzer's virial equation for electrolyte solutions, incomplete dissociation of the polyelectrolyte was considered using an equilibrium constant for the (partial) dissociation reaction of the monomer units. The influence of polyelectrolyte conformation on the phase behavior was neglected.

Several assumptions and approximations had to be made to reduce the amount of different interaction parameters, which had to be fitted to experimental data. One interaction parameter

was fitted to results of isopiestic measurements in the system uncharged polymer / water, another interaction parameter and the equilibrium constant of the dissociation reaction are fitted to experimental results in the system polyelectrolyte / water, the parameter which describes interaction between groups of the polyelectrolyte and the uncharged polymer was fitted to experimental results of the liquid-liquid equilibrium in the ternary system polyelectrolyte / uncharged polymer / water.

Using this model, the liquid-liquid equilibrium at 25 °C usually can be correlated within the range of experimental accuracy. In some systems, even a quantitative prediction of the (minor) influence of the molecular weight of the polymers on the phase behavior was successful. At 50 °C, no isopiestic data in the binary system polyelectrolyte / water and uncharged polymer / water was available and therefore no correlation could be attempted at this temperature.

A technical application for these results, e. g. for the concentration of the polyelectrolyte, could be realized only in the liquid phase in the examined systems. However, the enrichment was relatively low. It could be improved by lowering the temperature – which would, unfortunately, also raise the viscosity of the solution – or by adding a salt with low molecular weight, which had a large impact on the extension of the miscibility gap. These examinations, however, are left to further research on this field.

# 1 Einleitung

Wässrige Lösungen von Polyelektrolyten treten in zahlreichen industriellen Anwendungen auf, z. B. werden sie verwendet zur Beschichtung (Papierindustrie, pharmazeutische Industrie), als Flockungsmittel (Abwasserbehandlung, Bergbau), als Verdickungsmittel (Lebensmittelindustrie) und zur gesteuerten Freisetzung von medizinischen Wirkstoffen („controlled release“). Auch als Hilfsmittel zur homogenen Verteilung von Pigmenten und in der Zementherstellung sowie in der Erdölförderung und -verarbeitung werden sie benutzt [1]. Proteine und Enzyme sind ebenfalls Polyelektrolyte. Auch wenn es sich bei den hier verwendeten Polyelektrolyten in der Regel um aus Naturstoffen gewonnene oder synthetisch hergestellte Copolymere aus sowohl ungeladenen als auch dissoziierbaren Monomerguppen handelt, so sind zum Verständnis der thermodynamischen Eigenschaften solcher Lösungen in großem Umfang die durch die Dissoziation der Gruppen hervorgerufenen Effekte (Erhöhung der Teilchenzahl, elektrostatische Wechselwirkungen) relevant, die einfacher in wässrigen Lösungen von Homopolymeren untersucht werden können. Seit vielen Jahren werden vor diesem Hintergrund Phasengleichgewichte wässriger Polyelektrolytlösungen untersucht [2-20]. Schwerpunkte der Untersuchungen sind dabei der Einfluss der Art und Ladung der Gegenionen sowie der Einfluss der Molmasse auf das Phasenverhalten.

Beim Lösen von zwei ungeladenen Polymeren in Wasser erhält man selbst für chemisch ähnliche Polymere bereits für geringe Polymerkonzentrationen ein sogenanntes wässriges Zweiphasensystem. Eine Phase enthält überwiegend eines der ungeladenen Polymere, die andere Phase vor allem das andere ungeladene Polymer. Dieses Phänomen ist seit vielen Jahren bekannt und wird u. a. zur Aufarbeitung in der Biotechnologie verwendet [21-30]. Verwendet man statt ungeladener Polymere entgegengesetzt geladene Polyelektrolyte, bilden sich unlösliche, gelartige Komplexe. Das Auftreten solcher Komplexe wird z. B. bei der Membranherstellung, in der Abwasserbehandlung und in zahlreichen medizinisch-pharmazeutischen Anwendungen genutzt [31-41]. Experimentelle Untersuchungen an wässrigen Lösungen, die außer einem ungeladenen Polymer auch einen Polyelektrolyten enthalten, wurden bisher nur von Perrau et al. [42] durchgeführt. In den wenigen untersuchten Systemen trat ebenfalls ein Phasenerfall auf, die Zusammensetzung der Phasen wurde jedoch nicht untersucht. Unklar ist deshalb, ob in solchen Systemen Effekte auftreten, die eine für technische Zwecke ausreichende Aufkonzentrierung des Polyelektrolyten in einer Phase ermöglichen (z. B. Ausfällung eines an Polyelektrolyt angereicherten Komplexes oder Anreicherung in einer wässrigen Phase).

Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit zunächst eine umfangreiche Datenbasis für das Phasenverhalten in ternären Systemen vom Typ Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser unter Verwendung von sechs Polyelektrolyten und zwei ungeladenen Polymeren erstellt. Dabei stellte sich heraus, dass in praktisch allen untersuchten Systemen ein Zweiphasensystem auftritt, das dem in Systemen ungeladenes Polymer / ungeladenes Polymer / Wasser beobachteten ähnelt. Sowohl die Temperatur als auch die Molmasse der verwendeten Polymere haben auf das Phasenverhalten nur einen vergleichsweise geringen Einfluss.

Da in der Literatur mit Ausnahme eines Modells von Yu et al. [43] keine unmodifiziert anwendbaren Ansätze zur Beschreibung solcher Phasengleichgewichte bekannt sind, wurde aufbauend auf dem VERS-Modell von Großmann [44] ein thermodynamisch konsistentes  $G^E$ -Modell zur Korrelation der Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte entwickelt. Es wird gezeigt, dass die experimentellen Ergebnisse mit diesem Modell korreliert werden können. Der Einfluss der Molmasse auf das Phasenverhalten kann stets qualitativ, in einigen Systemen sogar quantitativ richtig wiedergegeben werden.



## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Polymere, Polyelektrolyte

#### 2.1.1 Allgemeines

Als Polymere bezeichnet man Substanzen, die durch Aneinanderkettung von Segmenten, sogenannte Monomereinheiten, entstehen. Ein Polymermolekül besteht in der Regel aus etwa zehn bis mehreren tausend Monomereinheiten.

Polymere, die aus einer einzigen Sorte Monomereinheiten zusammengesetzt sind, nennt man Homopolymere. Besteht ein Polymer aus mehreren - meist zwei oder drei – unterschiedlichen Monomereinheiten, nennt man es Copolymer.

In der vorliegenden Arbeit werden nur wasserlösliche Homopolymere behandelt. Die zur Auswahl der Polymere herangezogenen Kriterien sind im Abschnitt 3.2 erläutert. Wasserlösliche Homopolymere lassen sich in zwei Gruppen unterteilen:

- **Polyelektrolyte:** Polyelektrolyte sind Polymere, die Monomereinheiten enthalten, die in wässriger Lösung dissoziieren können und dabei Gegenionen abspalten, z. B. ein Natrium- oder ein Chlorid-Ion. Dadurch bildet sich aus einem Polymermolekül ein in der Regel hoch geladenes Polymer-Ion (kurz Polyion) und eine dieser Ladung entsprechende Anzahl von Gegenionen. Typische Vertreter dieser Gruppe sind z. B. Salze der Poly(acrylsäure) oder der Poly(styrolsulfonsäure) (vgl. Abbildung 2.1, links).
- **Ungeladene Polymere:** Dabei handelt es sich um Polymere, deren Monomereinheiten zwar stark hydrophil sind, jedoch nicht dissoziieren. Poly(vinylpyrrolidon) (vgl. Abbildung 2.1, rechts) ist ein wichtiger Vertreter dieser Gruppe.

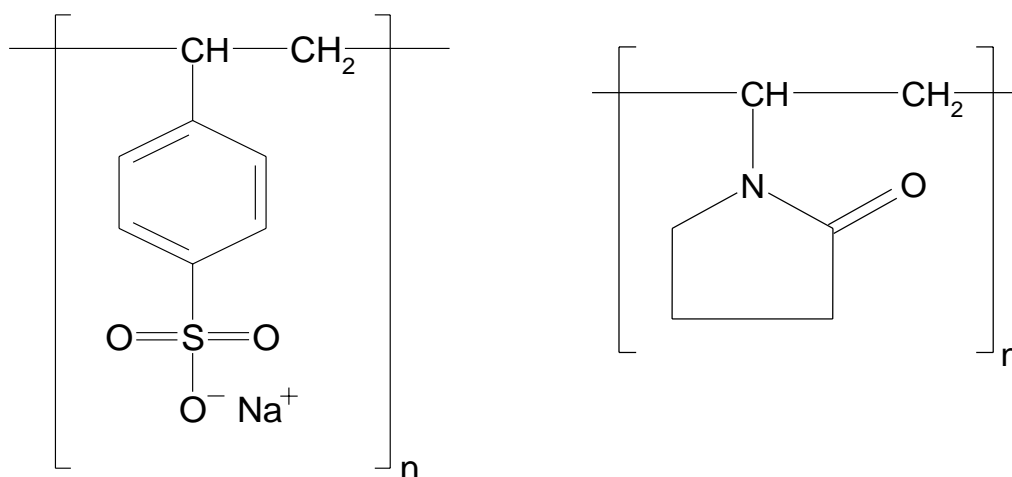


Abbildung 2.1: Strukturformel des Polyelektrolyts Poly(natriumstyrolsulfonat), links, und des ungeladenen Polymers Poly(vinylpyrrolidon), rechts

Durch die aus der Dissoziation resultierende, intramolekulare elektrostatische Abstoßung ihrer Monomereinheiten werden die Polyelektrolytketten gestreckt. Sowohl dieser Effekt als auch die intermolekularen elektrostatischen Wechselwirkungen bewirken, dass die Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften polyelektrolythaltiger Lösungen erheblich schwieriger ist als die von Lösungen ausschließlich ungeladener Polymere.

### 2.1.2 Parameter für Molmassenverteilungen

Bei der Synthese entstehen Polymere mit einer je nach Polymerisationstyp mehr oder weniger breiten Molmassenverteilung. Die Anzahl der Monomereinheiten pro Kette – also die Anzahl der Monomere, aus der die Kette gebildet wurde – nennt man den Polymerisationsgrad  $v$ . Dieser kann bei langkettigen Polymeren in guter Näherung (d. h. unter Vernachlässigung von bei der Polymerisation evtl. abgespaltenen Randgruppen) aus den Molmassen des Polymers ( $M$ ) und des Monomers ( $M_M$ ) abgeschätzt werden:

$$v \cong \frac{M}{M_M} \quad (2-1)$$

Als Parameter für Molmassenverteilungen sind die sogenannten „Momente“  $M^{(k)}$  der Verteilung üblich:

$$M^{(k)} = \frac{\sum_{i=1}^k n_i M_i^k}{\sum_{i=1}^k n_i M_i^{k-1}} \quad (2-2)$$

Darin stellen  $M_1, M_2, \dots, M_k$  die nach Größe geordneten Molmassen der Verteilung dar,  $n_i$  bezeichnet die Molzahl der Ketten mit der Molzahl  $M_i$ . Summiert wird über alle auftretenden Kettenlängen  $k$ . In der Praxis werden meist nur zwei dieser Momente verwendet: Die anzahlgemittelte mittlere Molmasse  $M_n$  bzw. die massengemittelte mittlere Molmasse  $M_w$  sind das erste ( $k = 1$ ) bzw. zweite ( $k = 2$ ) Moment der Molmassenverteilung:

$$M^{(1)} = M_n = \frac{\sum_{i=1}^k n_i M_i}{\sum_{i=1}^k n_i} = \sum_{i=1}^k x_i M_i \quad (2-3)$$

$$M^{(2)} = M_w = \frac{\sum_{i=1}^k n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^k n_i M_i} = \frac{\sum_{i=1}^k m_i M_i}{\sum_{i=1}^k m_i} = \sum_{i=1}^k \xi_i M_i \quad (2-4)$$

$m_i$  bezeichnet hier die Masse der Ketten mit der Molzahl  $M_i$ ,  $x_i$  und  $\xi_i$  stehen für deren Mol- bzw. Massenanteil. Der mittlere Polymerisationsgrad  $\nu$  eines Polymers wird dann analog zur Gleichung 2-1 angenähert durch:

$$\nu \cong \frac{M_n}{M_M} \quad (2-5)$$

Man kann zeigen, dass stets

$$M_w \geq M_n \quad (2-6)$$

gilt. Je größer das Verhältnis  $M_w / M_n$  wird, desto „breiter“ ist die Verteilung. Der Quotient aus  $M_w$  und  $M_n$  wird in der Literatur häufig als Polydispersität  $\eta$  bezeichnet:

$$\eta = \frac{M_w}{M_n} \quad (2-7)$$

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss der Polydispersität auf das Phasenverhalten vernachlässigt. Jedes der Polymere wird wie eine reine Komponente (und nicht wie eine Vielzahl sich lediglich in der Molmasse unterscheidender Komponenten) behandelt. Dadurch werden auch in Polymerlösungen typische Effekte vernachlässigt, wie z. B. unterschiedliche mittlere Molmassen der beiden Polymere bei der Verteilung auf zwei koexistierende Phasen und das Auftreten von durch die Polydispersität verursachter, typischer Effekte wie z. B. das Auftreten von Schattenkurven bei Trübungskurvenmessungen. Auf dieses Phänomen wird im Kapitel 2.3 ausführlicher eingegangen.

## 2.2 Thermodynamik des Phasengleichgewichtes

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Thermodynamik – soweit sie für das Verständnis der vorliegenden Arbeit wichtig sind – kurz wiederholt. Der Gleichgewichtszustand einer Mischung bei von außen aufgeprägter Temperatur  $T$  und von außen aufgeprägtem Druck  $p$  ist – unter Vernachlässigung der Effekte äußerer Felder (z. B. des Schwerfeldes) – dadurch gekennzeichnet, dass die Gibbs'sche Energie  $G$  der Mischung ein Minimum besitzt. Diese Bedingung kann z. B. darin resultieren, dass die Mischung in mehrere Phasen zerfällt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit interessieren vor allem flüssige Mischungen aus Wasser und zwei Polymeren und hier insbesondere das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht. In beschränktem Umfang werden auch Phasengleichgewichte, bei denen

flüssige Phasen mit festen Phasen im Gleichgewicht stehen, betrachtet. Vernachlässigt man die Polydispersität der Polymere und geht man davon aus, dass die Phasengrenzen für alle Komponenten durchlässig sind, so gelten – falls z. B. drei Phasen (hier mit <sup>(1)</sup>, <sup>(2)</sup> und <sup>(3)</sup> gekennzeichnet) koexistieren – folgende Bedingungen für das thermodynamische Gleichgewicht:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = T^{(3)} \quad (2-8)$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} = p^{(3)} \quad (2-9)$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} \quad (2-10)$$

Dabei steht  $\mu_i^{(j)}$  für das chemische Potential der Komponente  $i$  in der Phase  $j$ . Das chemische Potential ist die partielle molare Gibbs'sche Energie:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad (2-11)$$

Bei der Herleitung dieser Gleichgewichtsbedingungen wird davon ausgegangen, dass die Gibbs'sche Energie im Gleichgewicht einen Extremwert (d. h. nicht notwendigerweise ein Minimum) annimmt. Ob ein Minimum vorliegt, müsste im Prinzip getrennt überprüft werden. Dazu sind die sogenannten Stabilitätskriterien zu betrachten, auf die jedoch hier nicht näher eingegangen wird.

Das chemische Potential einer Komponente in einer fluiden Mischung ist von Temperatur, Druck und der Zusammensetzung der Mischung abhängig. Zur Beschreibung der Zusammensetzung einer Mischung sind in der Thermodynamik der Phasengleichgewichte je nach Arbeitsgebiet unterschiedliche Konzentrationsmaße üblich. Bei der Betrachtung von Mischungen aus niedermolekularen und nichtionischen Komponenten ist der Molanteil das üblicherweise verwendete Konzentrationsmaß. Bei der Betrachtung polymerhaltiger Lösungen ist der Molanteil ein sehr ungünstiges Konzentrationsmaß, da wegen der großen Molmasse eines Polymers selbst bei einem hohen Massenanteil des Polymers sein Molanteil in einem niedermolekularen Lösungsmittel sehr gering ist. Deshalb sind bei der Betrachtung von Polymerlösungen andere Konzentrationsmaße, z. B. der Massenanteil  $\xi$ , der Volumenanteil  $\phi$ , der molare Segmentanteil oder die Segmentmolalität üblich. Zur Darstellung der in der vorliegenden Arbeit ermittelten experimentellen Ergebnisse wird der Massenanteil  $\xi$  verwendet.

Das chemische Potenzial  $\mu_i$  wird üblicherweise in zwei Beiträge aufgespalten:

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ref}} + \Delta\mu_i \quad (2-12)$$

$\mu_i^{\text{ref}}$  ist das chemische Potenzial der Komponente  $i$  in einem im Prinzip frei wählbaren Referenzzustand, in dem nur die Temperatur den gleichen Wert wie in der interessierenden

Mischung annehmen soll.  $\Delta\mu_i$  ist damit die Differenz des chemischen Potentials im Vergleich zum Referenzzustand.

Bei der Wahl der Zusammensetzung der Phase im Referenzzustand sind zwei Vorgehensweisen üblich, die man üblicherweise als „Normierung nach Raoult“ bzw. als „Normierung nach Henry“ bezeichnet. Bei der Normierung nach Raoult liegt die Komponente  $i$  im Referenzzustand rein vor:

$$\mu_i^{\text{ref}} = \mu_i^{\text{rein,liq}}(T, p) \quad (2-13)$$

Bei der Normierung nach Henry liegt die Komponente bei der Einheitskonzentration vor, das heißt z. B. bei Verwendung der Molalität als Konzentrationsmaß in einer einmolalen Lösung mit anderen Komponenten der Mischung oder im reinen Lösungsmittel, erfährt jedoch Wechselwirkungen wie in „unendlicher“ Verdünnung in der Lösung (bzw. im Lösungsmittel):

$$\mu_i^{\text{ref}} = \mu_i^{\text{liq}}(T, p, \text{Konz.} \rightarrow 1 \text{ bzgl. Zus.}, \text{Konz.} \rightarrow 0 \text{ bzgl. WW}) = \mu_i^*(T, p) \quad (2-14)$$

Da in der vorliegenden Arbeit nur kondensierte Phasen betrachtet werden, und erstens der Druck auf die Eigenschaften solcher Phasen nur einen vergleichsweise geringen Einfluss hat, und zweitens, alle Untersuchungen bei Umgebungsdruck durchgeführt wurden, wird der Druck als Variable vernachlässigt.

Die Abweichung  $\Delta\mu_i$  des chemischen Potentials  $\mu_i$  vom Referenzzustand ( $\mu_i^{\text{ref}}$ ) wird mit Hilfe der Aktivität  $a_i$  ausgedrückt.

$$\Delta\mu_i = RT \ln a_i \quad (2-15)$$

In der vorliegenden Arbeit wird für Wasser (d. h. das Lösungsmittel) die Normierung nach Raoult, für die Polymere die Normierung nach Henry gewählt, wobei mehrere Konzentrationsmaße verwendet werden. Dabei ist zu beachten, dass die Aktivitäten des Lösungsmittels und der gelösten Stoffe nicht voneinander unabhängig sind. Die Abhängigkeit kann z. B. mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Gleichung formuliert werden:

$$\left[ \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = 0 \right]_{T,p=\text{konst.}} \quad (2-16)$$

Schreibt man deshalb für eine gelöste Komponente die Aktivität als Produkt aus der Konzentration und einem Korrekturterm (dem Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$ ), z. B.

$$a_i = (\text{Konz.})_i \gamma_i, \quad (2-17)$$

so muss die Aktivität des Lösungsmittels mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Gleichung berechnet werden. Im Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  werden die Auswirkungen auf das chemische Potenzial aufgrund der im Vergleich zum Referenzzustand unterschiedlichen Wechselwirkungen der Komponente  $i$  in der Mischung zusammengefasst.

In diesem Zusammenhang sind für das Verständnis der weiteren Abschnitte auch die Begriffe „ideale Mischung“ und „Exzessgröße“ wichtig. In einer idealen Mischung erfahren alle Komponenten die gleichen Wechselwirkungen wie im Referenzzustand. Das heißt, dass für eine gelöste Komponente  $i$  in einer idealen Mischung (id M) der Aktivitätskoeffizient gleich eins wird

$$\gamma_i^{\text{id M}} = 1 \quad (2-18)$$

und die Aktivität des Lösungsmittels über die Gibbs-Duhem-Gleichung zu berechnen ist, wobei

$$(d\mu_i)_{p,T} = RT d \ln(\text{Konz.})_i \quad (2-19)$$

wird.

Unter einer Exzessgröße versteht man den Unterschied zwischen einer Zustandsgröße der wirklichen (realen) Mischung und der gleichen Zustandsgröße der idealen Mischung (bei gleicher Temperatur, gleichem Druck und gleicher Zusammensetzung). Exzessgrößen werden üblicherweise nur für extensive Zustandsgrößen bzw. den daraus abgeleiteten partiellen molaren Größen gebildet. In der vorliegenden Arbeit interessiert insbesondere die Gibbs'sche Exzessenergie  $G^E$  bzw. die molare Gibbs'sche Exzessenergie  $\mu_i^E$ :

$$G^E = G^{\text{real M}} - G^{\text{id M}} \quad (2-20)$$

$$\mu_i^E = \mu_i - \mu_i^{\text{id M}} \quad (2-21)$$

Handelt es sich bei der Komponente  $i$  um einen gelösten Stoff, so gilt

$$\mu_i^{\text{ideale Mischung}} = RT \ln(\text{Konz.})_i \quad (2-22)$$

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (2-23)$$

und

$$\mu_i^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (2-24)$$

Handelt es sich bei  $i$  um das Lösungsmittel, so gilt:

$$\mu_i^E = RT \ln \frac{a_i}{a_i^{\text{id M}}} \quad (2-25)$$

Verwendet man bei der Berechnung von Phasengleichgewichten für eine Komponente  $i$  in allen koexistierenden Phasen den gleichen Referenzzustand, so ist der Zahlenwert des

chemischen Potentials im Referenzzustand zur Berechnung der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen nicht erforderlich.

Mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingungen (Gleichung 2-8 bis 2-10) lässt sich die sogenannte „Phasenregel“ ableiten. Sie gibt an, wieviele der in diesen Gleichungen enthaltenen unbekannt GröÙen (Druck, Temperatur und Zusammensetzung jeder Phase) vorgegeben werden können (das sind die sogenannten Freiheitsgrade  $f$ ). Für den Fall, dass die Phasengrenzen für alle Komponenten durchlässig sind, keine chemischen Reaktionen und keine weiteren Nebenbedingungen zu beachten sind, erhält man:

$$f = N + 2 - \pi \quad (2-26)$$

Für die im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehenden Systeme aus ( $N =$ ) 3 Komponenten, die sich auf ( $\pi =$ ) 2 Phasen verteilen, folgt:  $f = 3$ . Bei einer Vernachlässigung des Einflusses des Drucks auf das Phasengleichgewicht verringert sich die Anzahl der Freiheitsgrade auf  $f = 2$ . Bei zusätzlicher Vorgabe der Temperatur genügt zur Festlegung des Phasengleichgewichts demnach die Angabe der Konzentration einer Komponente in einer der beiden koexistierenden Phasen, um das Gleichgewicht festzulegen. Für die Berechnung des Gleichgewichts benötigt man dann allein die Abhängigkeit der Gibbs'schen Exzessenergie  $G^E(T, n_j)$  von der Zusammensetzung einer Phase für die interessierende Temperatur. Die Berechnung des Gleichgewichts zwischen den beiden wässrigen, flüssigen, polymerhaltigen Phasen erfolgt entweder durch Lösen der Gleichungen 2-8 bis 2-10 (nach Vorgabe von Temperatur und der Konzentration eines Polymers in einer der beiden Phasen) oder durch Minimierung der gesamten Gibbs'schen Exzessenergie der beiden flüssigen Phasen unter Beachtung der Massenerhaltung der in den Komponenten vorhandenen Elemente (vgl. Kapitel 2.4).

### 2.3 Phasenverhalten von Polymerlösungen

In der vorliegenden Arbeit davon ausgegangen, dass ein polydisperses Polymer näherungsweise wie ein reiner Stoff behandelt werden kann. Welche Folgen aus einer solchen Annahme resultieren, wird im Folgenden an einem einfachen Beispiel gezeigt. Dabei wird davon ausgegangen, dass das flüssige Polymer eine Mischung aus einem niedermolekularen, monodispersen, flüssigen Polymer  $P_1$  und einem hochmolekularen, ebenfalls monodispersen und flüssigen Polymer  $P_2$  ist. Das Polymer  $P_1$  soll gut, das Polymer  $P_2$  aufgrund der höheren Molmasse kaum wasserlöslich sein. Das Phasenverhalten des ternären Systems  $P_1 / P_2 /$  Wasser ist schematisch in der Abbildung 2.2 für verschiedene Temperaturen in einem Gibbs'schen Dreiecksdiagramm dargestellt. Mischt man die beiden Polymerfraktionen in einem festen Verhältnis und löst diese Mischung in Wasser, so kann man das Phasenverhalten entweder für ein ternäres System (vgl. Abbildung 2.2) oder für ein quasibinäres System (aus Wasser und der Polymermischung) betrachten. Letzteres ist in der Abbildung 2.3 gezeigt.

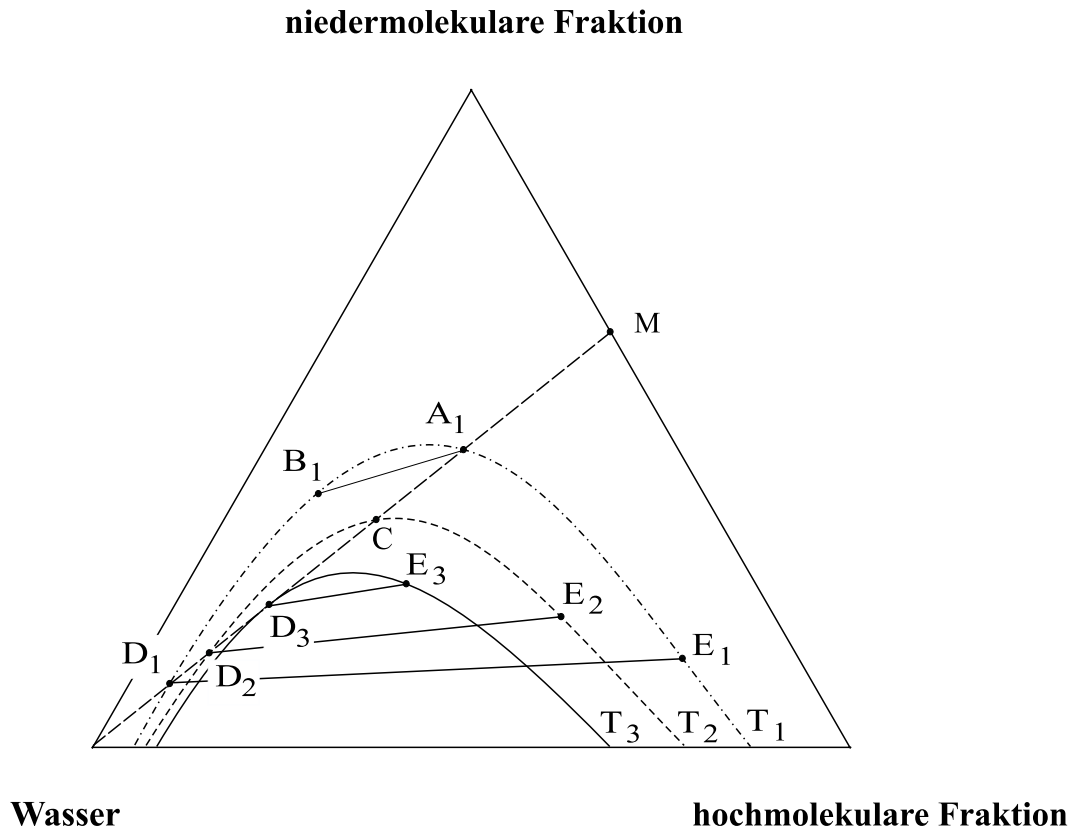


Abbildung 2.2: Dreiecksdiagramm für ein quasibinäres System (Erläuterung im Text)

Gibt man, wie in der Abbildung 2.2 gezeigt, zu einer flüssigen Mischung M der beiden Polymerfraktionen Wasser hinzu, trennt sich bei der Temperatur  $T_i$  die Lösung beim Eintritt in das Zweiphasengebiet (d. h. bei  $A_i$ ) in zwei koexistierende Phasen auf. Die ersten Tropfen der zweiten Phase haben die Zusammensetzung  $B_i$ . Bei weiterer Wasserzugabe wird das Zweiphasengebiet im Punkt  $D_i$  wieder verlassen. Dabei besitzen die letzten Tropfen der nun verschwindenden Phase die Zusammensetzung  $E_i$ . Trägt man diese Punkte für verschiedene Temperaturen  $T_i$  in ein  $T, \xi$ -Diagramm ein, erhält man zwei Kurven: Zum Einen die sogenannte Trübungskurve, gebildet durch Punkte auf der Phasengrenzkurve, welche die (experimentell messbaren) Zusammensetzungen der Punkte  $A_i$  und  $D_i$  bei verschiedenen Temperaturen miteinander verbindet, zum Anderen die sogenannte Schattenkurve, welche die Punkte  $B_i$  und  $E_i$  verbindet. Man erkennt insbesondere, dass es im Gegensatz zu einem klassischen, binären System zwei Phasengrenzkurven gibt, von denen jedoch nur die Trübungskurve experimentell direkt zugänglich ist. Koexistierende Phasen liegen paarweise auf der Trübungs- und der Schattenkurve. Außerdem liegt der kritische Punkt des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts nicht im Temperaturmaximum, sondern auf der Flanke der Trübungskurve, im Schnittpunkt von Schatten- und Trübungskurve. Entsprechend komplizierter und anschaulich nicht mehr darstellbar wird das Phasenverhalten, wenn das Polymer aus mehr als zwei Fraktionen (siehe z. B. Kurata [45]) besteht.



Betrachtet man im Ternärsystem Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser beide Polymere als polydispers, erhält man ein quasiternäres System, dessen Phasenverhalten ebenfalls nicht mehr anschaulich darstellbar ist.

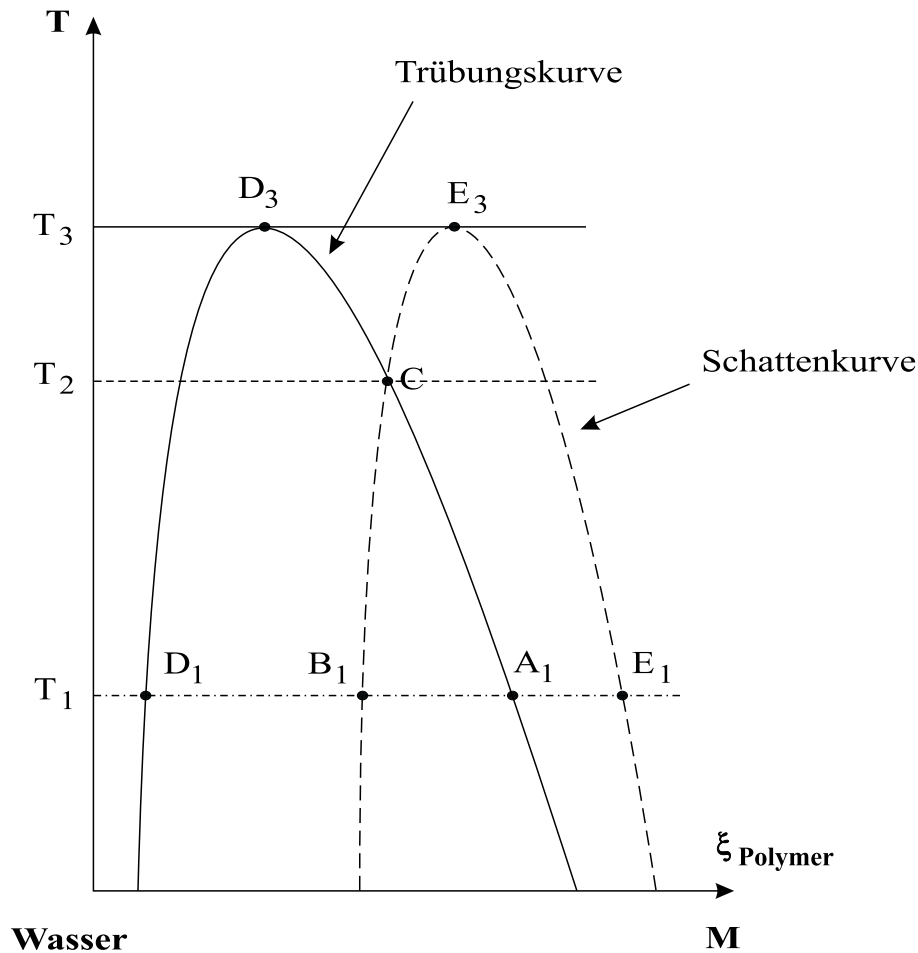


Abbildung 2.3:  $T, \xi$ -Diagramm für ein quasibinäres System

Eine weitere Konsequenz der besseren Löslichkeit kurzketziger Polymere liegt darin, dass beim Erreichen der Löslichkeitsgrenze die langkettigen Polymere zuerst ausfallen. Man erhält also für Polymere gleicher mittlerer (z. B. anzahlgemittelter) Molmassen, die sich in der Polydispersität unterscheiden, andere Trübungskurven.

Sofern die Polydispersität der Polymere gering ist, sind die oben beschriebenen Effekte nicht stark ausgeprägt und dürfen vernachlässigt werden, d. h. die Polymere können dann – wie in der vorliegenden Arbeit angenommen – in guter Näherung als monodisperse Stoffe betrachtet werden.

Die Darstellung von Phasengleichgewichten kann dann – ebenso wie in ternären Systemen – in Gibbs'schen Dreiecksdiagrammen bei konstanter Temperatur und konstantem Druck erfolgen. Die Druckabhängigkeit des Phasenverhaltens wird im Folgenden, da nur Fest-

Flüssig- bzw. Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte bei Umgebungsdruck betrachtet werden, vernachlässigt.

Die Eckpunkte des Dreiecks kennzeichnen die reinen Komponenten, die Dreiecksseiten bilden die binären Randsysteme, Punkte im Innern des Dreiecks bestehen aus allen drei Komponenten. Linien gleichen Massengehalts verlaufen parallel zu der der Reinstoffecke gegenüberliegenden Dreiecksseite.

Im einfachsten Fall, d. h. unter der Annahme, dass das ungeladene Polymer und der Polyelektrolyt monodispers sind, im festen Zustand keine Mischkristalle bilden und keine Mischungslücke in der flüssigen Phase vorliegt, erhält man das in der Abbildung 2.4 dargestellte Phasenverhalten. Man erkennt ein einphasiges Gebiet, zwei Fest-Flüssig-Zweiphasengebiete – in denen ein ausgefälltes Polymer mit einer flüssigen Phase im Gleichgewicht steht – und ein Dreiphasengebiet, in dem die beiden ausgefällten, jeweils reinen Polymere mit einer an beiden Polymeren gesättigten Flüssigkeit im Gleichgewicht stehen.

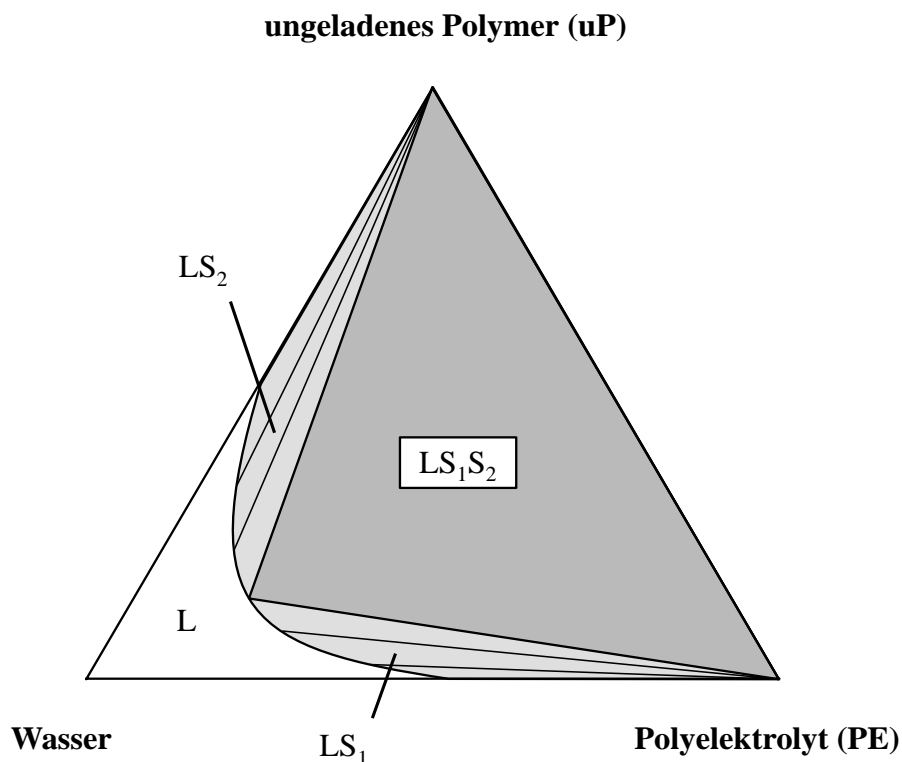


Abbildung 2.4: Dreiecksdiagramm im System Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser; ohne Mischkristallbildung der festen Polymere und ohne Flüssig-Flüssig-Mischungslücke

Die Erfahrung zeigt, dass selbst chemisch ähnliche Polymere in Lösung häufig stark inkompatibel sind, d. h. sich gegenseitig verdrängen und deshalb bereits bei relativ geringen Gesamtpolymergehalten eine Flüssig-Flüssig-Mischungslücke bilden. Diese Mischungslücke kann man sich auf eine der beiden Phasengrenzkurven aufgesetzt vorstellen, welche die Fest-Flüssig-Gebiete vom Einphasengebiet abtrennen (vgl. Abbildung 2.4). Man erhält dann das

z. B. in der Abbildung 2.5 gezeigte Phasenverhalten. Man erkennt ein homogenes, flüssiges Gebiet (in der wasserreichen Ecke), ein Flüssig-Flüssig-Zweiphasengebiet, drei Fest-Flüssig-Dreiphasengebiete und zwei Dreiphasengebiete aus zwei Flüssigphasen und einem Feststoff bzw. zwei Feststoffen und einer Flüssigphase. Mehr als drei Phasen können unter diesen vereinfachenden Annahmen bei einer beliebig gewählten Temperatur aufgrund der Phasenregel (vgl. Kapitel 2.2) nicht gleichzeitig auftreten.

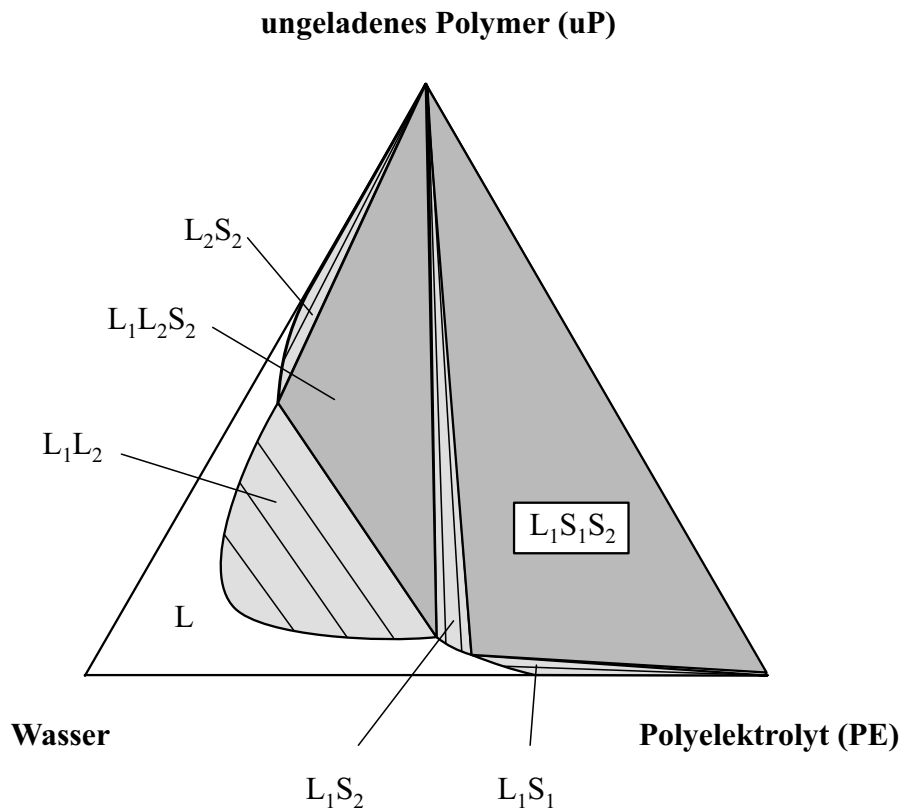
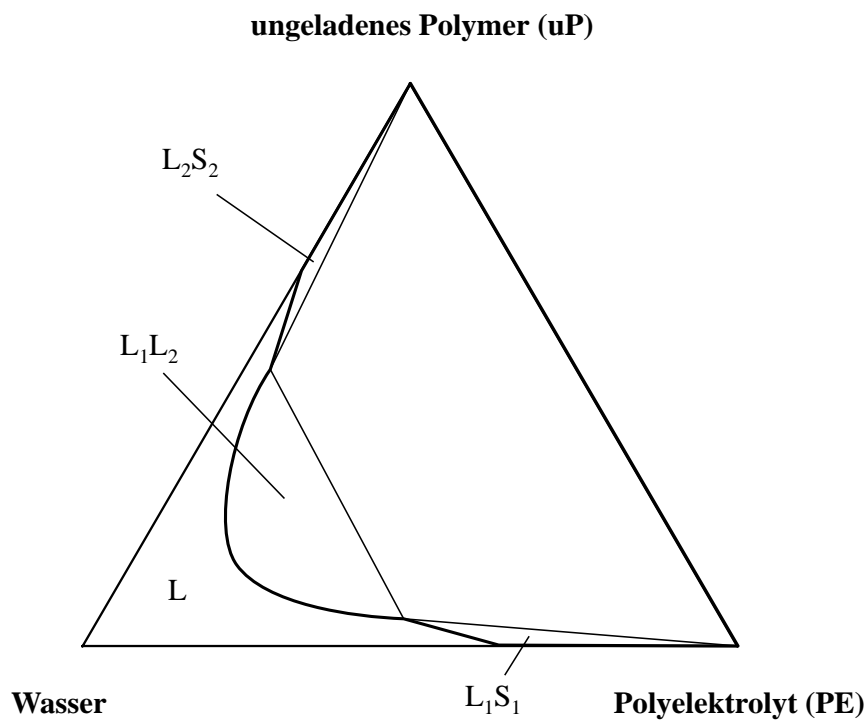
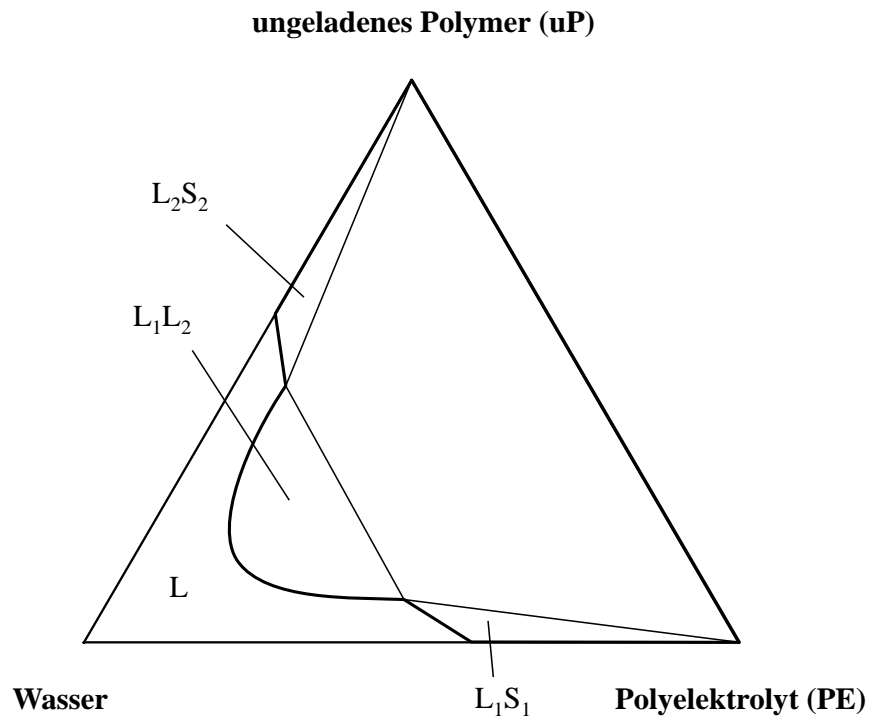


Abbildung 2.5: Phasenverhalten mit Flüssig-Flüssig-Mischungslücke ( $L_1L_2$ )

Der Übergang zwischen den Phasengrenzkurven der Fest-Flüssig-Gebiete und der Mischungslücke kann dabei – wie in der Abbildung 2.6, oben, dargestellt – einen deutlich erkennbaren „Knick“ aufweisen, welcher zur Identifikation eines derartigen Phasenverhaltens herangezogen werden kann, oder auch nahezu ohne „Knick“ vonstatten gehen, wie in der Abbildung 2.6, unten, gezeigt.

Die Lage von instabilen und metastabilen Gebieten kann dann, wie in der Abbildung 2.7 gezeigt, vom „klassischen“ ternären System übernommen werden.



**Abbildung 2.6:** Möglicher Verlauf der Trübungskurve (schematisch)  
 oben: mit „Knick“ zwischen Fest-Flüssig-Gebiet und Flüssig-Flüssig-  
 Mischungslücke; unten: ohne „Knick“

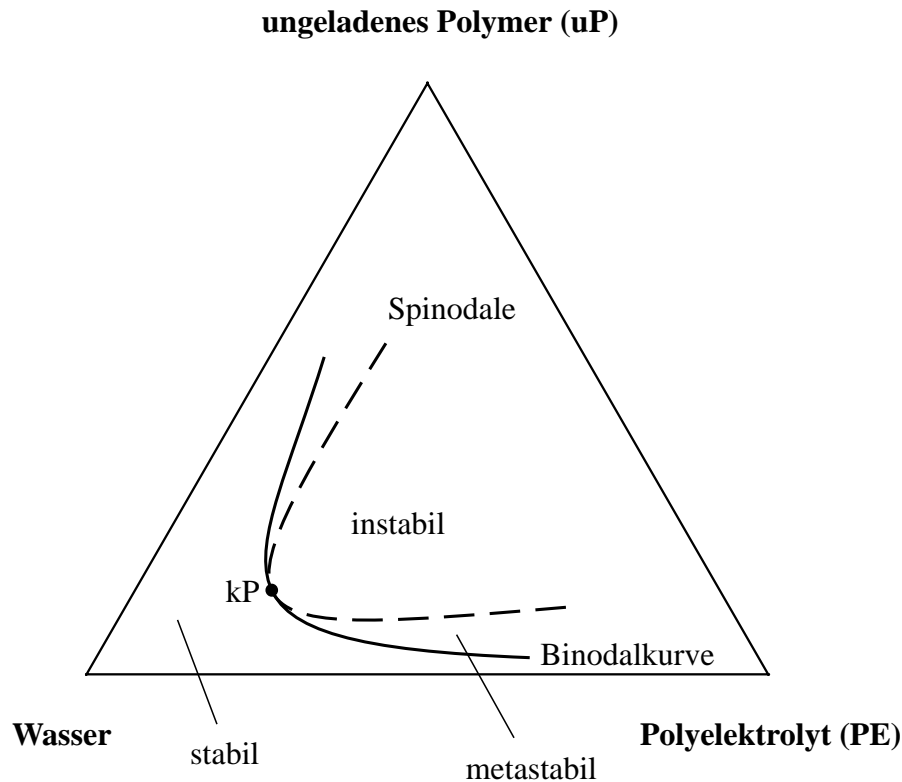


Abbildung 2.7: Instabiles, metastabiles und stabiles Gebiet einer einphasigen Lösung im Dreiecksdiagramm

## 2.4 Berechnungsmethoden

Zur Berechnung von Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichten in wässrigen Lösungen eines Polyelektrolyten und eines ungeladenen Polymers benötigt man einerseits ein Modell für die Gibbs'sche Exzessenergie der wässrigen Lösungen und andererseits einen effektiven numerischen Algorithmus, da das Gleichungssystem in der Regel nicht geschlossen gelöst werden kann.

Die Berechnung der Phasengleichgewichte wurde als „Flash-Rechnung“ durchgeführt, d. h. zu einer vorgegebenen Einwaage (Feed) wurde für eine vorgegebene Temperatur die Gleichgewichts-Zusammensetzung der koexistierenden Phasen berechnet. Zur Berechnung der Gleichgewichts-Zusammensetzung wurde die Gibbs'sche Energie bzw. die Änderung der Gibbs'schen Energie beim Vermischen unter der Nebenbedingung, dass die Massenbilanzen aller Komponenten erfüllt sind, minimiert.

Diese Vorgehensweise besitzt auch den Vorteil, dass sie sich methodisch unmittelbar an die experimentellen Untersuchungen zum Phasengleichgewicht anschließt. In den experimentellen Untersuchungen wurde eine flüssige Mischung der drei Komponenten (Wasser, ungeladenes Polymer, Polyelektrolyt) thermostatisiert, wobei sich ein Gleichgewicht mit zwei koexistierenden Flüssigkeiten einstellte. Die experimentellen Ergebnisse für die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen können dann als Startwerte bei der

numerischen, iterativen Lösung des Minimierungsproblems verwendet werden. Aufgrund experimenteller Unsicherheiten erfüllen die im Experiment bestimmten Zahlenwerte für die Mengen und Konzentrationen der beiden Phasen nie exakt die Massenbilanzen für alle drei Komponenten. Dies zeigt sich in einem Gibbs'schen Dreiecksdiagramm z. B. darin, dass die den Feedpunkt und die beiden koexistierenden Phasen kennzeichnenden Punkte nicht auf einer Gerade liegen. Deshalb wurden (vgl. Anhang F) die experimentell bestimmten Konzentrationen der beiden Polymere in den koexistierenden Phasen – im Rahmen der experimentellen Unsicherheit – korrigiert, bevor sie als Startwerte im Minimierungsalgorithmus verwendet wurden.

Setzt man diese Überlegungen auf ein Zweiphasengleichgewicht in einem ternären System Polyelektrolyt (PE) / ungeladenes Polymer (uP) / Wasser (LM) um, so erhält man:

$$G = \sum_{j=1}^2 n_{LM}^{(j)} \left[ \mu_{LM}^{\text{ref}}(T, p) + RT \ln a_{LM}^{(j)} \right] + \sum_{j=1}^2 n_{PE}^{(j)} \left[ \mu_{PE}^{\text{ref}}(T, p) + RT \ln a_{PE}^{(j)} \right] + \sum_{j=1}^2 n_{uP}^{(j)} \left[ \mu_{uP}^{\text{ref}}(T, p) + RT \ln a_{uP}^{(j)} \right] \quad (2-27)$$

$n_i^{(j)}$  bezeichnet die Molzahl der Komponente  $i$  in der Phase  $j$ ,  $a_i^{(j)}$  deren Aktivität. Mit

$$\sum_{j=1}^2 n_i^{(j)} = n_{i, \text{ges}} \quad ; \quad G^{\text{ref}} = \sum_{i=1}^N G_i^{\text{ref}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^2 n_i^{(j)} \mu_i^{\text{ref}} \quad (2-28)$$

und den linearen Nebenbedingungen

$$n_i^{(1)} + n_i^{(2)} = n_{i, \text{ges}} = n_{i, \text{Feed}} \quad (2-29)$$

erhält man als notwendige und hinreichende Bedingung für das Phasengleichgewicht

$$\Delta_{\text{mix}} G = G - G^{\text{ref}} = \left[ RT \sum_{j=1}^2 \left( n_{LM}^{(j)} \ln a_{LM}^{(j)} + n_{PE}^{(j)} \ln a_{PE}^{(j)} + n_{uP}^{(j)} \ln a_{uP}^{(j)} \right) \right] \rightarrow \min \quad (2-30)$$

$G^{\text{ref}}$  ist bei festem Druck und fester Temperatur ein konstanter Zahlenwert, verändert somit die Lage des Minimums der Gibbs'schen Energie nicht und kann bei der Minimierung der Gibbs'schen Energie außer acht gelassen werden.  $n_{i, \text{Feed}}$  ist für jede Komponente  $i$  bekannt.

Dieses Minimierungsproblem wurde unter Verwendung einer Routine von Pessoa [46], die auf das vorliegende Problem angepasst wurde, gelöst.

## 3 Experimentelle Untersuchungen

### 3.1 Einführung

Ziel der experimentellen Arbeiten war die Bestimmung des Phasenverhaltens ternärer Systeme Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser in der Nähe der Umgebungstemperatur. Der experimentell zugängliche Bereich ist aufgrund der hohen Viskosität konzentrierter Polymer-lösungen auf Lösungen mit einem Polymergehalt von in der Regel unter 30 bis 50 Massen-% (abhängig von der Art und Molmasse des Polymers) beschränkt.

Die Beschreibung des Phasengleichgewichts in solchen Systemen erfordert einerseits eine ausreichende Charakterisierung der eingesetzten Polymere und andererseits die Bestimmung der Zusammensetzung der koexistierenden wässrigen Phasen. Die Charakterisierung der Polymere konnte nicht so weit erfolgen, wie es vom Standpunkt der Thermodynamik wünschenswert wäre. So war zwar die Art der aneinandergelinkten Monomere bekannt, aber schon die Angabe der mittleren Molmasse war in der Regel vergleichsweise unsicher und Angaben zur Molmassenverteilung fehlten vollständig. Bei den experimentellen Untersuchungen zum Phasengleichgewicht konnte nur der Massenanteil jedes der beiden Polymere in jeder der beiden koexistierenden Phasen bestimmt werden. Mit diesen beschränkten Angaben ist allerdings das Phasengleichgewicht nicht „vollständig“ bestimmt. Eine „vollständige“ Kennzeichnung des Phasengleichgewichts würde u. a. auch die Spezifizierung der Molmassenverteilung jedes der eingesetzten Polymere in den beiden koexistierenden Phasen erfordern. Wegen des damit verbundenen extrem hohen experimentellen Aufwands und der nichtsdestotrotz verbleibenden Unsicherheiten einerseits und der vermutlich vergleichsweise geringen Bedeutung dieser Effekte andererseits, erscheint ein solch detailliertes Vorgehen erst dann gerechtfertigt, wenn weitaus mehr Kenntnisse über solche Phasengleichgewichte vorliegen, als dies zum gegenwärtigen Zeitpunkt der Fall ist. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit, wie auch in den in der Literatur bekannten Untersuchungen, der Einfluss der Polydispersität auf die hier interessierenden Phasengleichgewichte nicht näher geprüft.

Die experimentellen Untersuchungen erfolgten in zwei Stufen. Zunächst wurde die Ausdehnung der Mischungslücke experimentell bestimmt und danach in getrennten Experimenten die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen ermittelt.

Der Verlauf der Grenze zwischen ein- und mehrphasigen Gebieten lässt sich durch sogenannte Trübungsmessungen abschätzen. Die Vorgehensweise zur Bestimmung der Trübungskurven wird im Kapitel 3.4.1 beschrieben. Wie unter Einbeziehung dieser Trübungskurven die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen ermittelt werden kann, wird im Kapitel 3.5 gezeigt.





Tabelle 3.2: Liste der verwendeten Polyelektrolyte

Polymer	Abkürzung	Molmasse <sup>1)</sup>	Monomereinheit
Poly(natriumacrylat)	NaPA 5	5000	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{COONa} \end{array}$
	NaPA 15	15000	
Poly(ammoniumacrylat)	NH <sub>4</sub> PA 5	5000	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{COONH}_4 \end{array}$
	NH <sub>4</sub> PA 10	10000	
	NH <sub>4</sub> PA 20	20000	
Poly(natriummethacrylat)	NaPMA 6	6500	$\begin{array}{c} -\text{CCH}_3-\text{CH}_2- \\   \\ \text{COONa} \end{array}$
	NaPMA 15	15000	
Poly(natriumstyrolsulfonat)	NaPSS 70	70000	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na} \end{array}$
Poly(natriumethansulfonat)	NaPES 2	2000	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$
	NaPES 10	10000	
Poly(diallyldimethyl- ammoniumchlorid)	PDADMACl loMW	niedrig	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}- \\   \quad   \\ (\text{CH}_3)_2\text{NCl} \end{array}$
	PDADMACl hiMW	hoch	

<sup>1)</sup> Herstellerangabe ohne weitere Spezifikation

### 3.3 Vorbereitende Arbeiten

Die verwendeten Polymere wurden teilweise als Feststoff, teilweise in Wasser gelöst bezogen.

Die als Feststoff gelieferten Polymere wurden über Silicagel und unter Vakuum (ca.  $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  mbar) bei Raumtemperatur ca. vier Wochen in einem Exsikkator getrocknet. In Gläser eingewogene Proben der betreffenden Polymere zeigten spätestens nach diesem Zeitraum keine Massenabnahme mehr, d. h. sind unter diesen Bedingungen als "trocken" zu betrachten. Die getrockneten Polymere wurden zwischen den Versuchen im Exsikkator unter Vakuum gelagert.

Der Feststoffgehalt der als wässrige Lösung gelieferten Polymere wurde mittels Gefrier-trocknung (s. Kapitel 3.5.1.3) bestimmt und gleich dem Polymergehalt gesetzt, da laut

Herstellerangaben der Anteil an evtl. noch enthaltenen Restmonomeren und anderen Verunreinigungen vernachlässigbar klein sein soll. In der Tabelle 3.3 sind die Feststoffgehalte der Polymere zusammengestellt.

**Tabelle 3.3:** Polymergehalt der als Lösungen gelieferten, verwendeten Polymere

Polymer	$\xi_P / (\text{g g}^{-1})$ (lt. Hersteller)	$\xi_P / (\text{g g}^{-1})$ (eigene Ergebnisse)
NaPA 5	0,4	0,411
NH <sub>4</sub> PA 5	0,4	0,426
NH <sub>4</sub> PA 10	0,4	0,404
NH <sub>4</sub> PA 20	0,2	0,212
NaPMA 6	0,3	0,308
NaPMA 15	0,303	0,315
NaPES 2	0,25	0,350
PDADMACl loMW	0,2	0,230
PDADMACl hiMW	0,2	0,207

## 3.4 Trübungskurven

### 3.4.1 Experimentelle Vorgehensweise

Bei der Bestimmung der Trübungskurven wird folgendermaßen vorgegangen (vgl. Abbildung 3.1): In ein verschließbares, thermostatisiertes Zentrifugenglas (Volumen ca. 12 cm<sup>3</sup>) werden ca. 5 g einer Lösung eines ungeladenen Polymers in Wasser eingewogen. Die Zusammensetzung dieser wässrigen Lösung ist (aus der Herstellung) bekannt und in der Abbildung 3.1 durch den Punkt B<sub>1</sub> gekennzeichnet. Zu dieser Lösung wird unter Rühren mit einer Spritze tropfenweise (Masse eines Tropfens: ca. 0,04 g) eine wässrige Lösung des anderen Polymers, d. h. des Polyelektrolyten, zugegeben. Die Polymerkonzentration in dieser Lösung ist ebenfalls bekannt und wird in der Abbildung 3.1 durch den Punkt C gekennzeichnet. Nach jeder Zugabe werden die Zentrifugengläser wieder fest verschlossen und zur Minimierung von Verdunstungsverlusten mit Parafilm und Polyethylenfolie abgedichtet. Zwischen je zwei Zugaben wird die Probe in einem Rührbehälter (Skizze s. Anhang A.1) bzw.

in einer Wanne (Skizze s. Anhang A.1) thermostatisiert und unter Verwendung eines Magnetrührers so lange gerührt, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Durch diese Zugabe ändert sich die Zusammensetzung der Lösung ausgehend von Punkt  $B_1$  entlang der Bilanzlinie  $B_1C$ . Liegt der Mischungspunkt (im Gleichgewicht) innerhalb der Mischungslücke, so zeigt sich dies an einer bleibenden Trübung. Die Trübung wird visuell festgestellt. Die Zeit zum Einstellen des Gleichgewichtszustands betrug typischerweise einige Minuten. Sobald sich im Gleichgewicht eine Trübung einstellt, wird die weitere Zugabe der zweiten Lösung beendet.

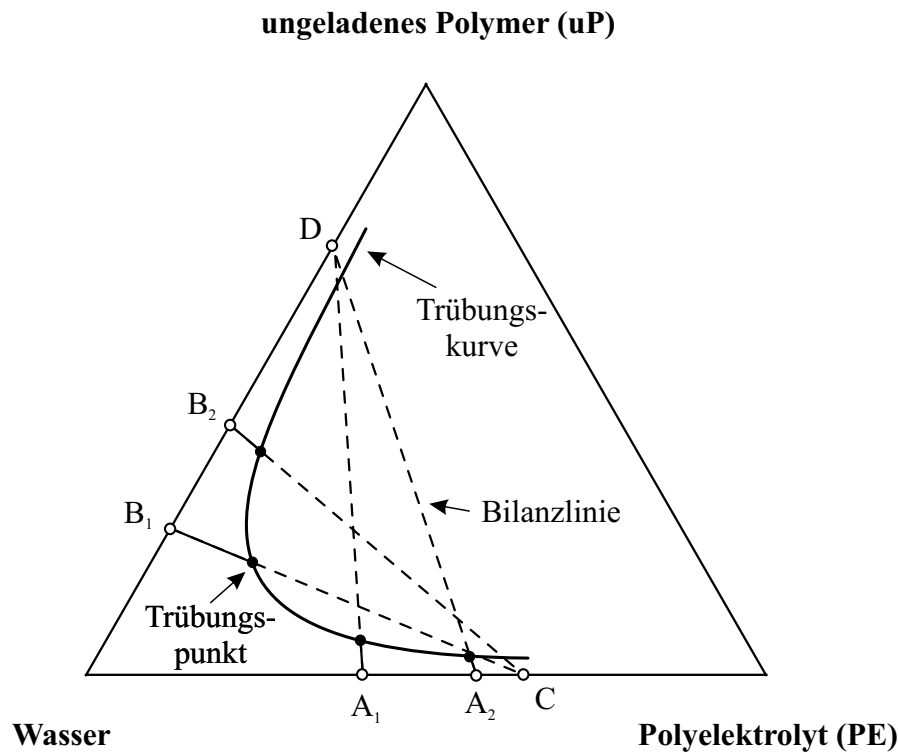


Abbildung 3.1: Schematische Vorgehensweise zur Bestimmung der Trübungskurve

Die Probe wird gewogen und wieder abgedichtet. Zur Kontrolle wird die Probe noch zwei Tage im thermostatisierten Behälter aufbewahrt. Ist sie nach diesem Zeitraum immer noch trübe, wird davon ausgegangen, dass der zweiphasige Zustand der Gleichgewichtszustand ist. Wird sie im Laufe dieser Zeit wieder klar, d. h. einphasig, wird bis zur erneuten Eintrübung wieder tropfenweise die entsprechende Polymerlösung zugegeben.

Aus den Massen der eingetrübten Lösung und der Ausgangslösung wird die Masse der zugegebenen Polyelektrolytlösung berechnet. Aus den damit bekannten Massen von Wasser, Polyelektrolyt und ungeladenem Polymer wird die Zusammensetzung der Lösung (Punkt auf der Trübungskurve) bestimmt. Zur Bestimmung der Trübungskurve wird dieses Vorgehen mit unterschiedlichen Ausgangslösungen (vgl. Abbildung 3.1) wiederholt.

### 3.4.2 Messgenauigkeit

Bei der Auswertung wird angenommen, dass die Trübungskurve im Rahmen der experimentellen Unsicherheiten mit der Binodalkurve übereinstimmt. Aufgrund der Existenz metastabiler Zustände kann die Trübung - trotz ständigen Rührens - möglicherweise erst weit im metastabilen Bereich zwischen Binodal- und Spinodalkurve auftreten.

Der dadurch entstehende Fehler kann folgendermaßen abgeschätzt werden: Beim im Experiment beobachteten Trübungspunkt muss die Binodallinie überschritten sein. Trennt man nach Einstellen eines neuen Gleichgewichtszustandes die trübe Lösung, (z. B. durch Zentrifugieren), so lässt sich aus dem Volumenverhältnis der beiden getrennten Phasen der Abstand des experimentell festgestellten „Trübungspunktes“ von der Binodallinie abschätzen. Je geringer der Abstand des Trübungspunktes von der Binodalkurve ist, desto eher ist die Annahme, dass sich Trübungskurve und Binodalkurve kaum unterscheiden, gerechtfertigt. In nahezu allen Experimenten, in denen dieser Test durchgeführt worden ist, zeigte sich – bei ausreichender Entfernung vom kritischen Punkt – dass im Gibbs’schen Dreiecksdiagramm die Strecke zwischen den experimentell bestimmten Trübungspunkten auf einer Konode über 90 % der Länge der Konode entspricht. Mit Annäherung an den kritischen Punkt wird sowohl der Abstand zwischen Binodale und Spinodale als auch die Unterschiede in den Eigenschaften der koexistierenden Phasen geringer. Trotzdem wird davon ausgegangen, dass die oben angegebene Abschätzung auch für die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen in der Nähe des kritischen Punktes gilt. Eine Überprüfung der obigen Abschätzung kann man auch vornehmen, wenn man annimmt, dass vor der „letzten“ Zugabe eines Tropfens der zweiten wässrigen Lösung die Zusammensetzung der ternären Mischung auf der Binodalkurve liegt. Die „minimale“ Differenz zwischen Trübungskurve und Binodalkurve entspricht dann der Veränderung durch Zugabe des „letzten“ Tropfens.

Die experimentell bestimmte Lage der Trübungspunkte kann durch Wägefehler verfälscht sein. Bei der verwendeten Analysewaage (Fa. Mettler, Typ AG 204) wird der Wägefehler zu  $\Delta m_i = 0,001 \text{ g}$  (zehnfache Anzeigegenauigkeit) angenommen. Bei einer typischen Gesamteinwaage von  $m_{\text{ges}} = 5 \text{ g}$  entspricht dies einem absoluten Fehler im Massenanteil einer Komponente

$$\Delta \xi_i = \frac{\Delta m_i}{m_{\text{ges}}} \quad (3-1)$$

von bis zu 0,02 Massen-%, sofern die Polymere als Feststoffe eingewogen werden bzw. einen absoluten Fehler von bis zu 0,05 Massen-% für Wasser, sofern beide Polymere als Lösungen mit einem Polymergehalt von 30 Massen-% eingewogen werden.

Durch Diffusion von Wasser aus dem bzw. in das Zentrifugenglas kann die Masse der zur binären Lösung dosierten Polymerlösung beim abschließenden Wiegen verfälscht werden. Die Diffusion von Wasser wird durch festes Schließen der Zentrifugengläser und anschließendes Umwickeln mit Parafilm und Polyethylenfolie weitgehend verhindert. Tests haben ergeben, dass bei 50 °C die durch Diffusion verursachte Verfälschung auf ca. 50 mg / Woche reduziert

werden kann. Bei einer durchschnittlichen Verweilzeit im Rührbehälter von etwa einem Tag bis zur Eintrübung beträgt  $\Delta m_W = 0,0071 \text{ g}$  und der absolute Fehler im Massenanteil von Wasser (bei  $m_{\text{ges}} = 5 \text{ g}$ )

$$\Delta \xi_W = \frac{\Delta m_W}{m_{\text{ges}}} \quad (3-2)$$

etwa 0,15 Massen-%. Die Fortpflanzung dieses Fehlers in den Massenanteil eines Polymers aufgrund einer (durch den Fehler der Wassermasse) fehlerbehafteten Gesamtmasse beträgt

$$\Delta \xi_i = \left| \frac{m_i}{m_{\text{ges}}} - \frac{m_i}{m_{\text{ges}} - \Delta m_W} \right| = \left| \frac{m_i \cdot \Delta m_W}{m_{\text{ges}} \cdot (m_{\text{ges}} - \Delta m_W)} \right| \approx \left| \frac{m_i \cdot \Delta m_W}{m_{\text{ges}}^2} \right| = \xi_i \cdot \Delta \xi_W \quad (3-3)$$

$\Delta \xi_i$  liegt bei typischen Polymergehalten (1 bis 50 Massen-%) unter 0,07 Massen-%.

Aufgrund der tropfenweisen Zugabe der Polymerlösungen kann streng genommen kein Trübungspunkt, d. h. ein Punkt, an dem die Lösung vom einphasigen in den mehrphasigen Zustand übergeht, angegeben werden, sondern nur ein Bereich, bei dessen Durchschreiten sich die Probe eintrübt. Die Randpunkte dieses auf der Bilanzlinie B<sub>1</sub>C etc. (vgl. Abbildung 3.1) liegenden Intervalls bilden die Zusammensetzung der Lösung vor und nach der letzten, die Trübung verursachenden Zugabe.

Die Masse eines Tropfens beträgt etwa 0,04 g. Bei einer Gesamtmasse der Mischung von ca. 5 g beträgt die Unsicherheit bei der Ermittlung der Konzentration entlang der Bilanzlinie etwa 0,8 Massen-%. Die gesamte experimentelle Unsicherheit in der Zusammensetzung der Mischung beim Einsetzen der Trübung beträgt weniger als 1 Massen-%.

### 3.4.3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.4.3.1 Übersicht über die untersuchten Systeme

Für 93 Systeme Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser wurde der Verlauf der Trübungskurven bei 25 °C und 50 °C bestimmt. Dabei wurden die Polyelektrolyte Poly(natriumacrylat) (NaPA), Poly(ammoniumacrylat) (NH<sub>4</sub>PA), Poly(natriummethacrylat) (NaPMA), Poly(natriumstyrolsulfonat) (NaPSS), Poly(natriumethansulfonat) (NaPES) und Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PDADMACl) mit den ungeladenen Polymeren Poly(vinylpyrrolidon) (PVP), Poly(ethylenglykol) (PEG) und Poly(ethylenoxid) (PEO) „kombiniert“ und auch die Molmasse der Polymere variiert.

Die Tabellen 3.4 und 3.5 geben einen Übersicht über die bei 25 °C und bei 50 °C untersuchten Systeme, die Messwerte sind im Anhang B.1 zusammengestellt.

Tabelle 3.4: Übersicht über die bei 25 °C untersuchten Systeme

		ungeladenes Polymer					
t = 25 °C		PEG 6	PEG 34	PEO 53	PEO 103	PVP 4	PVP 18
Polyelektrolyt	NaPA 5	+	+	+	+	+	+
	NaPA 15	+	+	+	+	+	+
	NH <sub>4</sub> PA 5	+	+			+	+
	NH <sub>4</sub> PA 10	+					+
	NH <sub>4</sub> PA 20	+	+			+	+
	NaPMA 6	+	+			+	+
	NaPMA 15	+	+			+	+
	NaPSS 70	+	-			-	-
	NaPES 2	+	+	+	+	+	-
	NaPES 10	+	+	+	+	+	+
	PDADMACl loMW	+					
	PDADMACl hiMW	+	+				-

+ Trübungskurve bestimmt

- keine (eindeutige) Trübungskurve im experimentell zugänglichen Bereich gefunden

In den Tabellen kennzeichnet ein Minuszeichen Systeme, in denen im experimentell zugänglichen Bereich nur einphasige Lösungen auftraten bzw. keine eindeutige Trübungskurve festgestellt wurde (z. B. aufgrund zu großer Streuung der Punkte auf der Trübungskurve bei Wiederholungsmessungen). Leere Felder kennzeichnen nicht untersuchte Systeme.

Tabelle 3.5: Übersicht über die bei 50 °C untersuchten Systeme

		ungeladenes Polymer					
t = 50 °C		PEG 6	PEG 34	PEO 53	PEO 103	PVP 4	PVP 18
Polyelektrolyt	NaPA 5	+	+	+	+	+	+
	NaPA 15	+	+	+	+	+	+
	NH <sub>4</sub> PA 5	+	+			+	+
	NH <sub>4</sub> PA 10						
	NH <sub>4</sub> PA 20	+	+			+	
	NaPMA 6	+	+			+	+
	NaPMA 15	+	+			+	+
	NaPSS 70	+	+			-	+
	NaPES 2	+	+	+	+	+	+
	NaPES 10	+	+	+	+	+	+
	PDADMACl loMW						
	PDADMACl hiMW	+	+				

+ Trübungskurve bestimmt

- keine (eindeutige) Trübungskurve im experimentell zugänglichen Bereich gefunden

### 3.4.3.2 Typische Trübungskurven

Die Abbildung 3.2 zeigt am Beispiel der Ergebnisse für das System NaPMA 15 / PVP 18 / Wasser bei 50 °C eine typische Trübungskurve. Die an ungeladenem Polymer angereicherte Phase bildet in allen untersuchten Systemen die Oberphase, die polyelektrolytreiche Phase die Unterphase.

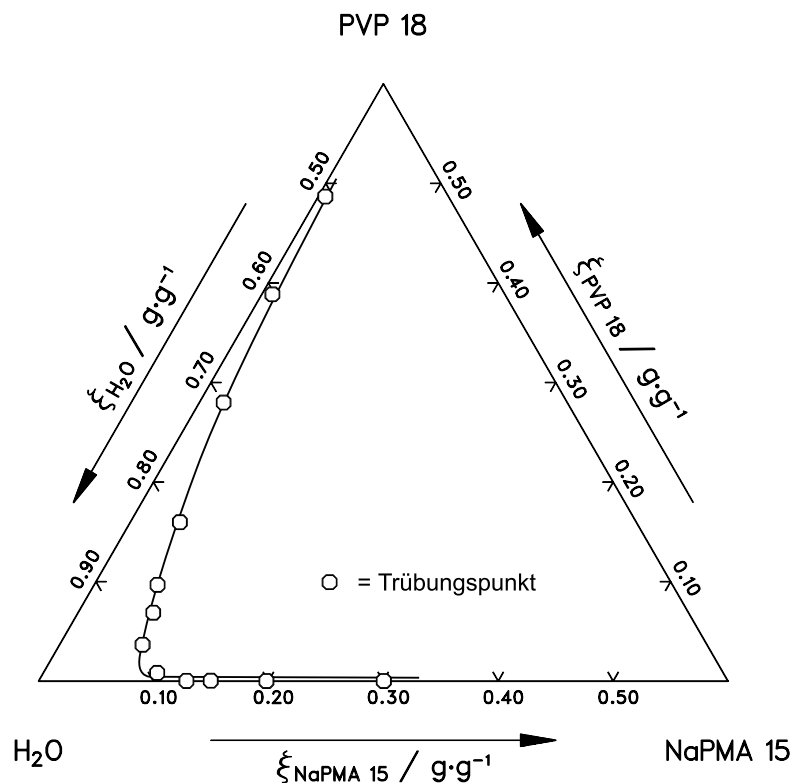


Abbildung 3.2: Trübungskurve im System NaPMA 15 / PVP 18 / Wasser bei 50 °C

Oberhalb von etwa 50 Massen-% PVP konnten keine Messungen durchgeführt werden, da die hohe Viskosität der Lösung die Einstellung des Phasengleichgewichts stark verzögert. Der Polyelektrolyt NaPMA 15 wurde als wässrige Lösung mit einem Massenanteil von 30 % geliefert und nicht weiter aufkonzentriert. Die Äste der Trübungskurve enden deshalb bei diesen Konzentrationen.

In der Regel tritt bei relativ geringem Gesamtpolymergehalt (in der Abbildung 3.2 ab etwa 10 Massen-%) eine Eintrübung der Lösung auf, d. h. die untersuchten Polymere sind inkompatibel und verdrängen sich gegenseitig aus der Lösung.

Auffällig ist die Asymmetrie im Verlauf der Trübungskurve. Während der „untere“ Ast praktisch bis zum Scheitelpunkt der Kurve nahe der das Binärsystem Polyelektrolyt / Wasser darstellenden Seite des Diagramms verläuft, weicht der „obere“ Kurvenast bereits bei mittleren Polymerkonzentrationen deutlich von der das Binärsystem ungeladenes Polymer /



Wasser kennzeichnenden Dreiecksseite ab, d. h. die polyelektrolythaltige Phase enthält fast kein PVP, während die PVP-reiche Phase auch NaPMA enthält.

Eine solche Asymmetrie wurde von Khokhlov und Nyrkova [49] für die Spinodale in Systemen aus Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Lösungsmittel unter der Annahme, dass der Polyelektrolyt teilweise dissoziiert, vorhergesagt. Im Vergleich zur zweiphasigen Lösung, in der sich die Gegenionen zur Wahrung der Elektroneutralität der Phasen vor allem in der polyelektrolytreichen Phase aufhalten müssen, ist die einphasige Lösung entropisch begünstigt. Die Erhöhung der Teilchenzahl bei der Dissoziation des Polyelektrolyten liefert einen Beitrag zur Mischungsentropie, der sich – wie man z. B. anhand des Flory-Huggins-Modells erkennen kann – ähnlich auswirkt wie eine Verringerung der Kettenlänge des Polyelektrolyten. Da die Spinodale und die Phasengrenzkurve von Flüssig-Flüssig-Mischungslücken in Polymerlösungen in Richtung desjenigen Binärsystems Polymer / Wasser verschoben sind, dessen Molmasse geringer ist, darf diese Asymmetrie für Systeme Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser erwartet werden.

### 3.4.3.3 Sonderfälle von Trübungskurven

Nahezu alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten Systeme zeigten den in der Abbildung 3.2 gezeigten Verlauf der Trübungskurve. Die wenigen Ausnahmen werden im Folgenden diskutiert.

Einige Systeme mit dem Polyelektrolyten NaPES 10 zeigen einen nahezu symmetrischen Verlauf der beiden Äste der Trübungskurve. Die Abbildung 3.3. zeigt ein typisches Beispiel (NaPES 10 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C). Bei den Untersuchungen am System NaPSS 70 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C wurde auch der Übergang vom Flüssig-Flüssig- zum Fest-Flüssig-Gebiet beobachtet (vgl. Abbildung 3.4). Der Übergang ist am „Knick“ im Verlauf der Phasengrenzkurve zum einphasigen, flüssigen Gebiet und am Auftreten von ungelöstem, festem PEG in der Lösung zu erkennen.

Ein ähnliches Phasenverhalten, wenn auch mit einem wesentlich schwächer ausgeprägtem „Knick“, besitzt auch das System NaPA 5 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C (vgl. Abbildung 3.5).

In allen anderen Systemen mit dem ungeladenen Polymer PEG 6 wurde kein Übergang zum Fest-Flüssig-Gleichgewicht gefunden. Ein Grund kann darin liegen, dass die Trübungskurven in diesem Konzentrationsbereich bereits nahe der das Binärsystem PEG 6 / Wasser repräsentierenden Dreiecksseite verlaufen.

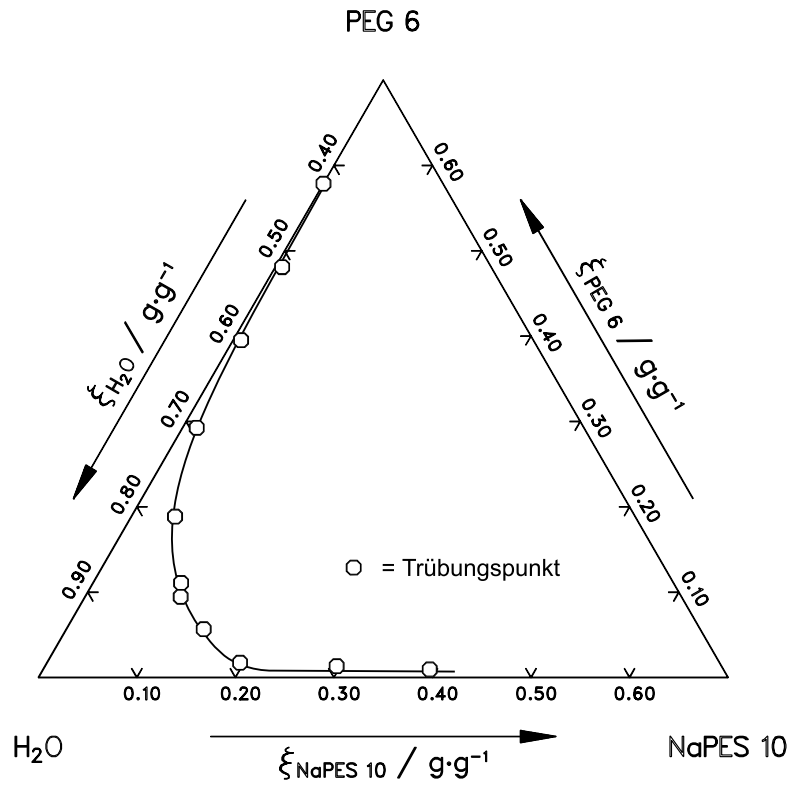


Abbildung 3.3: Trübungskurve im System NaPES 10 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

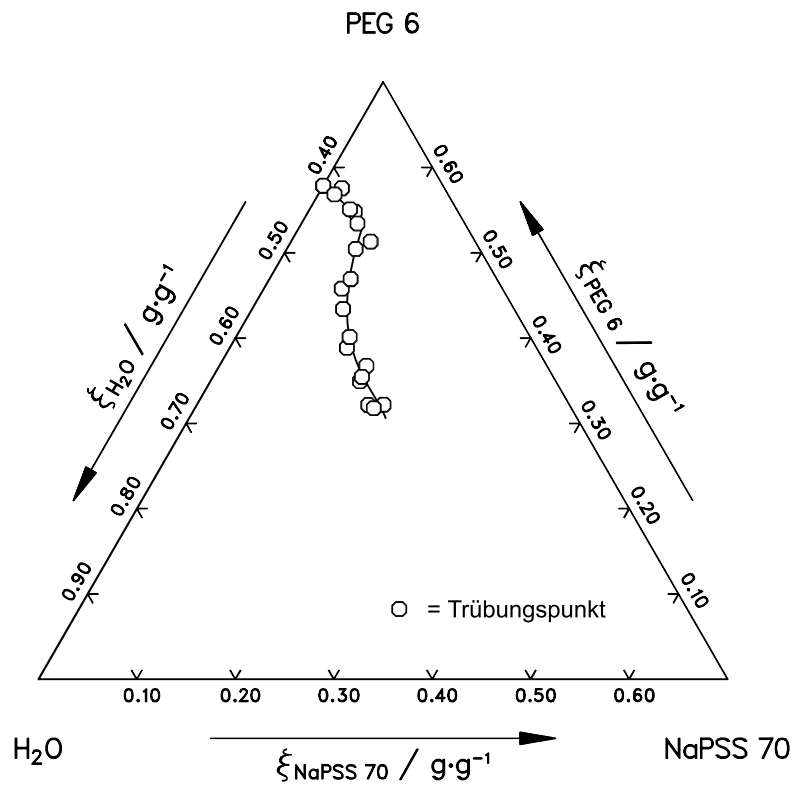


Abbildung 3.4: Trübungskurve im System NaPSS 70 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

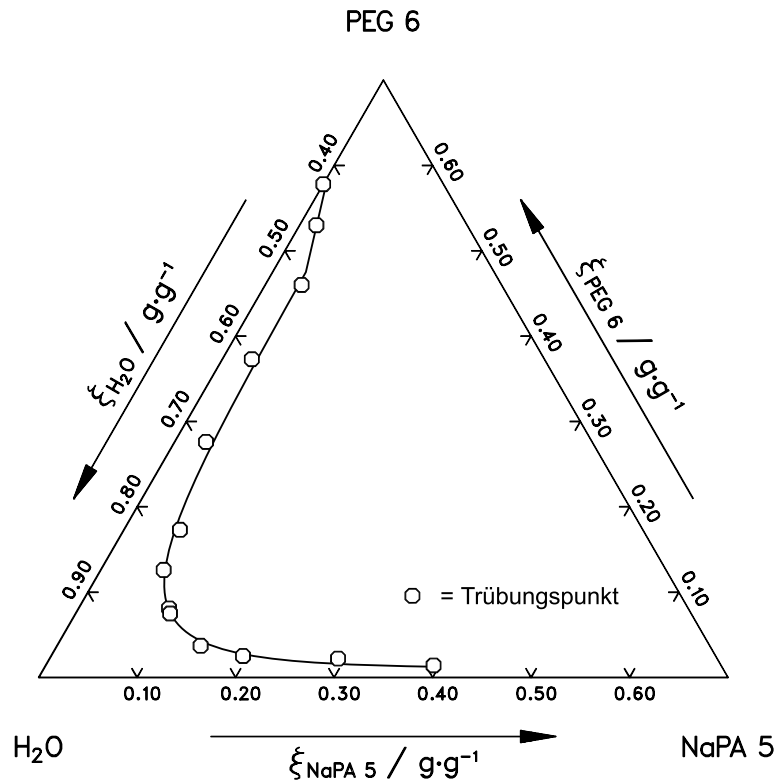


Abbildung 3.5: Trübungskurve im System NaPA 5 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

Für alle anderen ungeladenen Polymere (insbesondere auch für PEG mit einer höheren Molmasse) und alle verwendeten Polyelektrolyte konnte die Löslichkeitsgrenze in Wasser bei beiden Temperaturen (25 °C und 50 °C) aufgrund zu hoher Viskosität der flüssigen Phase nicht bestimmt werden. Auch in den entsprechenden Ternärsystemen wurden keine Hinweise auf Fest-Flüssig-Gleichgewichte gefunden.

Ein anderes interessantes Phänomen trat im System NaPSS 70 / PVP 18 / Wasser bei 50 °C auf. Im experimentell zugänglichen Bereich wurde keine hyperbelartige Trübungskurve, sondern eine elliptische, sich zwischen ca. 8 und 21 Massen-% NaPSS 70 und 0,2 bis 3 Massen-% PVP 18 erstreckende, geschlossene Mischungslücke beobachtet (vgl. Abbildung 3.6). Die Ausdehnung dieser geschlossenen Mischungslücke ist stark temperaturabhängig. Sie verschwindet bei Temperaturen unter ca. 40 °C vollständig. Ähnliche geschlossene Mischungslücken wurden von Zhang et al. [50] bei Parameterstudien für quaternäre Systeme ionisches Tensid / ungeladenes Polymer / Lösungsmittel / niedermolekulares Salz mit einem modifizierten Flory-Huggins-Modell vorhergesagt.

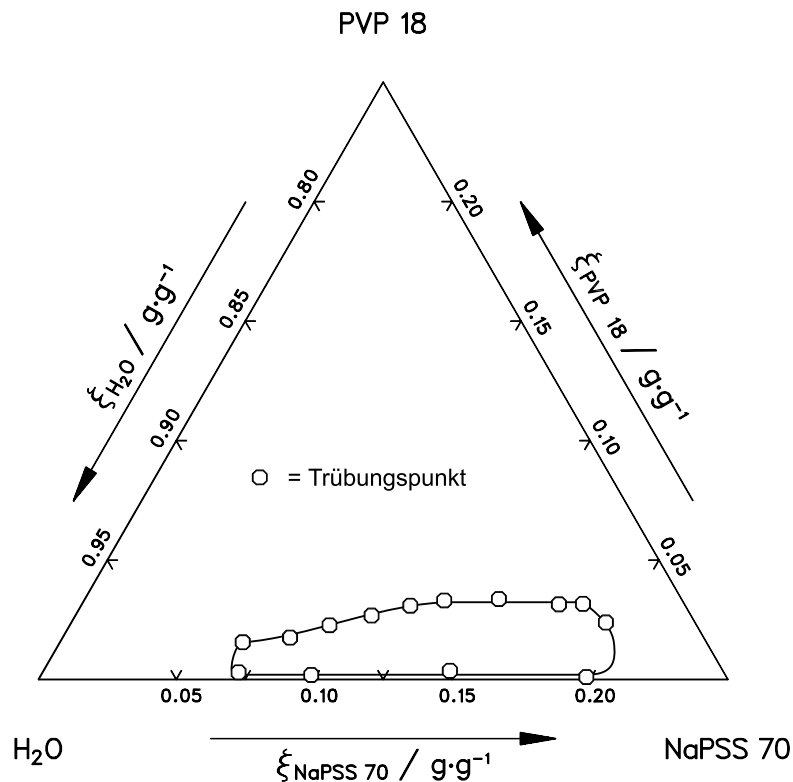


Abbildung 3.6: Trübungskurve im System NaPSS 70 / PVP 18 / Wasser bei 50 °C

## 3.5 Zusammensetzung koexistierender Phasen

### 3.5.1 Experimentelle Vorgehensweise

#### 3.5.1.1 Überblick

Zur Bestimmung der Zusammensetzung einer ternären Mischung müssen mindestens die Konzentrationen von zwei der drei Komponenten gemessen werden. Zur Minimierung der experimentellen Unsicherheit ist es in der Regel empfehlenswert, die Konzentrationen derjenigen Komponenten zu messen, die in geringer Konzentration vorliegen. Bei den meisten der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Fälle sind dies die Konzentrationen der beiden Polymere. Die experimentelle Bestimmung der Konzentration eines einzelnen Polymers ist jedoch sehr schwierig. Der Wassergehalt einer wässrigen Lösung lässt sich dagegen vergleichsweise einfach und mit hoher Genauigkeit z. B. aus der Massenänderung beim Gefriertrocknen oder durch „Karl-Fischer-Titration“ bestimmen. Allerdings zeigte sich in Vorversuchen, dass die Karl-Fischer-Titration zur Bestimmung des Wassergehalts wässriger Lösungen der hier interessierenden Polymere wenig geeignet ist. Der Polyelektrolyt fällt als gelartige Substanz aus. Die im Gel enthaltene Wassermenge ist nicht vernachlässigbar. Versuche, diese Wassermenge ausreichend genau zu bestimmen, scheiterten. Deshalb wurde der Wassergehalt einer Phase aus der Massenabnahme bei einer Gefriertrocknung bestimmt.

Die zuverlässige Bestimmung der Konzentration einer weiteren Komponente gestaltete sich aufgrund des chemisch relativ ähnlichen Aufbaus der hier verwendeten Polyelektrolyte und ungeladenen Polymere schwierig. Aus diesem Grund wurde die Zusammensetzung aus dem Wassergehalt der koexistierenden Phasen und der Phasengrenzkurve der Flüssig-Flüssig-Mischungslücke – angenähert durch die Trübungskurve – bestimmt. Die Genauigkeit dieser Methode wurde sowohl mittels einer Massenbilanz aus der Zusammensetzung des Feedpunkts einerseits und der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen andererseits, als auch stichprobenartig durch die Bestimmung der Polyelektrolyt-Konzentration in der an ungeladenem Polymer angereicherten Phase überprüft. Auf die Bestimmung der (sehr geringen) Konzentration des ungeladenen Polymers in der polyelektrolytreichen Phase wurde aufgrund der hohen Messungenauigkeiten (s. unten) verzichtet. Die getesteten Methoden zur selektiven Bestimmung der Konzentration von ungeladenem Polymer und Polyelektrolyt werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

Zur quantitativen Bestimmung der PEG-Konzentration wurden verschiedene Messmethoden getestet. Die Bestimmung der Konzentration von PEG mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, Ramanspektroskopie oder IR-ATR-Spektroskopie liefert in wässriger Lösung bei mittleren Konzentrationen (oberhalb von etwa 5 Massen-% PEG) quantitativ gut auswertbare Signale. Im hier interessierenden Bereich von etwa 0,1 bis 3 Massen-% erweisen sich diese Verfahren jedoch als wenig geeignet. Die quantitative Bestimmung des PEG-Gehalts mittels der Absorption nach Derivatisierung in einen Iod-Barium-PEG-Komplex bei 535 nm (vgl. [47]) gelingt aufgrund des Einflusses der Polyelektrolyte auf die Komplexbildung nicht. Eine weitere Möglichkeit bildet das selektive Ausfällen des Polyelektrolyten durch Zugabe eines Lösungsmittels (z. B. Methanol), in dem sich zwar PEG, aber nicht der Polyelektrolyt löst, eine anschließende mechanische Abtrennung (z. B. durch Filtration) des unlöslichen Polyelektrolyten und Gefriertrocknung der PEG-haltigen Lösung. Sind die Löslichkeitsgrenzen der Polyelektrolyte in Methanol bekannt, lässt sich daraus der PEG-Gehalt berechnen. Diese Methode ist aufwendig, aufgrund der vielen Arbeitsschritte und der geringen zur Verfügung stehenden Probenmenge nicht sehr genau. Sie wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

Das zweite hier untersuchte ungeladene Polymer PVP lässt sich durch UV-Vis-Spektroskopie und mit Hilfe eines Stickstoff-Chemolumineszenz-Detektors quantitativ nachweisen. Bei der UV-Vis-Spektroskopie werden die Banden aber von den Signalen des Polyelektrolyten überdeckt. Obwohl die meisten Polyelektrolyte (z. B. NaPA oder NaPMA) keine Banden im interessierenden Wellenlängenbereich besitzen, reicht der noch in der Lösung befindliche, geringe, im UV- bzw. sichtbaren Bereich des Spektrums absorbierende Monomeranteil aus, um eine gesicherte Auswertung der durch die geringen PVP-Mengen verursachten, kleinen Banden zu verhindern. Testmessungen an wässrigen PVP-Lösungen mit dem Chemolumineszenzdetektor streuten so stark, dass der Messfehler größer als der Messwert war.

Aus den genannten Gründen wurde deshalb auf eine quantitative Analyse der Konzentration des ungeladenen Polymers sowohl in den damit angereicherten als auch in den polyelektrolytreichen Phasen verzichtet.

Die Konzentration eines Polyelektrolyten mit Natrium-Gegenionen kann relativ einfach mittels Atomemissionsspektroskopie bestimmt werden (s. Kapitel 3.5.1.4). Tests mit anderen Methoden (UV-Vis-Spektroskopie, IR-ATR-Spektroskopie) lieferten keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Aus diesen Gründen wurde die Zusammensetzung koexistierender Phasen ausschließlich in Systemen mit natriumhaltigen Polyelektrolyten bestimmt.

### 3.5.1.2 Ansetzen der Probenlösungen und Probenahme

Pro System wurden drei bis fünf Lösungen unterschiedlicher Zusammensetzung (Masse: ca. je 10 g) in verschließbaren Zentrifugengläsern mit Magnetührstäbchen angesetzt. Die Zusammensetzung der Feedlösungen wurde so gewählt, dass bei der anschließenden Phasentrennung zwei Phasen möglichst gleichen Volumens anfielen.

Nach der Einstellung des Gleichgewichts im thermostatisierten Rührbehälter (Skizze s. Anhang A.1) wurden die trüben Lösungen in einer thermostatisierten Zentrifuge (Fa. Hettich, Typ Rotina 48R mit freischwingendem Rotor, Typ 4393) bei 3500 U/min (entspricht 2300-facher Erdbeschleunigung) in die koexistierenden Phasen getrennt (Dauer:  $\leq 8$  h). Im Anschluss wurden die Proben aufgrund der relativ ungenauen Temperaturregelung der Zentrifuge (ca.  $\pm 1-2$  °C) nochmals etwa 30 Minuten im Rührbehälter thermostatisiert.

Mittels einer Spritze (Oberphase) bzw. einer Spritze mit Kanüle (Unterphase) wurden Proben der betreffenden Phasen entnommen. Bei der Entnahme der Unterphase (reich an Polyelektrolyt) wurde beim Durchstechen der Grenzschicht in der Spritze belassene Luft durch die Kanüle gedrückt, um ein Anhaften der Grenzschicht an der Nadelspitze zu verhindern. Beim erneuten Durchtritt durch die Grenzschicht nach der Probenahme wurde durch leichten Druck auf den Spritzenkolben sichergestellt, dass keine Lösung aus der Oberphase in die Kanüle gesaugt wurde. Darüber hinaus wurden beim Entleeren der mit der Probe der Unterphase gefüllten Spritze die ersten Tropfen verworfen.

### 3.5.1.3 Bestimmung des Wassergehalts

Für die Bestimmung des Wassergehalts wurden ca. 1,5 bis 3 g einer Phase in eine Aluminiumschale eingewogen und anschließend mit etwa 20 bis 30 g Wasser verdünnt. Durch die Verdünnung wird zum einen die Gefrierpunktniedrigung der Lösung verringert, zum anderen wird sichergestellt, dass beim Gefriertrocknen ein faseriges, großporiges Produkt ohne Wassereinschlüsse anfällt.

Die verdünnten Proben wurden in einem Gefrierschrank bei  $-18$  °C eingefroren, anschließend mit flüssigem Stickstoff auf ca.  $-190$  °C abgekühlt und zwecks Oberflächenvergrößerung zerkleinert. Anschließend wurden die Proben im Kondensatorraum eines Gefriertrockners (Fa. Amsco/Finn-Aqua, Typ Lyovac GT2) bei einem Druck von 51 Pa (entsprechend einer Sublimationstemperatur von  $-30$  °C [51]) zwei bis drei Tage getrocknet. Das Ende des Trocknungsvorgangs ist an einem deutlichen Anstieg der Temperatur im Kondensatorraum, die mit einem Thermoelement gemessen wurde, zu erkennen.

Die getrockneten Proben wurden entnommen, gewogen und dann weitere zwei bis drei Tage bei Raumtemperatur unter Vakuum (ca.  $10^{-2} - 10^{-3}$  mbar) und über Silicagel im Exsikkator nachgetrocknet. Abschließend wurden sie nochmals gewogen. Beim Nachtrocknen verringerte sich die Masse in der Regel nur geringfügig (unter 1 Massen-%).

Aus den Massen der getrockneten Probe und der anfangs eingewogenen Lösung wurde der Wasserverlust beim Trocknen und daraus der Wassergehalt der Probe berechnet.

### 3.5.1.4 Bestimmung der Polyelektrolytgehalts

Zunächst wurde der Polyelektrolytgehalt der zu untersuchenden Probenlösungen abgeschätzt und die Probe schrittweise auf eine Konzentration von 0,1 bis 1,5 Massen-ppm Natrium verdünnt. Der Natriumgehalt wurde durch Atomemissionsspektroskopie mit einem Spektrometer der Fa. Varian (Typ: SpektrAA 100 mit Vernebelungs-Brenner-Einheit MK IV Burner und SpectrAA Auswerte-Software, Version 2.10) bestimmt. Das Spektrometer wurde mit einem Acetylen-Luft-Gemisch (Acetylenstrom 1,5 bis 2 dm<sup>3</sup>/min, Luftstrom 13,5 dm<sup>3</sup>/min) betrieben. Die Probenlösung wurde mit einer Kapillare in die Vernebelungs-Brenner-Einheit gesaugt, dort in Mikrotröpfchen zerstäubt und anschließend der Flamme zugeführt. In der Flamme werden die Salze atomisiert und ihre Elektronen auf höhere Energieniveaus angeregt. Zum Verdünnen der Probenlösung wird eine wässrige Kaliumchlorid-Lösung verwendet (Konzentration: ca. 4 g Kalium / dm<sup>3</sup>). Durch die Zugabe von Kaliumionen wird die unerwünschte Ionisierung der Natriumatome in der Flamme unterdrückt. Beim Übergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand geben die Elektronen die bei der Anregung gespeicherte Energie als elektromagnetische Strahlung einer – vom Anregungszustand abhängigen – charakteristischen Wellenlänge (z. B. 589 nm) ab. Die Intensität dieser Strahlung, die von der Konzentration des Natriums in der Probe abhängt, wurde von einem lichtempfindlichen Detektor aufgezeichnet. Der Zusammenhang zwischen Strahlungsintensität und Konzentration wurde durch eine Kalibrierung mit wässrigen Natriumchlorid-Lösungen bestimmt.

Die Kalibrierung wurde nach je ca. acht Messungen wiederholt. Jede Probe wurde dreimal bei verschiedenen Kalibrierungen untersucht. Zur Korrelation des Zusammenhangs zwischen der Intensität  $I$  und der Konzentration  $c$  der Natriumatome in der Lösung wurde in der Regel die in der Auswertesoftware verfügbare Funktion

$$c = \frac{I}{a_0 + a_1 I + a_2 I^2} \quad (3-5)$$

verwendet. Die Parameter  $a_0$ ,  $a_1$  und  $a_2$  wurden bei der Kalibrierung bestimmt. Zuweilen konnte aufgrund der Messwertstreuung keine Kalibrierkurve (mit der Gleichung 3-5) erstellt werden. In diesen Fällen wurden die Messpunkte mit einem Polynom dritter Ordnung

$$c = a_0 + a_1 I + a_2 I^2 + a_3 I^3 \quad (3-6)$$

korreliert. Über die (bekannten) Verdünnungsfaktoren beim Herstellen der Lösungen und dem Massenanteil von Natrium pro Monomereinheit des Polyelektrolyts wurde aus dem Analyseergebnis der Polyelektrolytgehalt der Phase berechnet.

In Testversuchen wurde überprüft, dass die Anwesenheit der ungeladenen Polymere PEG und PVP erwartungsgemäß keinen Einfluss auf das Messergebnis hat.

### 3.5.2 Abschätzung der Messgenauigkeit

Bei der Abschätzung des experimentellen Fehlers bei der Konzentrationsbestimmung wird zunächst unterschieden zwischen Fehlern beim Ansetzen der Feedlösung (die ausschließlich die Lage des Feedpunktes im Dreiecksdiagramm beeinflussen) und Fehlern bei der Bestimmung der Zusammensetzung der Phasen (die sich ausschließlich auf deren Lage auswirken).

Die Zusammensetzung des Feedpunktes wird lediglich durch den Wägefehler verfälscht. Pro eingewogener Komponente liegt der Fehler bei maximal 0,001 g (zehnfache Anzeige-genauigkeit, vgl. Kapitel 3.4.2). Bei einer typischen Gesamteinwaage von  $m_{\text{ges}} = 10$  g und der Einwaage der Polymere als Feststoffe beträgt der absolute Fehler pro Komponente bei  $\Delta m_i = 0,001$  g

$$\Delta \xi_i = \frac{\Delta m_i}{m_{\text{ges}}} \quad (3-7)$$

d. h. 0,01 Massen-%. Werden die Polymere als wässrige Lösung mit einem (typischen) Feststoffgehalt von 30 Massen-% eingewogen und die Messungenauigkeit anteilig auf das Polymer und Wasser aufgeteilt, erhöht sich der absolute Fehler der Wassermasse auf  $\Delta m_{\text{W}} = 0,001 + 2 \cdot (0,7 \cdot 0,001) = 0,0024$  g. Dies entspricht einem absoluten Fehler der Konzentration von Wasser von 0,024 Massen-%. Die Fehler durch Diffusion von Wasser aus dem bzw. in das Zentrifugenglas betragen wie im Kapitel 3.4.2 beschrieben für Wasser bis zu 0,15 Massen-%, für Polymere bis zu 0,07 Massen-%. Daraus ergibt sich ein absoluter Fehler für die Konzentration von Wasser von  $< 0,2$  Massen-% und für ein Polymer von  $< 0,1$  Massen-%.

Die Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Zusammensetzung der Phasen teilen sich auf in den Fehler bei der Ermittlung der Trübungskurve, der im Kapitel 3.4.3 auf maximal  $\pm 1$  Massen-% pro Komponente geschätzt wurde, und in den Fehler bei der Bestimmung des Wassergehalts der beiden Phasen. Testversuche mit Proben, die bei Raumtemperatur der Umgebungsluft ausgesetzt und dann gewogen wurden, haben gezeigt, dass während des Belüftens des Gefriertrockners bzw. des Exsikkators (Dauer: ca. 5 bzw. ca. 3 Minuten) bereits bis zu 0,04 g Wasser pro 1 g festes Polymer adsorbiert werden, da die Polymere z. T. stark hygroskopisch sind. Diese Wassermenge verfälscht die Konzentration des Wassers bei einer typischen Probenmenge von  $m_{\text{ges}} = 2$  g und einem Polymergehalt von 50 Massen-% (d. h. 1 g Polymermasse) um  $\Delta m_{\text{W}} = 0,04$  g. Dies entspricht einem absoluten Fehler von



$$\Delta\xi_W = \frac{m_W + \Delta m_W}{m_{\text{ges}} + \Delta m_W} - \frac{m_W}{m_{\text{ges}}}, \quad (3-8)$$

in diesem Beispiel 0,98 Massen-%.

Geht man davon aus, dass beim Gefrier- und Nachtrocknen bei Raumtemperatur das gesamte Wasser entfernt wird, d. h. die Polymere nach dem Trocknen in demselben Zustand vorliegen wie vor der Einwaage der Feedlösung, beschränken sich die Messfehler auf Wägefehler bei der Probenahme der Phasen und beim Wiegen der gefriergetrockneten Proben. Der Wägefehler von 0,001 g bei der Probenahme ruft – bei Aufteilung auf die Komponenten gemäß ihrem Massenanteil in der Phase – bei einer typischen Probemenge von 2 g – einen absoluten Fehler der Konzentration der Polymere von

$$\Delta\xi_i = \frac{\xi_i \cdot \Delta m}{m_{\text{ges}}}, \quad (3-9)$$

d. h. bis zu ca. 0,025 Massen-% für die phasenbildende Polymerkomponente ( $\xi_{i,\text{max}} \approx 0,5$  g/g) und

$$\Delta\xi_W = \frac{\xi_W \cdot \Delta m}{m_{\text{ges}}}, \quad (3-10)$$

bis zu ca. 0,04 Massen-%, für Wasser ( $\xi_{W,\text{max}} \approx 0,8$  g/g) hervor. Derselbe Wägefehler tritt nochmals beim Wiegen der getrockneten Polymere auf, wird hier aber vollständig dem Wassergehalt zugeschlagen, da aus der gewogenen Masse der Wassergehalt der Phase direkt berechnet wird:

$$\Delta\xi_W = \frac{\Delta m}{m_{\text{ges}}} \quad (3-11)$$

Er beträgt - bei einer typischen Probenmenge von 2 g etwa 0,05 Massen-%.

Insgesamt erhält man zusätzlich zu den Ungenauigkeiten der Trübungskurvenbestimmung absolute Messfehler von bis zu 1,1 Massen-% für Wasser sowie absolute Messfehler für die Polymere von < 0,1 Massen-%.

Teilweise wurde in den an ungeladenem Polymer angereicherten Phasen zur Kontrolle neben dem Wassergehalt die Konzentration des Polyelektrolyten mittels Atomemissionspektroskopie bestimmt. Der relative Fehler dieser Methode wird aus der Reproduzierbarkeit der Messwerte zu ca. 10 % abgeschätzt. Bei typischen Konzentrationen von 1 bis 5 Massen-% beträgt der absolute Fehler der Polyelektrolytkonzentration demnach 0,1 bis 0,5 Massen-%. Wägefehler beim Ansetzen und Verdünnen der untersuchten Lösungen sind demgegenüber vernachlässigbar.

### 3.5.3 Ergebnisse

#### 3.5.3.1 Übersicht

Für insgesamt 62 Systeme wurde die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen bei 25 und 50 °C untersucht. Dabei wurden die Polyelektrolyte Poly(natriumacrylat) (kurz NaPA), Poly(natriummethacrylat) (NaPMA), Poly(natriumethansulfonat) (NaPES), und die ungeladenen Polymere Poly(vinylpyrrolidon) (PVP) und Poly(ethylenglykol) (PEG) bzw. Poly(ethylenoxid) (PEO) verwendet. In der Tabelle 3.6 sind die bei 25 °C, in der Tabelle 3.7 die bei 50 °C untersuchten Systeme gekennzeichnet, die Messwerte sind im Anhang B.1 aufgelistet.

Tabelle 3.6: Experimentelle Untersuchungen zur Zusammensetzung koexistierender Phasen bei 25 °C

		Ungeladenes Polymer					
		t = 25 °C	PEG 6	PEG 34	PEO 53	PEO 103	PVP 4
Polyelektrolyt	NaPA 5	+	+	+	+	+	+
	NaPA 15	+	+	+	+	+	+
	NaPMA 6	+	+			+	+
	NaPMA 15	+	+			+	+
	NaPES 2		+	+	+	+	
	NaPES 10	+	+	+	+	+	+

+ Zusammensetzung koexistierender Phasen bestimmt

**Tabelle 3.7:** Experimentelle Untersuchungen zur Zusammensetzung koexistierender Phasen bei 50 °C

		Ungeladenes Polymer					
		t = 50 °C	PEG 6	PEG 34	PEO 53	PEO 103	PVP 4
Polyelektrolyt	NaPA 5	+	+	+	+	+	+
	NaPA 15	+	+	+	+	+	+
	NaPMA 6	+	+			+	+
	NaPMA 15	+	+			+	+
	NaPES 2	+	+	+	+	+	+
	NaPES 10	+	+	+	+	+	+

+ Zusammensetzung koexistierender Phasen bestimmt

### 3.5.3.2 Typische Ergebnisse

Die Abbildung 3.7 zeigt anhand des Systems NaPA 15 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C ein typisches Beispiel für den Verlauf der Konoden des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts.

Die leeren Kreise markieren die experimentell bestimmten Trübungspunkte. Die Größe der Symbole entspricht ungefähr der Messgenauigkeit. In einigen Systemen liegen die Zustandspunkte der Phasen außerhalb des vermessenen Bereichs der Trübungskurve. Zur Bestimmung der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen wurde in diesen Fällen die Trübungskurve extrapoliert (vgl. z. B. oberer Trübungskurvenast in der Abbildung 3.7). Die Quadrate auf der Trübungskurve kennzeichnen die aus dem Wassergehalt und dem Verlauf der Trübungskurve bestimmten Zustandspunkte der koexistierenden Phasen, die Quadrate im Innern der Mischungslücke bezeichnen die eingewogenen Feedpunkte. Die Feedpunkte liegen im Rahmen der Messgenauigkeit auf den experimentell bestimmten Konoden. Die Konoden verlaufen fast parallel und in der Regel relativ steil. Die (polyelektrolytreiche) Unterphase enthält also mehr Wasser als die mit dem ungeladenen Polymer angereicherte Oberphase.

Zur Kontrolle wurde mittels Atomemissionsspektroskopie der Polyelektrolytgehalt der vier auf dem oberen Trübungskurvenast befindlichen Phasen bestimmt. Die sich daraus und aus dem Wassergehalt ergebenden Zustandspunkte sind in der Abbildung 3.7 mit Dreiecken markiert. Man erkennt, dass entsprechende Dreiecke und Quadrate im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen, die Trübungskurve stimmt also im Rahmen der Messgenauigkeit mit der Phasengrenzkurve überein.

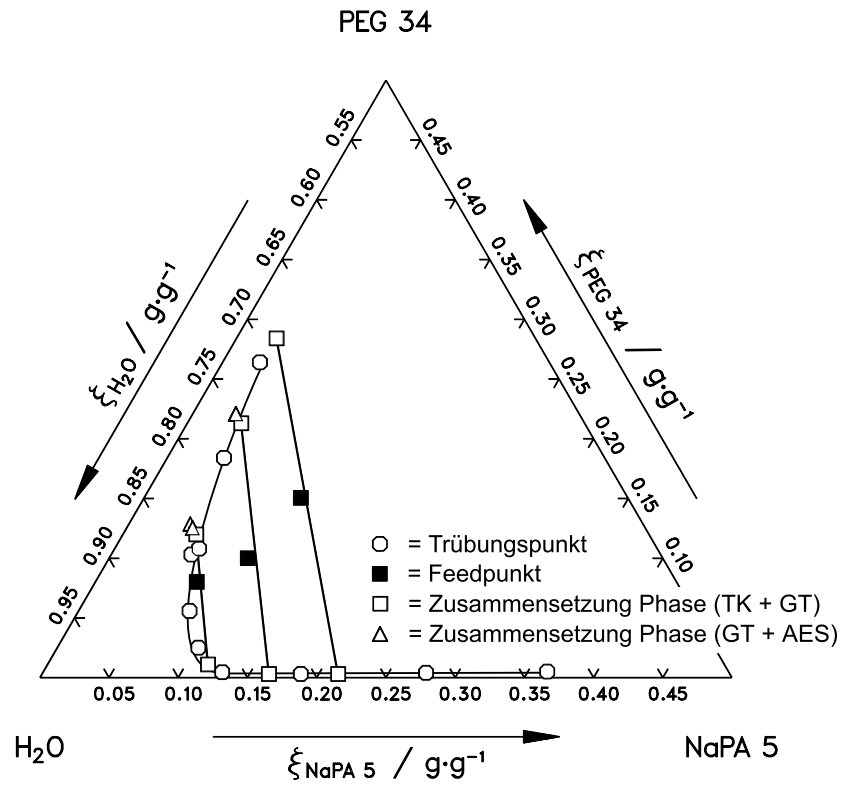


Abbildung 3.7: Phasenverhalten im ternären System NaPA 5 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C (TK = Trübungskurve, GT = Gefriertrocknung)

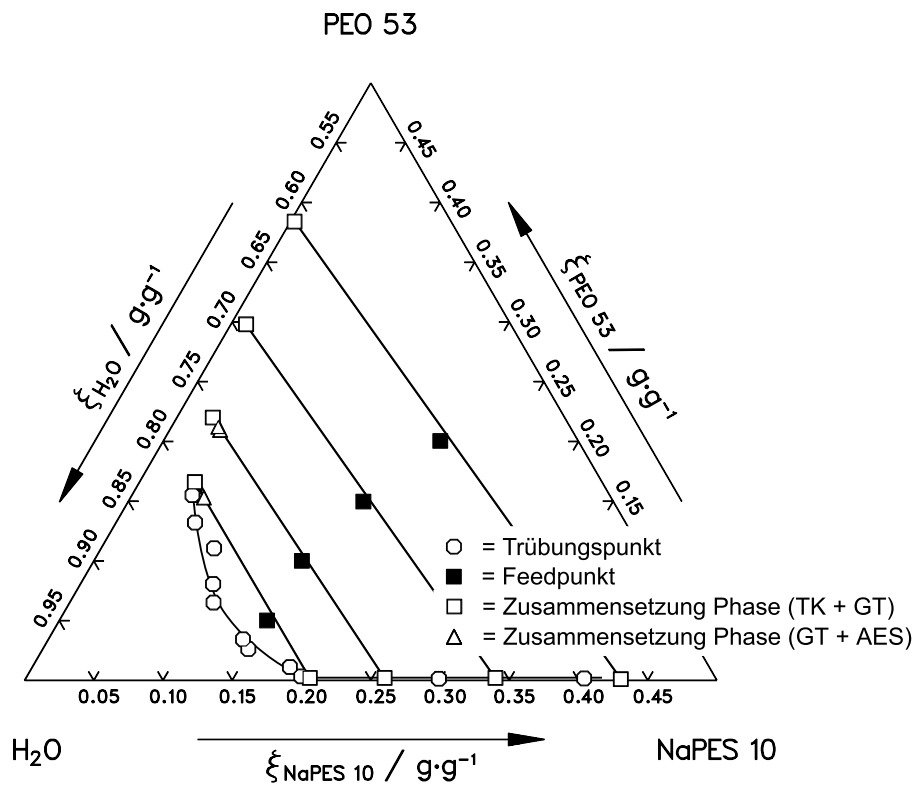


Abbildung 3.8: Phasenverhalten im ternären System NaPES 10 / PEO 53 / Wasser bei 25 °C (TK = Trübungskurve, GT = Gefriertrocknung)

Demnach genügt zur Bestimmung der Zusammensetzung koexistierender Phasen bei bekanntem Verlauf der Trübungskurve die Bestimmung des Wassergehalts.

In einigen Systemen mit dem Polyelektrolyten NaPES (z. B. NaPES 10 / PEO 53 / Wasser bei 25 °C, s. Abbildung 3.8) verlaufen die Konoden deutlich flacher, d. h. der Massenanteil von Wasser in den beiden koexistierenden Phasen ist nahezu gleich.

## 3.6 Einfluss der Molmasse der Polymere auf das Phasenverhalten

### 3.6.1 Einfluss der Molmasse des ungeladenen Polymers

Ein Ziel der vorliegenden Untersuchung war die Bestimmung des Einflusses der (mittleren) Molmasse der Polymere auf das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht. Erwartungsgemäß wird durch Zunahme der Molmasse des ungeladenen Polymers die Mischungslücke vergrößert. Die Abbildung 3.9 zeigt ein typisches Beispiel mit PEG als ungeladenem Polymer und NaPES als Polyelektrolyt. Z. B. verschiebt eine Erhöhung der mittleren Molmasse von PEG von ca. 6000 auf ca. 34000 den maximalen Wassergehalt einer Lösung innerhalb der Mischungslücke von ca. 19 auf ca. 13 Massen-%. Die Veränderung der (mittleren) Molmasse des ungeladenen Polymers hat auf die Steigung der Konoden nur einen geringen Einfluss (vgl. Abbildung 3.10).

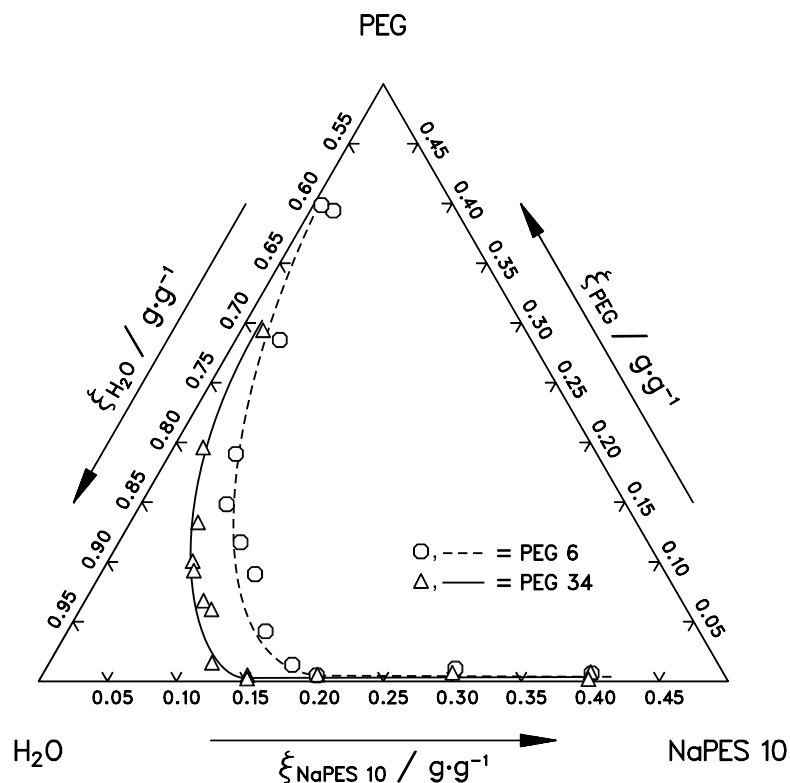


Abbildung 3.9: Einfluss der Molmasse des ungeladenen Polymers auf die Trübungskurve im System NaPES 10 / PEG 6 bzw. 34 / Wasser bei 50 °C

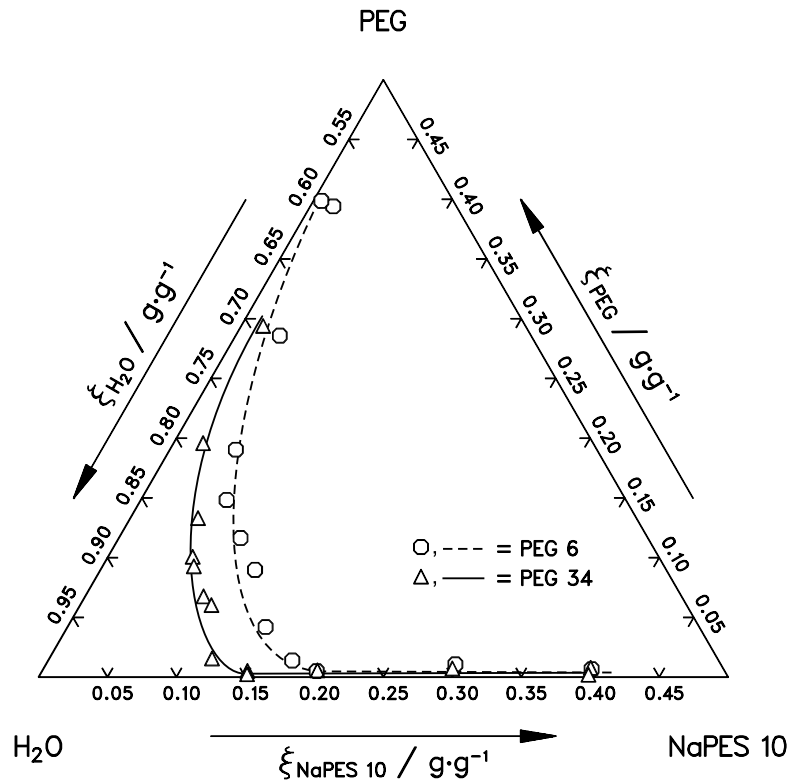


Abbildung 3.10: Einfluss der Molmasse des ungeladenen Polymers auf die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im System NaPES 10 / PEG 6 bzw. 34 / Wasser bei 50 °C

### 3.6.2 Einfluss der Molmasse des Polyelektrolyten

Verändert man die (mittlere) Molmasse des Polyelektrolyten in einem wässrigen Zwei-Phasen-System mit einem ungeladenen Polymer, so wird in der Regel die Mischungslücke ebenfalls vergrößert. Die Abbildung 3.11 zeigt dazu ein typisches Beispiel (mit PEG 34000 und NaPA). Eine Verdreifachung der (mittleren) Molmasse von NaPA (von ca. 5000 auf ca. 15000) verschiebt den maximalen Wassergehalt einer zweiphasigen Lösung nur von ca. 10 auf ca. 8 Massen-%. Diese Vergrößerung der Mischungslücke ist im Einklang mit den Ergebnissen von theoretischen Untersuchungen von Khoklov und Nyrkova [49], die mit Hilfe eines modifizierten Flory-Huggins-Modells zeigten, dass die kombinatorischen Beiträge zur Gibbs'schen Exzessenergie zu einer solchen Veränderung der Mischungslücke führen. Eine Ausnahme von dieser Regel zeigte sich bei den Untersuchungen mit NaPES als Polyelektrolyt. Wie die Abbildung 3.13 zeigt, schrumpft die Mischungslücke im System NaPES / PEO 53 / Wasser bei einer Erhöhung der (mittleren) Molmasse von NaPES von ca. 2000 auf ca. 10000 – der maximale Wassergehalt einer Lösung in der Mischungslücke verringert sich dabei von etwa 17 auf etwa 11 Massen-%.

Die Steigung der Konoden wird bei einer Variation der Molmasse des Polyelektrolyten etwas stärker beeinflusst als dies bei der Variation der Molmasse des ungeladenen Polymers der Fall ist (vgl. auch die Abbildungen 3.12 und 3.14).

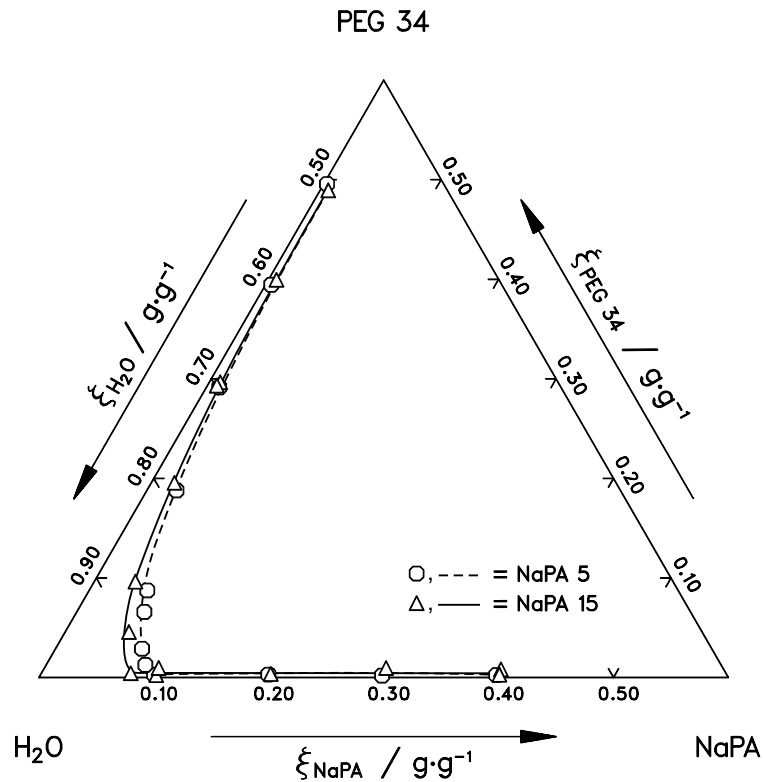


Abbildung 3.11: Einfluss der Molmasse des Polyelektrolyten auf den Verlauf der Trübungskurve im System NaPA 5 bzw. 15 / PEG 34 / Wasser bei 50 °C

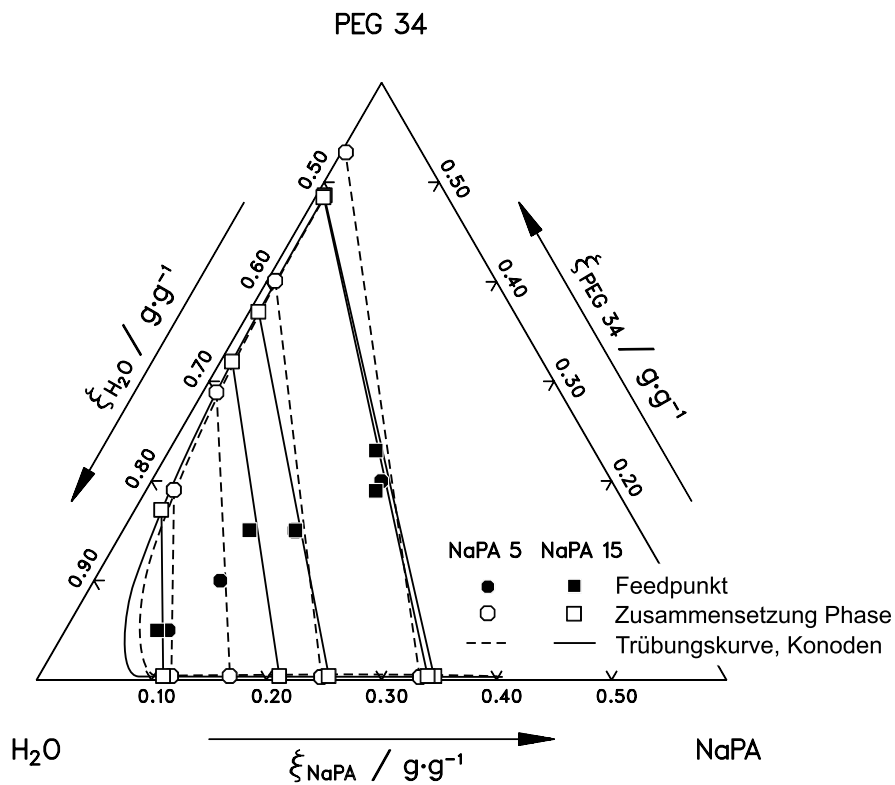
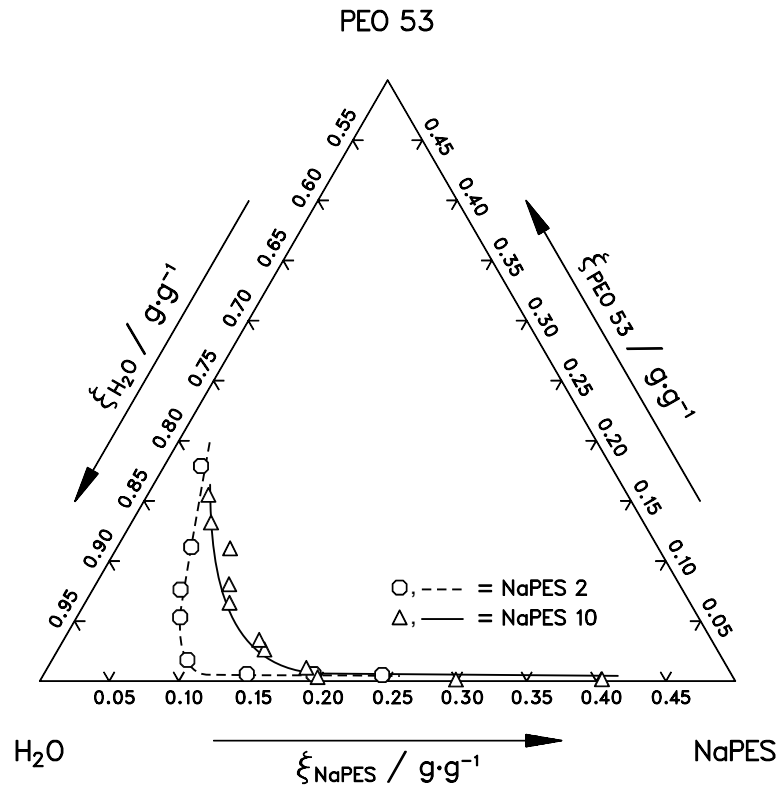
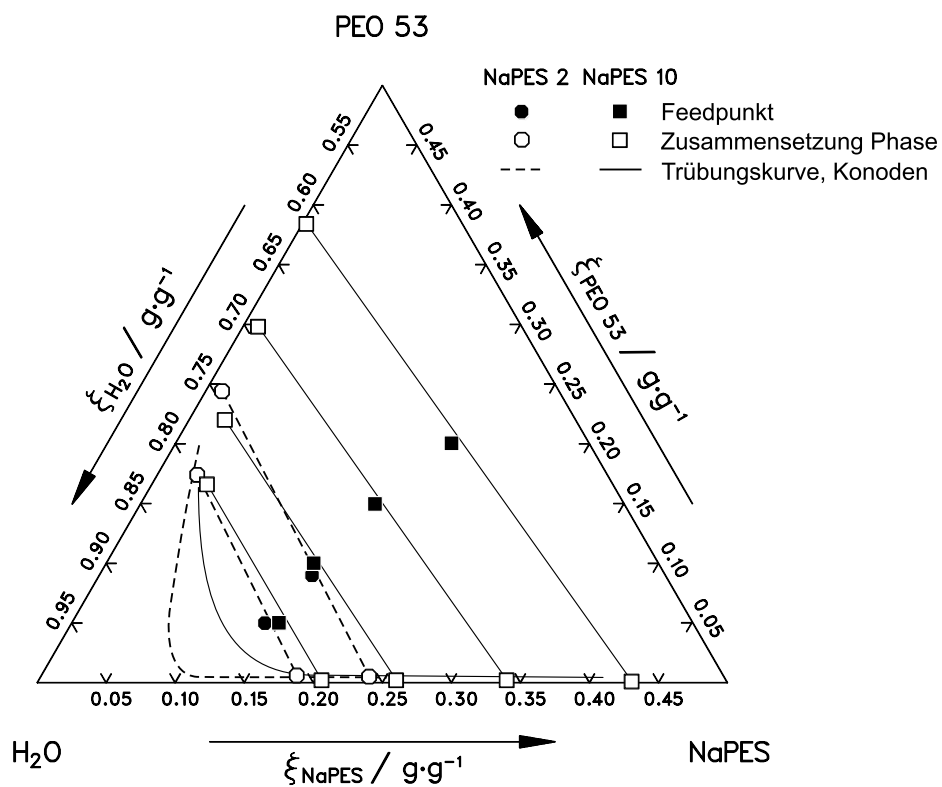


Abbildung 3.12: Einfluss der Molmasse des Polyelektrolyten auf die Zusammensetzung der Phasen im System NaPA 5 bzw. 15 / PEG 34 / Wasser bei 50 °C



**Abbildung 3.13:** Einfluss der Molmasse des Polyelektrolyten auf den Verlauf der Trübungskurve im System NaPES 2 bzw. 10 / PEO 53 / Wasser bei 25 °C

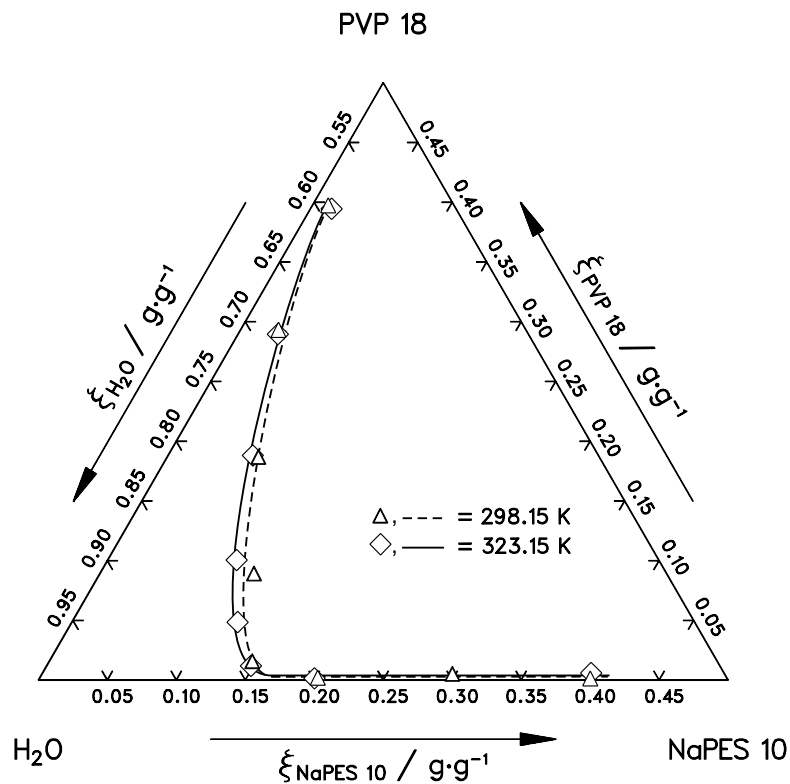


**Abbildung 3.14:** Einfluss der Molmasse des Polyelektrolyten auf die Zusammensetzung der Phasen im System NaPES 2 bzw. 10 / PEO 53 / Wasser bei 25 °C



### 3.7 Einfluss der Temperatur auf das Phasenverhalten

In der Abbildung 3.15 ist der Einfluss einer Änderung der Temperatur (von 25 auf 50 °C) auf den Verlauf der Trübungskurve und somit auf die Ausdehnung der Flüssig-Flüssig-Mischungslücke für das System NaPES 10 / PVP 18 / Wasser gezeigt. Man erkennt, dass die Erhöhung der Temperatur nur einen geringen Einfluss auf die Lage der Trübungskurve hat. Eine Erhöhung der Temperatur hat qualitativ den gleichen Einfluss wie eine Erhöhung der Molmasse der beteiligten Polymere: Der Scheitelpunkt der Trübungskurve verschiebt sich geringfügig in Richtung der wasserreichen Ecke des Dreiecksdiagramms. Der Effekt liegt in der Regel entweder innerhalb der Messgenauigkeit oder übersteigt diese nur geringfügig. Die Tendenz zur Ausweitung der Mischungslücke bei einer Temperaturerhöhung lässt sich jedoch eindeutig dadurch belegen, dass bei 50 °C trübe Proben beim Abkühlen auf Raumtemperatur wieder klar, d. h. einphasig werden.



**Abbildung 3.15:** Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der Trübungskurve im System NaPES 10 / PVP 18 / Wasser

Lediglich in einigen Systemen (z. B. NaPES 2 / PEG 6 / Wasser, vgl. Abbildung 3.16) verschiebt sich bei einer Temperaturänderung die Trübungskurve deutlicher. Vereinzelt treten auch neue Effekte auf, z. B. im System NaPSS 70 / PVP 18 / Wasser (vgl. Abbildung 3.6). Bei diesem System tritt in einem Konzentrationsbereich, in dem bei 25 °C die Lösung einphasig ist, bei 50 °C eine geschlossene Mischungslücke auf.

Die Konoden verlaufen bei 50 °C in allen untersuchten Systemen, wie beispielhaft am System NaPES 10 / PVP 18 / Wasser in der Abbildung 3.17 dargestellt, steiler als bei 25 °C, d. h. bei 50 °C ist bei gleicher Feedzusammensetzung die Anreicherung des ungeladenen Polymers stärker und die des Polyelektrolyten schwächer ausgeprägt als bei 25 °.

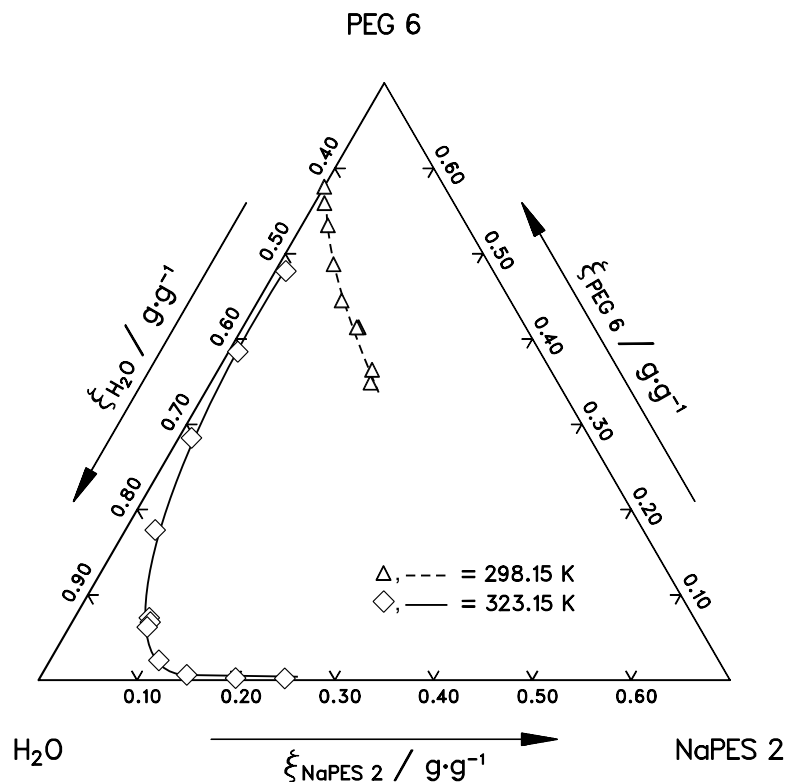


Abbildung 3.16: Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der Trübungskurve im System NaPES 2 / PEG 6 / Wasser

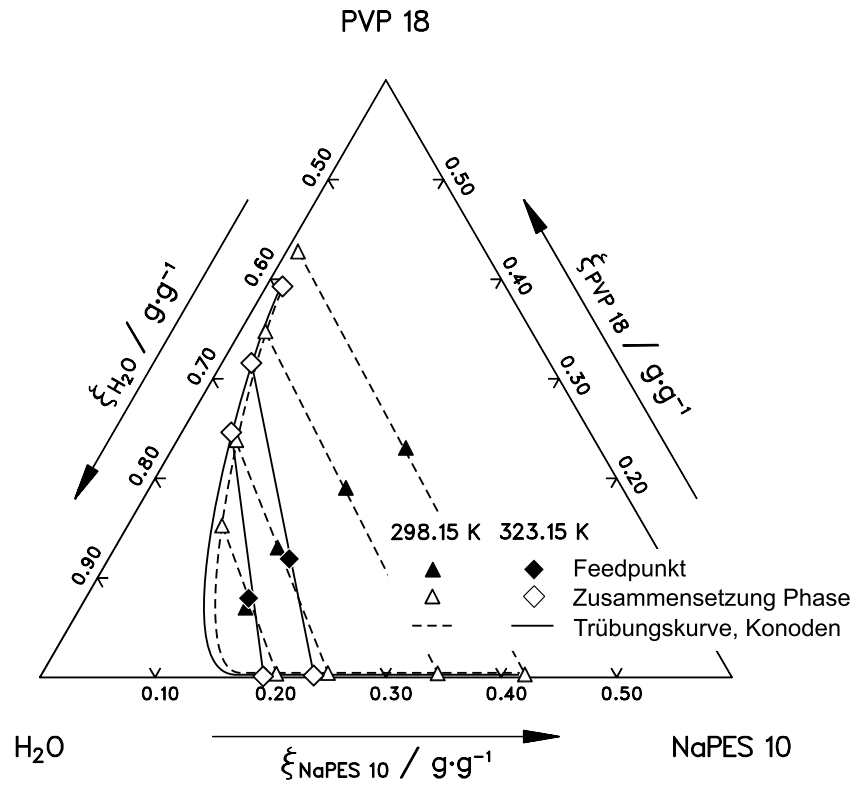


Abbildung 3.17: Einfluss der Temperatur auf die Zusammensetzung der Phasen im System NaPES 10 / PVP 18 / Wasser

## 4 Modellierung der Phasengleichgewichte

### 4.1 Überblick über Ansätze aus der Literatur

In der Literatur findet man zur Beschreibung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten in wässrigen, polymerhaltigen Systemen im Wesentlichen zwei Klassen von  $G^E$ -Ansätzen: zum einen Ansätze auf der Grundlage des Flory-Huggins-Modells [52], zum anderen Osmotische Virialgleichungen, z. B. das VERS-Modell von Großmann [44].

Phasengleichgewichte in ternären Systemen ungeladenes Polymer / ungeladenes Polymer / organisches Lösungsmittel können in der Regel gut mit dem Flory-Huggins-Modell beschrieben werden, insbesondere wenn man für den Flory-Wechselwirkungsparameter  $\chi$  einen von der Polymerkettenlänge, der Polymerkonzentration und der Temperatur abhängigen Ansatz wählt [53, 54]. Teilweise wird der Flory-Parameter auch in mehrere, unabhängig voneinander betrachtete Anteile aufgespalten [55].

Lösungen mit Polyelektrolyten können aufgrund der Dissoziation des Polyelektrolyten und der damit verbundenen Erhöhung der Anzahl gelöster Teilchen sowie der elektrostatischen Wechselwirkungen mit dem Flory-Huggins-Modell nicht physikalisch sinnvoll beschrieben werden, insbesondere benötigt man Modifikationen zur Berücksichtigung des entropischen Beitrags der dissoziierten Gegenionen und Ansätze zur Beschreibung der elektrostatischen Wechselwirkungen.

Piculell, Lindman und Mitarbeiter untersuchten u. a. Phasengleichgewichte in Systemen aus einem langkettigen, ionischen Tensid, einem ungeladenen Polymer und Wasser [50, 56]. Sie betrachteten dabei das Tensid wie ein Copolymer und modellierten die Phasengleichgewichte mit dem Flory-Huggins-Modell ohne Berücksichtigung von abgespaltenen Gegenionen und elektrostatischen Wechselwirkungen. Diese Vorgehensweise vernachlässigt also wesentliche Effekte in polyelektrolythaltigen Systemen.

Khokhlov et al. [49] gaben einen Ansatz für die Änderung des kombinatorischen Anteils der Gibbs'schen Energie aufgrund der Abspaltung von Gegenionen, aufbauend auf dem Flory-Huggins-Modell, an. Dieser Ansatz liefert einen Beitrag zum kombinatorischen Anteil der Helmholtz-Energie aus den abgespaltenen Gegenionen für Copolymere mit dissoziierbaren Gruppen und kann relativ einfach (vgl. Anhang C.2) auf die hier interessierenden Systeme umgeschrieben werden.

Schwieriger gestaltet sich die Einbeziehung von elektrostatischen Wechselwirkungen. Der einfachste Ansatz ist der von Debye-Hückel, der allerdings streng nur in unendlich verdünnten Lösungen und für Punktladungen bzw. kugelförmige Ionen gilt. Alternativ können auch Modifikationen des Debye-Hückel-Terms verwendet werden, z. B. der von Pitzer verwendete Term, die auch für höhere Konzentrationen gute Ergebnisse liefern. Werden diese Ansätze für Polyelektrolyte verwendet, muss beachtet werden, dass sie streng nur für punktförmige, frei in der Lösung bewegliche Ionen abgeleitet wurden und die Übertragbarkeit auf die hier

betrachteten, auf einer Molekülkette angeordneten Polyion-Ladungen unsicher ist, insbesondere bei hohen Dissoziationsgraden.

Auf Polyelektrolyte zugeschnittene Ansätze zur Beschreibung des Anteils der elektrostatischen Wechselwirkungen (unter Berücksichtigung der Einflüsse der Ladungen auf die Konformation des Polyions) wurden z. B. von Lifson, Katchalsky et al. [57-59] (s. auch Anhang C.3.1 und C.3.2) vorgeschlagen. Für schwach dissoziierte Polyelektrolytketten gehen sie davon aus, dass die Polyionen als Kuhn'sche Zufallsknäuel vorliegen. Dann darf man annehmen, dass aufgrund der geringen Ladung des Polyions auf jede einzelne Ladung das Debye-Hückel-Gesetz angewendet werden kann. Für stark geladene und aufgrund der intramolekularen, elektrostatischen Abstoßung gestreckte Polyionen schlagen sie ein sogenanntes „Zylindermodell“ vor. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Ladungen auf der Polyelektrolytkette das Polyion (zumindest in der Größenordnung, die der Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkungen entspricht) strecken und das Polyion wie ein dünner, gestreckter Zylinder konstanter Ladungsdichte betrachtet werden kann. Die Berechnung des Beitrags der elektrostatischen Wechselwirkungen zur Gibbs'schen Energie erfolgt analog zur Vorgehensweise beim Debye-Hückel-Ansatz mit dem Unterschied, dass die Poisson-Boltzmann-Differentialgleichung für eine Linienladung statt für eine Punktladung gelöst wird. Man erhält dabei jedoch relativ komplexe Gleichungen, die schwer handhabbar und insbesondere zur Verwendung in Flash-Algorithmen kaum geeignet sind.

Manning betrachtete Polyelektrolytketten in unendlich verdünnten, wässrigen Lösungen entweder als gestreckte Linienladung (s. auch Anhang C.3.3) oder als gestreckte Kette aus Punktladungen gleichen Abstands [60-64]. Aus Konvergenzbetrachtungen leitete er eine maximale zulässige Ladungsdichte der Polyionkette ab und wandte dann die Debye-Hückel-Theorie auf die einzelnen Ladungen des Polyions an. Die Ladungen des Polyions sind dabei homogen auf alle ionisierbaren Gruppen verteilt.

Yu und de Swaan Arons [43] kombinierten das Flory-Huggins-Modell für ein dreikomponentiges System Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser mit einem Term zur Berücksichtigung des Beitrags der freien Gegenionen und dem Manning-Term für die elektrostatischen Wechselwirkungen (s. Anhang C.4). Mit diesem Modell gelang es den Autoren, die Binodalkurve in einigen Systemen Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser zu korrelieren. Ob auch die Zusammensetzung koexistierender Phasen beschrieben werden kann, wurde nicht getestet. Aufgrund von Unklarheiten bei der Bestimmung von Parametern wurde dieses Modell in der hier vorliegenden Arbeit jedoch nicht verwendet.

Muthukumar [65] leitete auf der Basis der statistischen Mechanik einen Ausdruck für die Gibbs'sche Energie von salzfreien oder salzhaltigen, wässrigen Polyelektrolytlösungen ab. Zusätzlich gelöste ungeladene Polymere wurden nicht berücksichtigt, die Ergebnisse sind aber grundsätzlich auch auf Systeme Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser erweiterbar [66]. Nach langwieriger Rechnung erhält man – unter Berücksichtigung sowohl von elektrostatischen als auch Volumenausschluss-Effekten – Grenzwerte für die Gibbs'sche Energie der Lösung. Der Aufwand für die Erweiterung des Modells auf Ternärsysteme Polyelektrolyt /

ungeladenes Polymer / Wasser ist jedoch extrem groß, verlangt viel Erfahrung mit statistischen Methoden und wurde hier nicht verwendet.

Als erfolgversprechendste Variante wurde die Modifikation des VERS-Modells auf polyelektrolythaltige Systeme angesehen, die im Kapitel 4.3 ausführlich vorgestellt wird.

## 4.2 VERS-Modell

### 4.2.1 Erläuterung des VERS-Modells

Das VERS-Modell (Virial Equation with Relative Surface Fractions) ist ein von Großmann [44, 67] entwickeltes, semiempirisches  $G^E$ -Modell, dessen Struktur der Virialentwicklung für Elektrolytlösungen von Pitzer [68] nachempfunden ist.

Dem VERS-Modell liegt eine asymmetrische Normierung der Referenzzustände zugrunde: Für das Lösungsmittel (Wasser) wird der Referenzzustand nach Raoult, für die gelösten Komponenten der Referenzzustand nach Henry gewählt. Als Konzentrationsmaß wird die Molalität  $\bar{m}_i$  bzw. der mit der Molalität gebildete, „bezogene“ Kontaktstellenanteil  $\Theta_i / \Theta_W$  verwendet. Die Gibbs'sche Exzessenergie  $G^E$  der Lösung, normiert mit der Molzahl der Wassermoleküle  $n_W$  und dem Produkt aus allgemeiner Gaskonstante  $R$  und Temperatur  $T$ , setzt sich dabei aus drei Termen zusammen:

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{n_W RT} = & -\frac{M_W}{1000} A_\phi \frac{4I_m}{b} \ln(1 + b\sqrt{I_m}) + \\ & \left(\frac{1000}{M_W}\right) \sum_{i \neq W} \sum_{j \neq W} \frac{\Theta_i}{\Theta_W} \frac{\Theta_j}{\Theta_W} A_{ij} + \\ & \left(\frac{1000}{M_W}\right)^2 \sum_{i \neq W} \sum_{j \neq W} \sum_{k \neq W} \frac{\Theta_i}{\Theta_W} \frac{\Theta_j}{\Theta_W} \frac{\Theta_k}{\Theta_W} B_{ijk} \end{aligned} \quad (4-1)$$

Der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung 4-1 berücksichtigt die elektrostatischen Wechselwirkungen durch einen modifizierten Debye-Hückel-Term, der von Pitzer übernommen wird. Dieser Beitrag wird von den Eigenschaften des Lösungsmittels und der Ionenstärke  $I_m$ ,

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^S \bar{m}_i z_i^2, \quad (4-2)$$

bestimmt.  $\bar{m}_i$  ist die Molalität der Komponente  $i$ ,  $z_i$  die Ladungszahl eines Teilchens der Sorte  $i$ . Summiert wird über alle Spezies  $S$ .  $A_\phi$  ist der Debye-Hückel-Parameter von Wasser.

Dem Parameter  $b$  wird – wie im Pitzer-Ansatz – der Zahlenwert 2,0 zugeordnet.  $M_W$  ist die (dimensionslose) Molmasse von Wasser.

Der zweite und der dritte Term auf der rechten Seite berücksichtigen spezifische Wechselwirkungen zwischen zwei bzw. drei Teilchen der gelösten Stoffe. In Analogie zum Pitzer-Ansatz werden die zweiten und dritten osmotischen Virialkoeffizienten  $A_{ij}$  und  $B_{ijk}$  für Wechselwirkungen zwischen je einem Teilchen der Komponenten  $i$  und  $j$  bzw. je einem Teilchen der Komponenten  $i$ ,  $j$  und  $k$  mit der Wahrscheinlichkeit des Auftretens dieser Wechselwirkungen – ausgedrückt anhand des Quotienten aus dem Oberflächenanteil der jeweiligen Komponenten  $i$ ,  $\Theta_i$ , und dem Oberflächenanteil von Wasser,  $\Theta_W$  – gewichtet.

Der Oberflächenanteil der Komponente  $i$  ist der mit dem Konzentrationsmaß Molalität gebildete, relative Anteil der Oberfläche der Komponente  $i$  in der Lösung:

$$\Theta_i = \frac{\bar{m}_i Q_i}{\sum_{\text{alle Komp. } j} \bar{m}_j Q_j} \quad (4-3)$$

$Q_i$  bezeichnet den Oberflächenparameter der Komponente  $i$ .

Zur Vereinfachung der Beschreibung von Wechselwirkungen werden die Polymere in Gruppen (in der Regel in ihre Monomereinheiten) zerlegt und die Virialkoeffizienten  $A_{ij}$  und  $B_{ijk}$  sowie die Oberflächenparameter  $Q_i$  mit einer Gruppenbeitragsmethode berechnet:

$$Q_i = \sum_{\text{alle Gruppen } K} N_{K,i} q_K \quad (4-4)$$

$$A_{ij} = \sum_{\text{alle Gruppen } K} \sum_{\text{alle Gruppen } L} \vartheta_{K,i} \vartheta_{L,j} a_{KL} \quad (4-5)$$

$$B_{ijk} = \sum_{\text{alle Gruppen } K} \sum_{\text{alle Gruppen } L} \sum_{\text{alle Gruppen } M} \vartheta_{K,i} \vartheta_{L,j} \vartheta_{M,k} b_{KLM} \quad (4-6)$$

$N_{K,i}$  ist die Anzahl der Gruppen  $K$  in einem Molekül  $i$ ,  $q_K$  ist der Oberflächenparameter der Gruppe  $K$ ,  $\vartheta_{K,i}$  bezeichnet den relativen Anteil der Oberfläche aller Gruppen  $K$  im Molekül  $i$  an der Gesamtoberfläche des Moleküls  $i$ :

$$\vartheta_{K,i} = \frac{N_{K,i} q_K}{Q_i} \quad (4-7)$$

$a_{KL}$  und  $b_{KLM}$  sind symmetrische ( $a_{KL} = a_{LK}$ ,  $b_{KLM} = b_{KML} = b_{MKL} = \dots$ ), temperatur- und ionenstärkeabhängige, binäre bzw. ternäre Wechselwirkungsparameter zwischen den jeweiligen Gruppen.

Üblicherweise werden einerseits die ternären Wechselwirkungsparameter und andererseits die Temperatur- und Ionenstärkeabhängigkeit der binären Wechselwirkungsparameter vernachlässigt. Durch Ableitung von Gleichung 4-1 nach der Molzahl der Komponente  $i$  (unter Berücksichtigung der Referenzzustände der Komponenten und des chemischen Potentials der idealen Mischung) erhält man das chemische Exzesspotential der Komponente  $i$ . Die Subtraktion des chemischen Potentials im Referenzzustand und die Division durch den Faktor  $RT$  liefert für die Aktivität bzw. den Aktivitätskoeffizienten der gelösten Komponente:

$$\ln a_i = \ln \bar{m}_i - A_\varphi \left[ \frac{\sqrt{I_m}}{1 + b\sqrt{I_m}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I_m}) \right] + 2 \left( \frac{1000}{M_W} \right) \frac{Q_i}{Q_W} \sum_{j \neq W} \frac{\Theta_j}{\Theta_W} A_{ij} \quad (4-8)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i &= \ln \gamma_i^{\text{el}} + \ln \gamma_i^{\text{vdW}} \\ &= -A_\varphi \left[ \frac{\sqrt{I_m}}{1 + b\sqrt{I_m}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I_m}) \right] + 2 \left( \frac{1000}{M_W} \right) \frac{Q_i}{Q_W} \sum_{j \neq W} \frac{\Theta_j}{\Theta_W} A_{ij} \end{aligned} \quad (4-9)$$

Unter Verwendung der Gibbs-Duhem-Beziehung erhält man für die Aktivität von Wasser:

$$\ln a_W = -\frac{M_W}{1000} \left[ \sum_{j \neq W} \bar{m}_j - 2A_\varphi \frac{I_m^{1,5}}{1 + b\sqrt{I_m}} \right] - \left( \frac{1000}{M_W} \right) \sum_{j \neq W} \sum_{k \neq W} \frac{\Theta_j}{\Theta_W} \frac{\Theta_k}{\Theta_W} A_{ij} \quad (4-10)$$

#### 4.2.2 Anwendung auf Systeme Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser

Das VERS-Modell in dieser Form – im folgenden Standard-VERS-Modell genannt – wurde bisher erfolgreich zur thermodynamischen Beschreibung von Phasengleichgewichten in Systemen ungeladenes Polymer / ungeladenes Polymer / Wasser und ungeladenes Polymer / niedermolekularer Elektrolyt / Wasser verwendet [47, 69]. Die Erweiterung von niedermolekularen Elektrolyten (mit niedriger Ladungszahl und geringer Größe) auf hochmolekulare, große Elektrolyte (mit relativ hoher Ladungszahl), d. h. Polyelektrolyte, ist nicht einfach, weil, erstens, für Polyelektrolyte das Debye-Hückel-Gesetz zur Beschreibung der elektrostatischen Wechselwirkungen in der Regel nicht geeignet ist, und zweitens, die Beschreibung der Dissoziation des Polyelektrolyten schwieriger ist als die von niedermolekularen Elektrolyten.

Wenn die Dissoziation des Polyelektrolyten nur schwach ausgeprägt ist und die elektrostatischen Wechselwirkungen eine untergeordnete Rolle spielen, kann der Polyelektrolyt jedoch näherungsweise wie ein ungeladenes Polymer behandelt werden und das Phasengleichgewicht mit dem Standard-VERS-Modell korreliert werden. Sämtliche Beiträge aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen entfallen dann, vereinfachend werden dann üblicherweise auch ternäre Wechselwirkungen vernachlässigt.



Die Gleichung 4-1 vereinfacht sich mit diesen Annahmen zu

$$\frac{G^E}{n_W RT} = \left( \frac{1000}{M_W} \right) \sum_{i \neq W} \sum_{j \neq W} \frac{\Theta_i}{\Theta_W} \frac{\Theta_j}{\Theta_W} A_{ij} \quad (4-11)$$

und für die Aktivität einer gelösten Komponente i gilt:

$$\ln a_i = \ln \bar{m}_i + 2 \left( \frac{1000}{M_W} \right) \frac{Q_i}{Q_W} \sum_{j \neq W} \frac{\Theta_j}{\Theta_W} A_{ij} \quad (4-12)$$

mit (vgl. Kapitel 4.2.1)

$$\Theta_i = \frac{\bar{m}_i Q_i}{\sum_{\text{alle Komp. } j} \bar{m}_j Q_j} \quad (4-13)$$

$$Q_i = \sum_{\text{alle Gruppen } K} N_{K,i} q_K \quad (4-14)$$

$$A_{ij} = \sum_{\text{alle Gruppen } K} \sum_{\text{alle Gruppen } L} \vartheta_{K,i} \vartheta_{L,j} a_{KL} \quad (4-15)$$

$$\vartheta_{K,i} = \frac{N_{K,i} q_K}{Q_i} \quad (4-16)$$

Mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Beziehung erhält man die Aktivität von Wasser:

$$\ln a_W = - \left( \frac{M_W}{1000} \right) \sum_{j \neq W} \bar{m}_j - \left( \frac{1000}{M_W} \right) \sum_{j \neq W} \sum_{k \neq W} \frac{\Theta_j}{\Theta_W} \frac{\Theta_k}{\Theta_W} A_{ij} \quad (4-17)$$

Neben der Anzahl der Gruppen K pro Molekül i,  $N_{K,i}$  (Berechnung s. Kapitel 4.4.1) und den Oberflächenparametern  $q_K$  aller Gruppen K (Berechnung s. Kapitel 4.4.2) werden zur Beschreibung des Phasengleichgewichts nur noch die Wechselwirkungsparameter zwischen je zwei Gruppen K und L,  $a_{KL}$ , benötigt.

Wasser wird als eigenständige Gruppe behandelt. Die Gruppen, aus denen die Polymere aufgebaut sind, sind die Monomereinheiten. In Systemen Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser treten drei Gruppen auf, für die man neben drei Oberflächenparametern drei Wechselwirkungsparameter benötigt:  $a_{PE,PE}$  (für Wechselwirkungen zwischen zwei Monomereinheiten des Polyelektrolyten),  $a_{uP,uP}$  (für Wechselwirkungen zwischen zwei Monomereinheiten des ungeladenen Polymers) und  $a_{PE,uP}$  (für Wechselwirkungen zwischen je einer Monomereinheit von Polyelektrolyt und ungeladenem Polymer).

In Parameterstudien wurde festgestellt, dass eine Änderung des Wechselwirkungsparameters  $a_{PE,PE}$  vor allem die Steigung einer Konode verändert, d. h. für eine Konodendrehung sorgt, und die Größe der Mischungslücke weitgehend unverändert lässt, während die Änderung des gemischten Wechselwirkungsparameters  $a_{PE,uP}$  bei nahezu gleichbleibender Konodensteigung vor allem die Ausdehnung der Mischungslücke beeinflusst. Konodensteigung und -länge können somit weitgehend unabhängig voneinander eingestellt werden.

Es wurde versucht, den Wechselwirkungsparameter  $a_{PE,PE}$  an die Ergebnisse isopiesterischer Messungen im Randsystem Polyelektrolyt / Wasser anzupassen. Weil diese Anpassung aber nur unzureichend gelingt (s. Kapitel 4.5.2), wurde dieser Parameter – ebenso wie der gemischte Wechselwirkungsparameter  $a_{PE,uP}$  – direkt an die Messergebnisse des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts angepasst.  $a_{uP,uP}$  wurde aus den Ergebnissen isopiesterischer Messungen im Randsystem ungeladenes Polymer / Wasser bestimmt (s. Kapitel 4.5.1).

### 4.3 Modifiziertes VERS-Modell (VERS-PE)

#### 4.3.1 Vorbemerkungen und Ableitung

Die im Kapitel 4.2 skizzierte Korrelation des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts berücksichtigt wesentliche Aspekte der Behandlung wässriger Polyelektrolyt-Lösungen nicht, z. B. dass der Dissoziationsgrad eines Polyelektrolyten in wässriger Lösung entscheidend von der Ladungsdichte abhängt [70]. Ziel der Modifikation ist es, auf der Basis des Standard-VERS-Modells die im Vergleich zum ungeladenen Polymer bei Polyelektrolyten zusätzlich auftretenden Effekte – also die Abspaltung von Gegenionen und die elektrostatischen Wechselwirkungen der daraus resultierenden Ionen – auf eine thermodynamisch konsistente Weise in die Modellierung einzubeziehen. Dieses modifizierte VERS-Modell wird im folgenden aufgrund seiner Ausrichtung auf polyelektrolythaltige Systeme VERS-PE-Modell genannt.

Eine relativ einfache Methode, diese Dissoziation mit einer geringen Anzahl auftretender Spezies – und damit einer geringen Anzahl von zur Beschreibung der Phasengleichgewichte notwendigen Parametern – einzubeziehen, besteht darin, bei der Betrachtung der Dissoziation den Polyelektrolyten gedanklich in seine Monomereinheiten zu zerlegen und das Dissoziationsgleichgewicht auf Monomerebene zu betrachten. Diese Beschreibung erfordert wiederum Ansätze für das chemische Potential der in dieser Dissoziationsreaktion auftretenden Gruppen, die aus den Beziehungen für das chemische Potential der gelösten Komponenten (vgl. Gleichung 4-8) des Standard-VERS-Modell abgeleitet werden. Dieser Ansatz vernachlässigt jedoch den Einfluss der Ladungsdichte der Polymerkette auf das Dissoziationsgleichgewicht.

Das chemische Potential einer gelösten Komponente wird über vier Zwischenschritte, ausgehend vom Referenzzustand entsprechend der Normierung nach Henry (Zustand 1), berechnet:

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ref}} + \Delta_{12}\mu_i + \Delta_{23}\mu_i + \Delta_{34}\mu_i + \Delta_{45}\mu_i \quad (4-18)$$

- 1 → 2 Änderung der Konzentration der gelösten Komponente  $i$  von der Einheitskonzentration  $\bar{m}_i = 1$  auf die wahre Konzentration  $\bar{m}_i$  der Lösung unter Vernachlässigung der Dissoziation und unter der Annahme, dass die Wechselwirkungen identisch mit denen im Referenzzustand sind (d. h. in einer idealen Mischung nach der Normierung von Henry):

$$\Delta_{12}\mu_i = RT \ln \bar{m}_i \quad (4-19)$$

- 2 → 3 (Fiktives) Zerschneiden der Polymerkette in ihre Monomerbausteine. Die Änderung des chemischen Potentials setzt sich zusammen aus einem kombinatorischen Beitrag aufgrund der Erhöhung der Teilchenzahl und einem free-volume-Term, der den Beitrag, der durch den Verlust der räumlichen Struktur der Polymerkette aufgrund des Zerschneidens hervorgerufen wird, beschreibt. Wechselwirkungen werden an dieser Stelle noch nicht einbezogen.

$$\Delta_{23}\mu_i = \Delta_{23}\mu_i^{\text{fv+comb}} \quad (4-20)$$

Dieser Term wird zunächst nicht näher spezifiziert.

- 3 → 4 Dissoziation der Monomereinheiten und Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen den Gruppen der gelösten Komponenten:

$$\Delta_{34}\mu_i = \mu_{i,4} - \mu_{i,3} \quad (4-21)$$

Das chemische Potential  $\mu_i$  pro mol der Komponente  $i$  setzt sich zusammen aus der Summe der chemischen Potentiale der Gruppen, die durch das Zerschneiden und gegebenenfalls die Dissoziation aus der Polymerkette hervorgegangen sind. Hier werden die undissoziierten Monomereinheiten der Komponente  $i$  mit A, die abgespaltenen Gegenionen mit C und die verbleibenden, entgegengesetzt geladenen Restmonomerbausteine mit B bezeichnet. Legt man als Stöchiometrie



zugrunde, so erhält man für das chemische Potential der Komponente  $i$  im Zustand 3 bzw. 4:

$$\mu_{i,3} = \sum_{\text{alle Gruppen K}} N_{K,i,3} \mu_{K,3} = v_i \mu_{A,3} = v_i \left[ \mu_A^{\text{ref}} + RT \ln(v_i \bar{m}_i) \right] \quad (4-22)$$

$$\mu_{i,4} = \sum_{\text{alle Gruppen K}} N_{K,i,4} \mu_{K,4} = N_{A,i,4} \mu_{A,4} + N_{B,i,4} \mu_{B,4} + N_{C,i,4} \mu_{C,4} \quad (4-23)$$

Bei Einführung des Dissoziationsgrades  $\alpha_i$ ,

$$\alpha_i = \frac{N_{B,i}}{v_i}, \quad (4-24)$$

und mit

$$N_{B,i} = N_{B,i,4} = N_{C,i,4} \quad (4-25)$$

erhält man

$$\begin{aligned} \mu_{i,4} &= v_i \left[ (1 - \alpha_i) \mu_{A,4} + \alpha_i \mu_{B,4} + \alpha_i \mu_{C,4} \right] \\ &= v_i \left[ \mu_{A,4} + \alpha_i (\mu_{C,4} + \mu_{B,4} - \mu_{A,4}) \right] \end{aligned} \quad (4-26)$$

Im Gleichgewicht verschwindet der Term in der runden Klammer, d. h. die Gleichung 4-26 vereinfacht sich zu

$$\mu_{i,4} = v_i \mu_{A,4} = v_i \left( \mu_A^{\text{ref}} + RT \ln \left[ (1 - \alpha_i) v_i \bar{m}_i \right] + RT \ln \Gamma_{A,4} \right). \quad (4-27)$$

Das chemische Potential einer Gruppe L wird dabei durch die Molalität der Gruppe L,  $\bar{m}_L$ , und den Aktivitätskoeffizienten der Gruppe L,  $\Gamma_L$ , ausgedrückt:

$$\mu_L = \mu_L^{\text{ref}} + RT \ln(\bar{m}_L \Gamma_L) \quad (4-28)$$

Das Einsetzen von Gleichung 4-22 und Gleichung 4-27 in Gleichung 4-21 liefert:

$$\Delta_{34} \mu_i = v_i RT \ln \left[ (1 - \alpha_i) \Gamma_{A,4} \right] \quad (4-29)$$

4 → 5 Zusammensetzen der geladenen und ungeladenen Monomerbausteine zur Polymerkette. Die Gegenionen sind weiterhin frei in der Lösung beweglich. Analog zur Änderung 2 → 3 wird angesetzt:

$$\Delta_{45} \mu_i = \Delta_{45} \mu_i^{\text{fv+comb}} \quad (4-30)$$

In erster Näherung wird angenommen, dass sich die Änderungen des chemischen Potentials beim Zusammenfügen und Zerschneiden der Polymerkette gegenseitig aufheben, d. h.

$$\Delta_{23} \mu_i^{\text{fv+comb}} + \Delta_{45} \mu_i^{\text{fv+comb}} \cong 0 \quad (4-31)$$

Die Gleichung 4-18 vereinfacht sich dann zu

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ref}} + RT \ln \bar{m}_i + v_i RT \ln \left[ (1 - \alpha_i) \Gamma_{A,4} \right] \quad (4-32)$$

Für einen Polyelektrolyten aus  $v_{PE}$  Monomereinheiten der Spezies A, die gemäß der Stöchiometrie der Reaktion I dissoziieren, erhält man also

$$\mu_{PE} = \mu_{PE}^{\text{ref}} + RT \ln \bar{m}_{PE} + v_{PE} RT \ln[(1 - \alpha_{PE}) \Gamma_A] \quad (4-33)$$

Ein ungeladenes Polymer, bestehend aus  $v_{uP}$  Monomereinheiten der Spezies D dissoziiert nicht, d. h.  $\alpha_{uP} = 0$ :

$$\mu_{uP} = \mu_{uP}^{\text{ref}} + RT \ln \bar{m}_{uP} + v_{uP} RT \ln \Gamma_D \quad (4-34)$$

Der Ansatz für den Aktivitätskoeffizienten  $\Gamma_K$  einer Gruppe K wird so gewählt, dass die Gibbs'sche Exzessenthalpie jeder gelösten Komponente i,

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i, \quad (4-35)$$

im Standard-VERS-Modell und im VERS-PE-Modell übereinstimmt, d. h.

$$\ln \gamma_i^{\text{VERS}} = \ln \gamma_i^{\text{VERS-PE}}, \quad (4-36)$$

wenn die Gibbs'sche Exzessenthalpie der gelösten Komponente i im VERS-PE-Modell additiv aus den Anteilen der sie bildenden Gruppen zusammengesetzt wird:

$$\ln \gamma_i^{\text{VERS-PE}} = \sum_{\text{alle Gruppen K}} N_{K,i} \ln \Gamma_K \quad (4-37)$$

Analog zum Standard-VERS-Modell macht man den Ansatz:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i^{\text{VERS-PE}} &= \ln \gamma_i^{\text{vdW, VERS-PE}} + \ln \gamma_i^{\text{el, VERS-PE}} \\ &= \sum_{\text{alle Gruppen K}} N_{K,i} \ln \Gamma_K^{\text{vdW}} + \sum_{\text{alle Gruppen K}} N_{K,i} \ln \Gamma_K^{\text{el}} \end{aligned} \quad (4-38)$$

Setzt man die Gleichungen 4-38 und 4-9 in die Gleichung 4-36 ein, erhält man (unter Berücksichtigung der Vereinfachungen aus Kapitel 4.2.1)

$$2 \left( \frac{1000}{M_W} \right) \frac{Q_i}{Q_W} \sum_{j \neq W} \frac{\Theta_j}{\Theta_W} A_{ij} = \sum_{\text{alle Gruppen K}} N_{K,i} \ln \Gamma_K^{\text{vdW}} \quad (4-39)$$

und hieraus

$$\ln \Gamma_K^{\text{vdW}} = 2 \left( \frac{1000}{M_W} \right) \frac{q_K}{q_W} \sum_{\text{alle Gruppen L}} \frac{\vartheta_L}{\vartheta_W} a_{KL} \quad (4-40)$$

Das Einsetzen der Gleichungen 4-38 und 4-9 in die Gleichung 4-36 liefert außerdem

$$-A_\phi \left[ \frac{\sqrt{I_m}}{1+b\sqrt{I_m}} + \frac{2}{b} \ln(1+b\sqrt{I_m}) \right] = \sum_{\text{alle Gruppen K}} N_{K,i} \ln \Gamma_K^{\text{el}} \quad (4-41)$$

Unter Berücksichtigung der in der Reaktionsgleichung I festgelegten Stöchiometrie der Dissoziationsreaktion erhält man daraus für ionische Gruppen K, die durch die Dissoziation von Polyelektrolyt-Molekülen entstehen:

$$\ln \Gamma_K^{\text{el}} = -\frac{1}{2\alpha_{\text{PE}} v_i} A_\phi \left[ \frac{\sqrt{I_m}}{1+b\sqrt{I_m}} + \frac{2}{b} \ln(1+b\sqrt{I_m}) \right] \quad (4-42)$$

Ungeladene Gruppen liefern keinen Beitrag zu den elektrostatischen Wechselwirkungen, d. h. in der Gleichung 4-42 gilt für alle ungeladene Gruppen L

$$\ln \Gamma_L^{\text{el}} = 0 \quad (4-43)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 4-40 unter Berücksichtigung von Gleichung 4-43 in die Gleichungen 4-33 und 4-34 erhält man:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{PE}} &= \mu_{\text{PE}}^{\text{ref}} + RT \ln \bar{m}_{\text{PE}} \\ &+ v_{\text{PE}} RT \left[ \ln(1-\alpha_{\text{PE}}) + 2 \left( \frac{1000}{M_W} \right) \frac{q_A}{q_W} \sum_{\text{alle Gruppen K}} \frac{\vartheta_K}{\vartheta_W} a_{\text{AK}} \right] \end{aligned} \quad (4-44)$$

bzw.

$$\ln a_{\text{PE}} = \ln \bar{m}_{\text{PE}} + v_{\text{PE}} \left[ \ln(1-\alpha_{\text{PE}}) + 2 \left( \frac{1000}{M_W} \right) \frac{q_A}{q_W} \sum_{\text{alle Gruppen K}} \frac{\vartheta_K}{\vartheta_W} a_{\text{AK}} \right] \quad (4-45)$$

und

$$\mu_{\text{uP}} = \mu_{\text{uP}}^{\text{ref}} + RT \ln \bar{m}_{\text{uP}} + 2 v_{\text{uP}} RT \left( \frac{1000}{M_W} \right) \frac{q_D}{q_W} \sum_{\text{alle Gruppen K}} \frac{\vartheta_K}{\vartheta_W} a_{\text{DK}} \quad (4-46)$$

bzw.

$$\ln a_{\text{uP}} = \ln \bar{m}_{\text{uP}} + 2 v_{\text{uP}} \left( \frac{1000}{M_W} \right) \frac{q_D}{q_W} \sum_{\text{alle Gruppen K}} \frac{\vartheta_K}{\vartheta_W} a_{\text{DK}} \quad (4-47)$$

mit

$$\frac{\vartheta_A}{\vartheta_W} = \left( \frac{M_W}{1000} \right) \bar{m}_{PE} v_{PE} (1 - \alpha_{PE}) \frac{q_A}{q_W} \quad (4-48)$$

$$\frac{\vartheta_B}{\vartheta_W} = \left( \frac{M_W}{1000} \right) \bar{m}_{PE} v_{PE} \alpha_{PE} \frac{q_B}{q_W} \quad (4-49)$$

$$\frac{\vartheta_C}{\vartheta_W} = \left( \frac{M_W}{1000} \right) \bar{m}_{PE} v_{PE} \alpha_{PE} \frac{q_C}{q_W} \quad (4-50)$$

$$\frac{\vartheta_D}{\vartheta_W} = \left( \frac{M_W}{1000} \right) \bar{m}_{uP} v_{uP} \frac{q_D}{q_W} \quad (4-51)$$

Das chemische Potential der Komponenten hängt außer von den Reinstoffparametern (wie z. B. den Größenparametern der Gruppen und der Anzahl der Gruppen pro Kette) und der Konzentration der Komponenten vor allem vom Dissoziationsgrad  $\alpha_{PE}$  ab. Dieser ist konzentrationsabhängig und wird iterativ aus der Gleichgewichtskonstanten der Dissoziationsreaktion auf Monomerbasis berechnet:

$$K = \frac{\bar{m}_B \bar{m}_C}{\bar{m}_A} \frac{\Gamma_B \Gamma_C}{\Gamma_A} = \frac{\alpha_{PE}^2}{1 - \alpha_{PE}} v_{PE} \bar{m}_{PE} \frac{\Gamma_B^{vdW} \Gamma_C^{vdW}}{\Gamma_A^{vdW}} \Gamma_B^{el} \Gamma_C^{el} \quad (4-52)$$

Die Ionenstärke  $I_m$  im Ansatz für den Gruppenaktivitätskoeffizienten für elektrostatische Wechselwirkungen wird auf Monomerbasis berechnet, also in dem Zustand, in dem der Polyelektrolyt in die Monomerbausteine zerschnitten ist:

$$I_m = \sum_{\text{alle Gruppen K}} \frac{1}{2} \bar{m}_K z_K^2 \quad (4-53)$$

Das chemische Potential und die Aktivität von Wasser werden mit der Gibbs-Duhem-Beziehung aus den Ansätzen für die gelösten Komponenten (Gleichungen 4-44 und 4-46) berechnet (s. Anhang D.1):

$$\begin{aligned} \mu_W = \mu_W^{\text{ref}} - \left( \frac{M_W}{1000} \right) RT (\bar{m}_{uP} + \bar{m}_{PE}) - v_{uP} RT \frac{q_D}{q_W} \frac{\vartheta_D}{\vartheta_W} a_{DD} \bar{m}_{uP} \\ - \left( \frac{M_W}{1000} \right) RT \bar{m}_{uP} [\mu_{uP}(\bar{m}_{PE}, \bar{m}_{uP}) - \mu_{uP}(\bar{m}_{PE} = 0, \bar{m}_{uP})] \\ - \left( \frac{M_W}{1000} \right) RT \int_{\bar{m}_{PE}=0}^{\bar{m}_{PE}} \bar{m}_{PE} \left( \frac{\partial \ln \gamma_{PE}}{\partial \bar{m}_{PE}} \right) d\bar{m}_{PE} \end{aligned} \quad (4-54)$$

und

$$\begin{aligned}
\ln a_W = & -\left(\frac{M_W}{1000}\right)(\bar{m}_{uP} + \bar{m}_{PE}) - v_{uP} \frac{q_D}{q_W} \frac{\vartheta_D}{\vartheta_W} a_{DD} \bar{m}_{uP} \\
& -\left(\frac{M_W}{1000}\right) \bar{m}_{uP} [\mu_{uP}(\bar{m}_{PE}, \bar{m}_{uP}) - \mu_{uP}(\bar{m}_{PE} = 0, \bar{m}_{uP})] \\
& -\left(\frac{M_W}{1000}\right) \int_{\bar{m}_{PE}=0}^{\bar{m}_{PE}} \bar{m}_{PE} \left(\frac{\partial \ln \gamma_{PE}}{\partial \bar{m}_{PE}}\right) d\bar{m}_{PE} \quad (4-55)
\end{aligned}$$

Das Integral in den Gleichungen 4-54 und 4-55 wird numerisch gelöst. Dazu wird der Integrationsbereich in eine große Zahl von Intervallen (in der Regel 500) zerlegt und der Beitrag eines Intervalls zum Integral durch das Produkt aus dem Integranden und der Intervallbreite berechnet.

### 4.3.2 Anwendung auf Systeme Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser

Das VERS-PE-Modell benötigt für ein System Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser die Anzahl und Art der Segmente pro Polymerkette, die Oberflächenparameter für alle Spezies sowie Parameter für die Wechselwirkungen aller Spezies miteinander. Außerdem muss die Gleichgewichtskonstante der Dissoziationsreaktion der Polyelektrolyt-Monomereinheiten bekannt sein. Da als Segmente die jeweiligen Monomereinheiten gewählt werden, wobei die Monomereinheit des Polyelektrolyten in ein Gegenion und eine geladene Restmonomereinheit zerfallen kann, treten vier gelöste Spezies auf, d. h. man benötigt neben dem Polymerisationsgrad der Polymere fünf Oberflächenparameter (je einen für die gelösten Spezies und das Lösungsmittel Wasser), zehn Wechselwirkungsparameter und die Gleichgewichtskonstante der Dissoziationsreaktion des Monomers. Eine so große Anzahl von Wechselwirkungsparametern kann nicht sinnvoll an die vorliegenden Messwerte angepasst werden.

Deshalb werden zur Verringerung der Anzahl der Parameter folgende Vereinfachungen getroffen:

- Spezifische (d. h. nicht-elektrostatische) Wechselwirkungen zwischen Gegenionen und anderen Spezies werden vernachlässigt.
- Spezifische Wechselwirkungen zwischen gleichnamig geladenen Gruppen werden vernachlässigt.
- Es wird nicht zwischen Parametern für Wechselwirkungen zwischen dissoziierten und undissoziierten Gruppen der Polyelektrolyte unterschieden.



- Bei der Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Gruppen des Polyelektrolyten und Gruppen des ungeladenen Polymers wird keine Unterscheidung nach geladenen und ungeladenen Polyelektrolytgruppen vorgenommen.

Damit verbleiben drei Wechselwirkungsparameter:  $a_{PE,PE}$  (für Wechselwirkungen zwischen den Gruppen des Polyelektrolyten),  $a_{uP,uP}$  (für Wechselwirkungen zwischen Gruppen des ungeladenen Polymers) und  $a_{PE,uP}$  (für Wechselwirkungen zwischen je einer Gruppe des ungeladenen Polymers und des (undissoziierten oder dissoziierten) Polyelektrolyten). Die in den Randsystemen ungeladenes Polymer / Wasser bzw. Polyelektrolyt / Wasser auftretenden Parameter  $a_{uP,uP}$  bzw.  $a_{PE,PE}$  und die Gleichgewichtskonstante  $K$  werden an die Ergebnisse isopiesterischer Messungen für diese Randsysteme angepasst. Der nur in Systemen mit allen drei Komponenten auftretende, gemischte Wechselwirkungsparameter,  $a_{PE,uP}$  wird an die Messwerte des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts im Ternärsystem angepasst.

Bei der Berechnung mit einem Flash-Algorithmus (s. Kapitel 2.4) wurde in Parameterstudien festgestellt, dass lediglich der Wechselwirkungsparameter  $a_{uP,uP}$  sowohl die Größe der Mischungslücke als auch die Steigung der Konoden im Zweiphasengebiet wesentlich beeinflusst. Der Parameter für gemischte Wechselwirkungen  $a_{PE,uP}$  und die Gleichgewichtskonstante  $K$  verändern – bei praktisch gleichbleibender Steigung der Konoden – nur die Ausdehnung des Zweiphasengebiets. Eine Änderung des Parameters  $a_{PE,PE}$  bewirkt vor allem eine Drehung der Konoden bei nahezu gleichbleibender Größe der Mischungslücke.

Zur Korrelation der gemessenen Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte wird deshalb über  $a_{uP,uP}$  und  $a_{PE,PE}$  – im Rahmen der in den Randsystemen ermittelten Grenzen (s. Kapitel 4.5) – zunächst die Steigung der Konoden eingestellt und dann durch Variation von  $a_{PE,uP}$  die Ausdehnung der Mischungslücke korrigiert. Der Zahlenwert der Gleichgewichtskonstanten  $K$  liegt aufgrund der simultanen Anpassung an die isopiesterischen Messungen im Randsystem Polyelektrolyt / Wasser nach einer Wahl von  $a_{PE,PE}$  fest. Zur bestmöglichen Beschreibung des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts musste jedoch der die Messwerte für das Randsystem Polyelektrolyt / Wasser am besten beschreibende Parameter  $a_{PE,PE}$  in der Regel leicht verändert werden.

Im Kapitel 4.7 wird anhand von vier Paarungen Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer gezeigt, dass mit dieser Vorgehensweise das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht mit dem VERS-PE-Modell konsistent beschrieben und das Phasenverhalten bei moderater Änderung der Polymermolmasse in der Regel gut vorhergesagt werden kann.

## 4.4 Parameter aus Reinstoffdaten

### 4.4.1 Gruppeneinteilung

Sowohl im Standard-VERS-Modell als auch im VERS-PE-Modell werden Wechselwirkungen auf Gruppenbasis betrachtet, d. h. die Polymermoleküle müssen in Gruppen zerlegt werden. Vereinfachend wird angenommen, dass die Polymere monodispers vorliegen und ihre

Molmasse der anzahlgemittelten mittleren Molmasse  $M_n$  entspricht. Der Polymerisationsgrad einer Komponente  $i$ ,  $v_i$ , wird aus dem Quotienten der anzahlgemittelten mittleren Molmasse dieser Komponente,  $M_{n,i}$ , und der Molmasse der Monomereinheit,  $M_{M,i}$ , berechnet:

$$v_i \cong \frac{M_{n,i}}{M_{M,i}} \quad (4-56)$$

$v_i$  ist in der Regel nicht ganzzahlig und wird für weitere Berechnungen auf die benachbarte ganze Zahl gerundet. Die Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die nach dieser Methode berechneten, mittleren Polymerisationsgrade der Polymere.

Diese Berechnungsmethode gilt streng nur für solche Polymere, die nicht durch Polykondensation hergestellt werden, da in Polykondensationsreaktionen Teile der Monomere bei der Bildung der Polymerkette abgespalten werden und somit die Masse einer in der Polymerkette gebundenen Monomereinheit geringer ist als die Masse des entsprechenden Monomers. Ungeachtet des tatsächlichen Polymerisationsverfahrens wird diese Berechnungsmethode jedoch auf alle Polymere angewandt.

Tabelle 4.1: Polymerisationsgrad der verwendeten Polymere

Polymer	$M_n$	$M_{M,i}$	$v_i$	$v_{i,gerundet}$
PEG 6	6230	44,046	141,44	141
PEG 34	34400	44,046	781,00	781
PEO 53	52900	44,046	1201,02	1201
PEO 103	103000	44,046	2338,46	2338
PVP 4	3882	111,145	34,93	35
PVP 18	17749	111,145	159,69	160
NaPA 5	5000	94,047	53,16	53
NaPA 15	15000	94,047	159,49	159
NaPMA 6	6000	108,074	55,52	56
NaPMA 15	15000	108,074	138,79	139
NaPES 2	2000	130,102	15,37	15
NaPES 10	10000	130,102	76,86	77

### 4.4.2 Oberflächenparameter

Die Oberflächenparameter der Polymergruppen wurden nach Bondi [71] berechnet. Dort nicht als Standardgruppen aufgeführte Polymergruppen wurden durch Kombination von Standardgruppen neu gebildet. Der genaue Aufbau der Polymergruppen aus den Standardgruppen ist im Anhang D.2 erläutert. In der Tabelle 4.2 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Der Oberflächenparameter des Natrium-Gegenions wird wie bei Tintinger [47, 69] gleich 1,4 gesetzt, der Oberflächenparameter der bei der Dissoziation entstehenden, ionischen Polymersegmente wird durch Subtraktion des Gegenion-Oberflächenparameters vom Oberflächenparameter des entsprechenden undissoziierten Polymersegments gebildet.

Tabelle 4.2: Oberflächenparameter  $q$  der Gruppen

Polymer	Gruppe	$q$
PEG, PEO	EG	1,320
PVP	VP	3,120
NaPA	NaA	3,084
	Na <sup>+</sup>	1,4
	A <sup>-</sup>	1,684
NaPMA	NaMA	3,704
	Na <sup>+</sup>	1,4
	MA <sup>-</sup>	2,304
NaPES	NaES	4,208
	Na <sup>+</sup>	1,4
	ES <sup>-</sup>	2,808

## 4.5 Parameter aus binären Randsystemen

### 4.5.1 Parameter aus den Randsystemen ungeladenes Polymer / Wasser

Für ungeladene Polymere geht das VERS-PE-Modell in das Standard-VERS-Modell über. Bei der Bestimmung von Wechselwirkungsparametern aus den Randsystemen ungeladenes Polymer / Wasser muss deshalb nicht zwischen beiden Modellen unterschieden werden.

Die Parameter für Wechselwirkungen der Gruppen des ungeladenen Polymers miteinander,  $a_{uP,uP}$ , wurde an die in isopiesticen Messungen bestimmte Aktivität von Wasser im Binärsystem ungeladenes Polymer / Wasser angepasst. Solche Messungen liegen für PVP 4, PVP 18, PEG 6 und PEG 34 bei 5, 20 und 60 °C [48], jedoch nicht bei 25 °C vor. Kany [48] gibt für diese Polymere temperaturabhängige Virialkoeffizienten  $A_2$  und  $A_3$  für die Gleichung

$$\ln a_W = -\frac{\xi_{uP} \tilde{\rho}_{Lsg}}{\rho_W} \left[ \frac{1}{M_n} + A_2 \xi_{uP} \tilde{\rho}_{Lsg} + A_3 (\xi_{uP} \tilde{\rho}_{Lsg})^2 + \dots \right] \quad (4-57)$$

an, die an die oben genannten Messwerte angepasst wurden. Nach Berechnung der Dichte des Lösungsmittels  $\rho_W$  bei 25 °C [72] und Interpolation der Dichte  $\rho_{Lsg}$  der Polymerlösung bei 25 °C (unter Verwendung gemessener Dichten bei 20 und 40 °C, [48]) und Korrelation der Abhängigkeit der Dichte als Funktion der Polymerkonzentration (mit einem Polynom zweiter Ordnung) wurde mit der Gleichung 4-57 die Aktivität von Wasser in wässrigen Lösungen der ungeladenen Polymere PVP 4, PVP 18, PEG 6 und PEG 34 bei 25 °C berechnet. An diese Zahlenwerte wurde jeweils der Parameter  $a_{uP,uP}$  angepasst. Anpassungen bei 50 °C wurden nicht durchgeführt, weil für die verwendeten Polyelektrolyte nur bei 25 °C isopiestiche Messergebnisse vorliegen.

Das Ergebnis einer solchen Anpassung ist in der Abbildung 4.1 für das System PEG 6 / Wasser gezeigt. Sowohl die Korrelation mit  $a_{EG,EG} = 0,008$  als auch die mit  $a_{EG,EG} = 0,010$  ist in der Lage, die Aktivität von Wasser im Rahmen der experimentellen Ungenauigkeit wiederzugeben, d. h. die Korrelation der Messwerte gelingt im Rahmen der Messgenauigkeit, sofern  $a_{EG,EG}$  im Intervall [0,008 ; 0,01] liegt.

Die Korrelation der Aktivität von Wasser im Randsystem PEG 34 / Wasser liefert das gleiche Ergebnis (vgl. Abbildung 4.2).

Kany [48] gibt an, dass der zweite Virialkoeffizient molmassenunabhängig ist. Aus diesem Grund und mangels isopiesticer Messungen für PEO 53 und PEO 103 werden die für PEG 6 und PEG 34 bestimmten Virialkoeffizienten und die Wechselwirkungsparameter  $a_{EG,EG}$  des VERS-Modells auch für PEO – dessen molekulare Struktur der von PEG entspricht – übernommen.

Durch die Korrelation der Aktivität von Wasser in den Systemen PVP 4 / Wasser bzw. PVP 18 / Wasser (s. Abbildungen 4.3 und 4.4) erhält man bei analoger Vorgehensweise im Rahmen der Messunsicherheit für den Wechselwirkungsparameter  $a_{VP,VP}$  das Intervall [0,004 ; 0,006].

In der Tabelle 4.3 sind die Virialkoeffizienten und die Intervalle für die Wechselwirkungsparameter der verwendeten ungeladenen Polymere zusammengefasst.

Tabelle 4.3: Virialkoeffizienten ( $A_2$ ,  $A_3$ ), Dichte von Wasser ( $\rho_W$ ) und Wechselwirkungsparameter  $a_{uP,uP}$  bei 25 °C

ungeladenes Polymer	$A_2 / \frac{\text{molcm}^3}{\text{g}^2}$	$A_3 / \frac{\text{mol}^2 \text{cm}^6}{\text{g}^3}$	$\rho_W / \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$a_{uP,uP}$
PEG, PEO	$1,7150 \cdot 10^{-3}$	$2,0199 \cdot 10^{-2}$	0,99821	[0,008 ; 0,010]
PVP	$2,4837 \cdot 10^{-4}$	$1,0885 \cdot 10^{-2}$	0,99821	[0,004 ; 0,006]

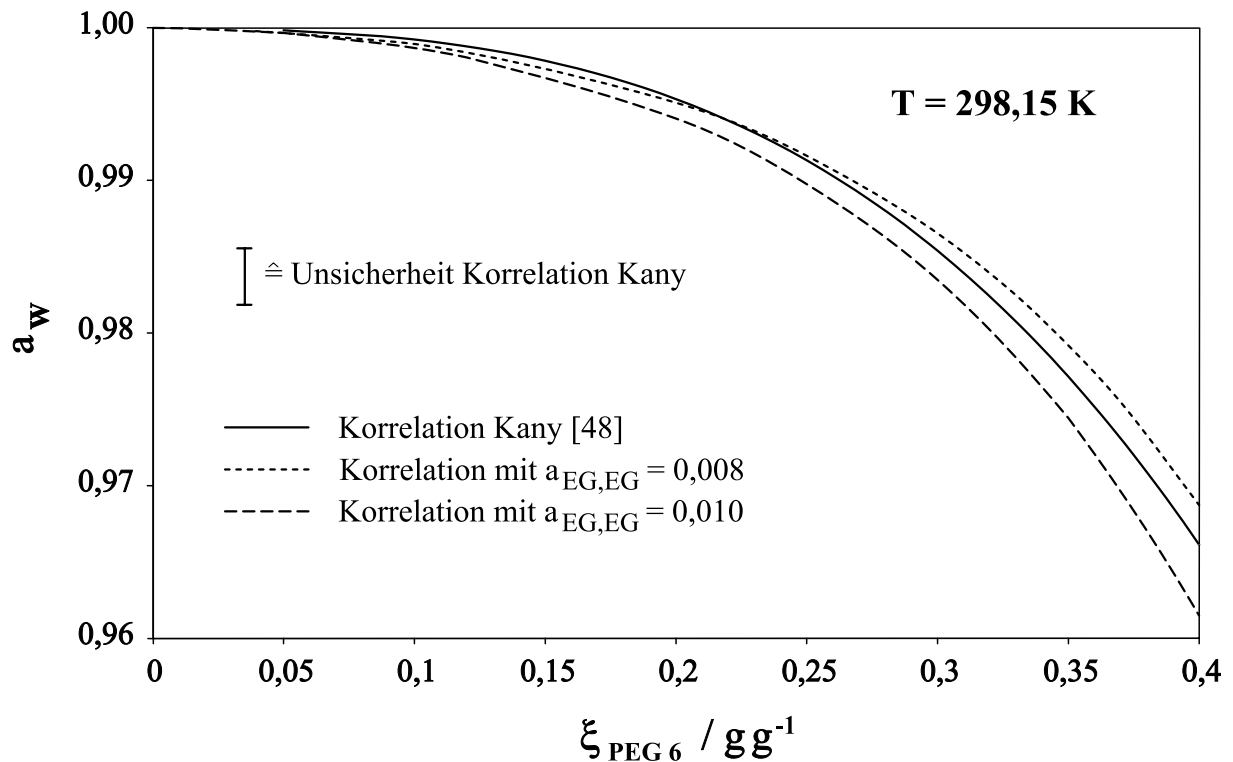


Abbildung 4.1: Anpassung des Wechselwirkungsparameters  $a_{\text{EG,EG}}$  des VERS-Modells an Ergebnisse isopiesterischer Messungen im Randsystem PEG 6 / Wasser

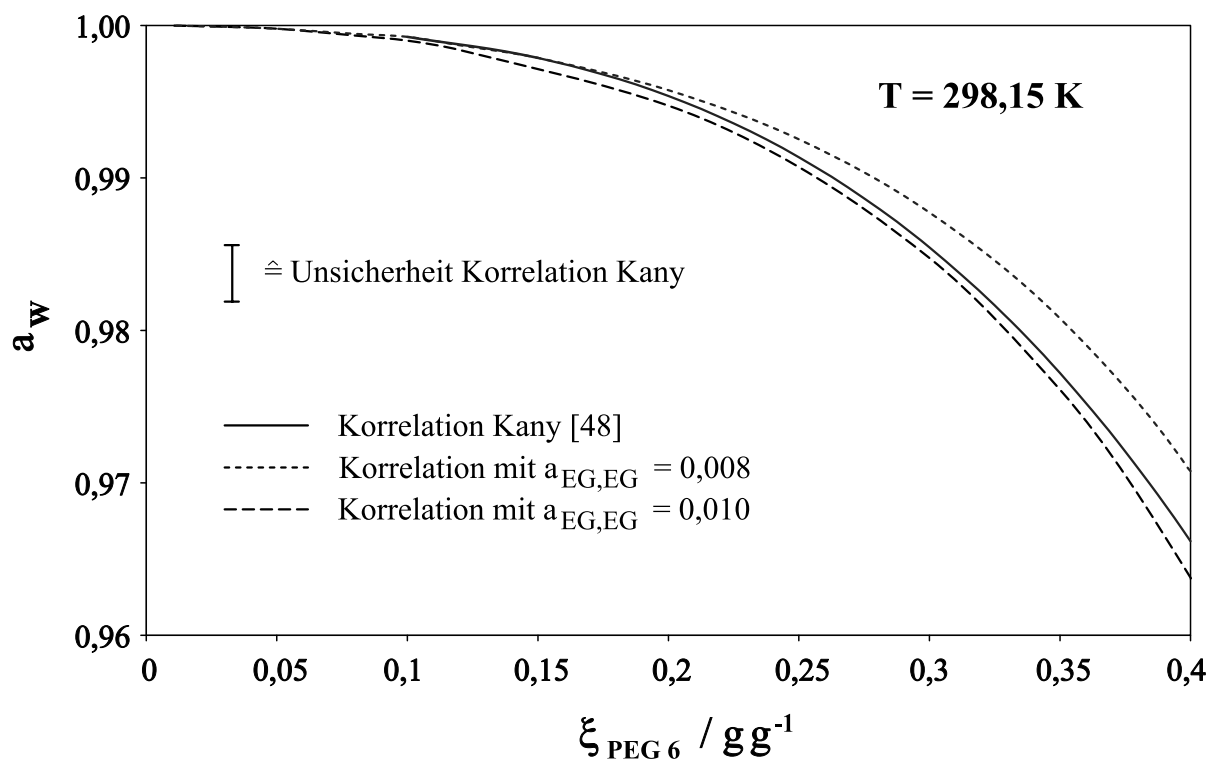


Abbildung 4.2: Anpassung des Wechselwirkungsparameters  $a_{\text{EG,EG}}$  des VERS-Modells an Ergebnisse isopiesterischer Messungen im Randsystem PEG 34 / Wasser

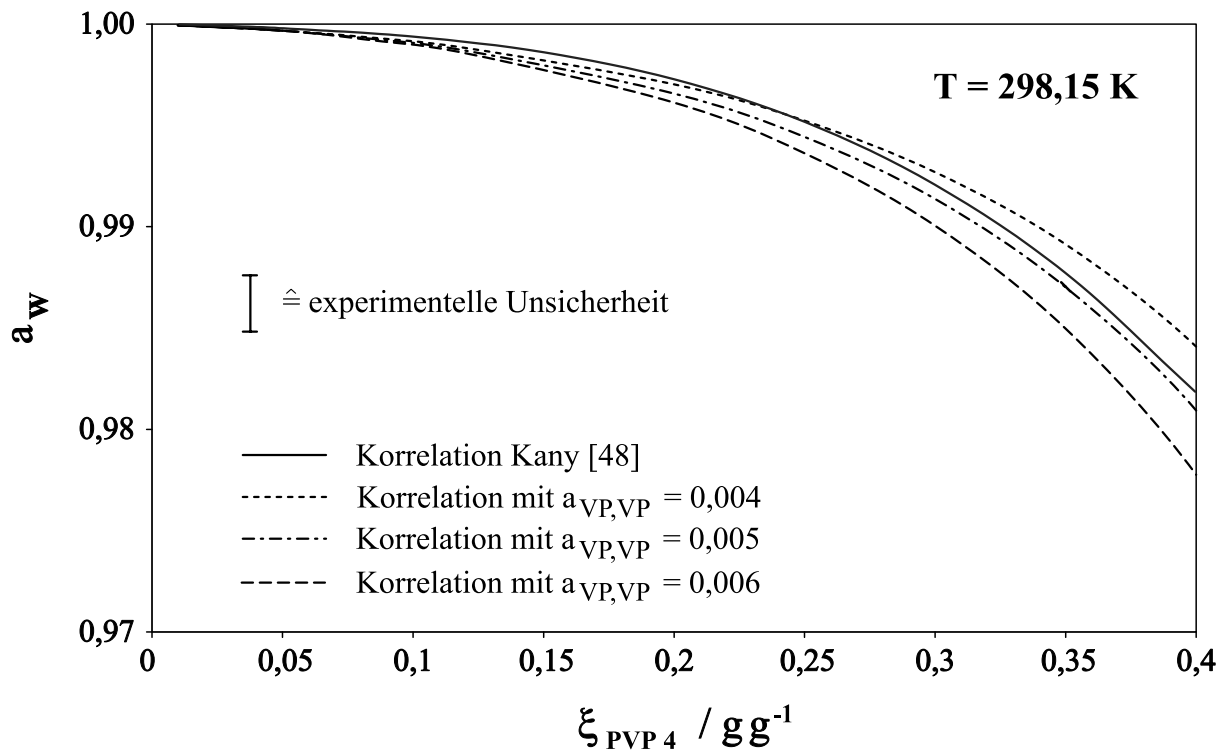


Abbildung 4.3: Anpassung des Wechselwirkungsparameters  $a_{\text{VP,VP}}$  des VERS-Modells an Ergebnisse isopiesterischer Messungen im Randsystem PVP 4 / Wasser

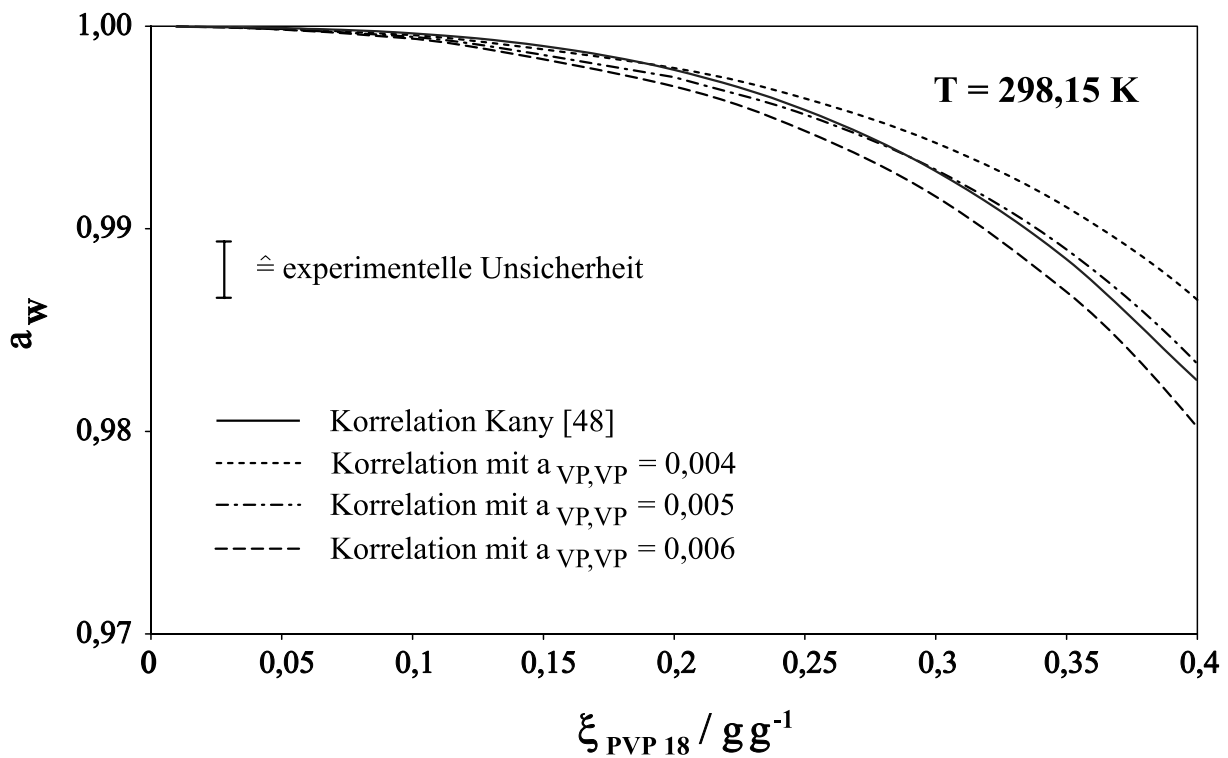


Abbildung 4.4: Anpassung des Wechselwirkungsparameters  $a_{\text{VP,VP}}$  des VERS-Modells an Ergebnisse isopiesterischer Messungen im Randsystem PVP 18 / Wasser

### 4.5.2 Parameter aus den Randsystemen Polyelektrolyt / Wasser

Verwendet man das Standard-VERS-Modell, so kann der Wechselwirkungsparameter  $a_{PE,PE}$  an Messergebnisse für die Aktivität von Wasser im System Polyelektrolyt / Wasser angepasst werden. Die Korrelation gelingt jedoch nicht zufriedenstellend (vgl. Abbildung 4.5). Am Beispiel des Systems NaPMA 6 / Wasser sieht man, dass ein Zahlenwert, der die gemessenen Werte bei hohen Polyelektrolytkonzentrationen im Rahmen der Messgenauigkeit wiedergibt, die Messwerte bei geringen Polyelektrolytkonzentrationen nicht zufriedenstellend korrelieren kann und umgekehrt. Der kombinatorische Beitrag der abgespaltenen Gegenionen und die elektrostatischen Wechselwirkungen haben offensichtlich einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf das Phasengleichgewicht.

Bei Verwendung des VERS-PE-Modells werden an die Ergebnisse isopiesticischer Messungen am binären Randsystem Polyelektrolyt / Wasser zwei Parameter angepasst: die Gleichgewichtskonstante  $K$  der Dissoziationsreaktion und der Parameter für die Wechselwirkungen zwischen je zwei Gruppen des Polyelektrolyten,  $a_{PE,PE}$ .

Während die Gleichgewichtskonstante vor allem die Steigung der berechneten Kurven bei geringen Polymerkonzentrationen bestimmt, ist der Wechselwirkungsparameter primär für die Krümmung bei höheren Konzentrationen verantwortlich (vgl. Abbildung 4.6). Es stellte sich heraus, dass mit mehreren Parametersätzen die isopiesticischen Daten im Rahmen der Messgenauigkeit wiedergegeben werden können. Ausgewählt wurde derjenige Parametersatz, mit dem das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im Ternärsystem am besten beschrieben werden kann (vgl. Kapitel 4.7).

In den Abbildungen 4.6 bis 4.9 sind die Ergebnisse der isopiesticischen Messungen den Anpassungsergebnissen gegenübergestellt. Die Parameterkombinationen, die sich zur Beschreibung der isopiesticischen Messungen und des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts als am besten geeignet herausgestellt haben, sind in der Tabelle 4.4 zusammengefasst.

In der Abbildung 4.6 ist die Aktivität von Wasser über dem Massenanteil des Polyelektrolyten NaPMA 6 aufgetragen. Man erkennt, dass selbst große Änderungen der Gleichgewichtskonstanten nur einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die Wasseraktivität haben, während bereits eine relativ geringe Vergrößerung des Wechselwirkungsparameters eine deutliche Verringerung der Wasseraktivität, besonders bei hohen Polymerkonzentrationen, hervorruft.

Die gewählten Parameter sind im untersuchten Bereich molmassenunabhängig, d. h. mit demselben Parametersatz können die Ergebnisse isopiesticischer Untersuchungen mit Polymeren verschiedener Molmassen – im Rahmen des untersuchten Molmassenbereichs – korreliert werden, wie am Beispiel von NaPMA 6 / Wasser und NaPMA 15 / Wasser (vgl. Abbildungen 4.6 und 4.7) gezeigt wird.



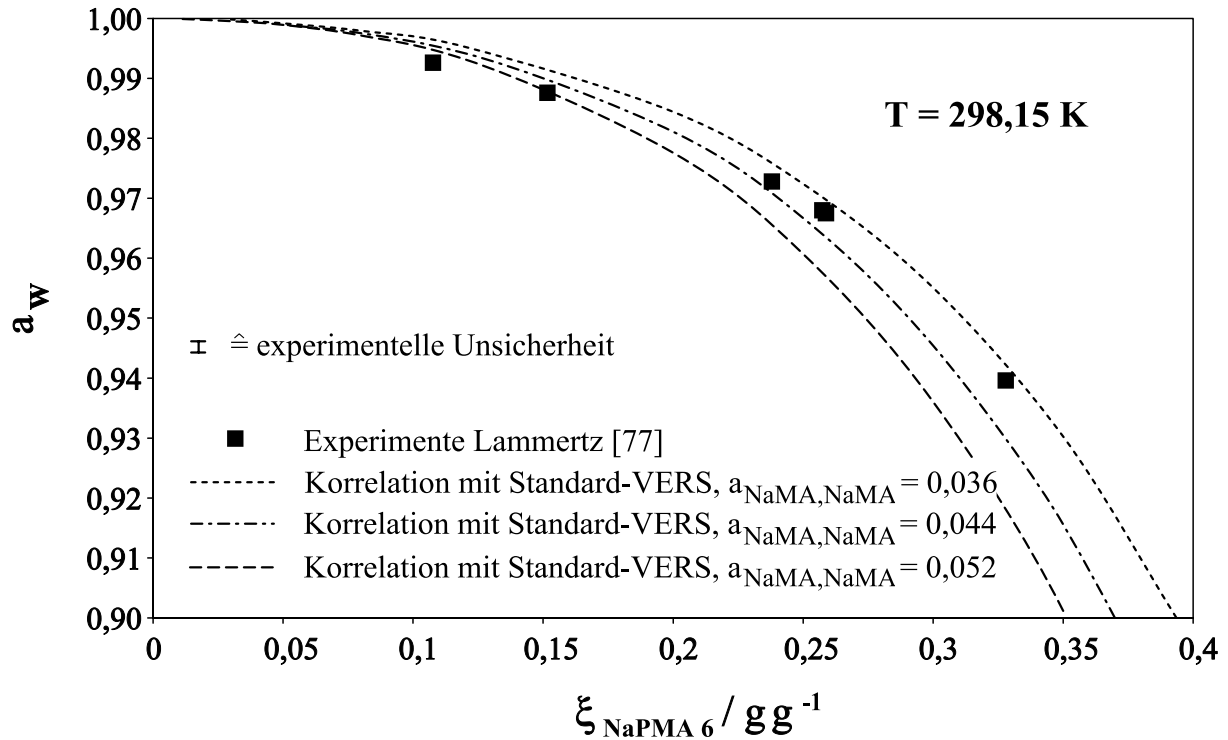


Abbildung 4.5: Anpassung des Wechselwirkungsparameters  $a_{\text{NaMA,NaMA}}$  des Standard-VERS-Modells an Ergebnisse isopiesticischer Messungen im Randsystem NaPMA 6 / Wasser

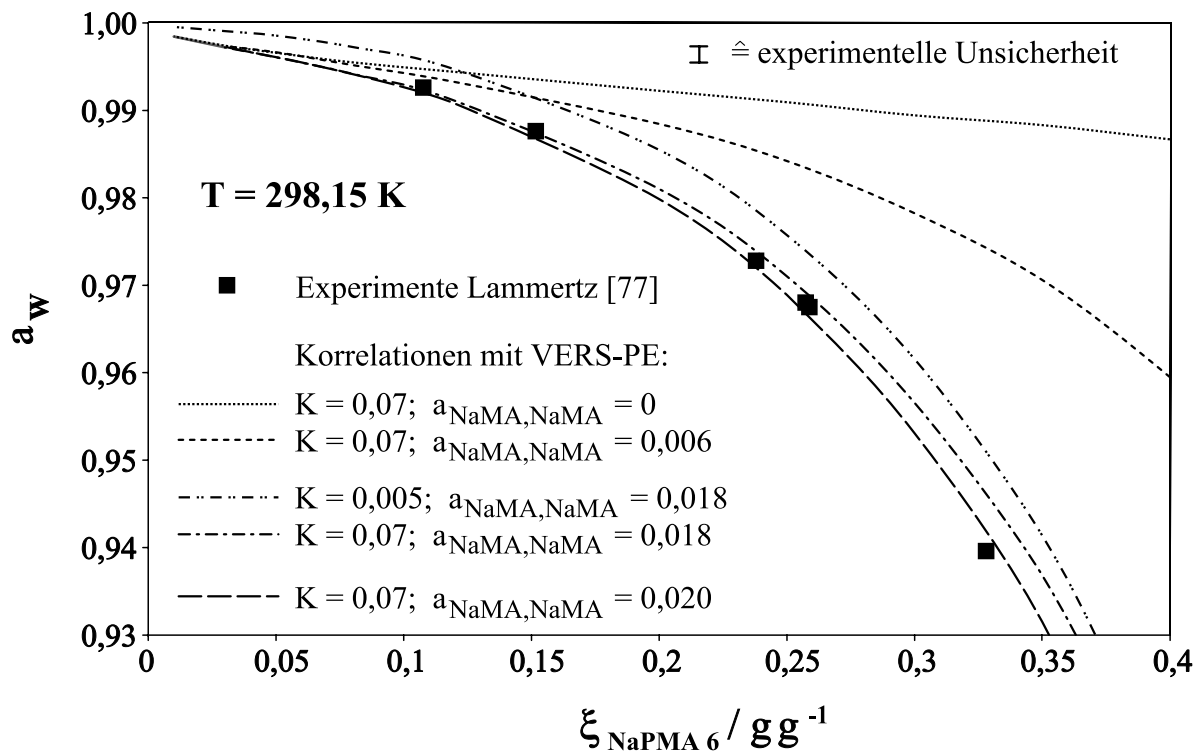


Abbildung 4.6: Anpassung des Wechselwirkungsparameters  $a_{\text{NaMA,NaMA}}$  des VERS-PE-Modells an Ergebnisse isopiesticischer Messungen im Randsystem NaPMA 6 / Wasser

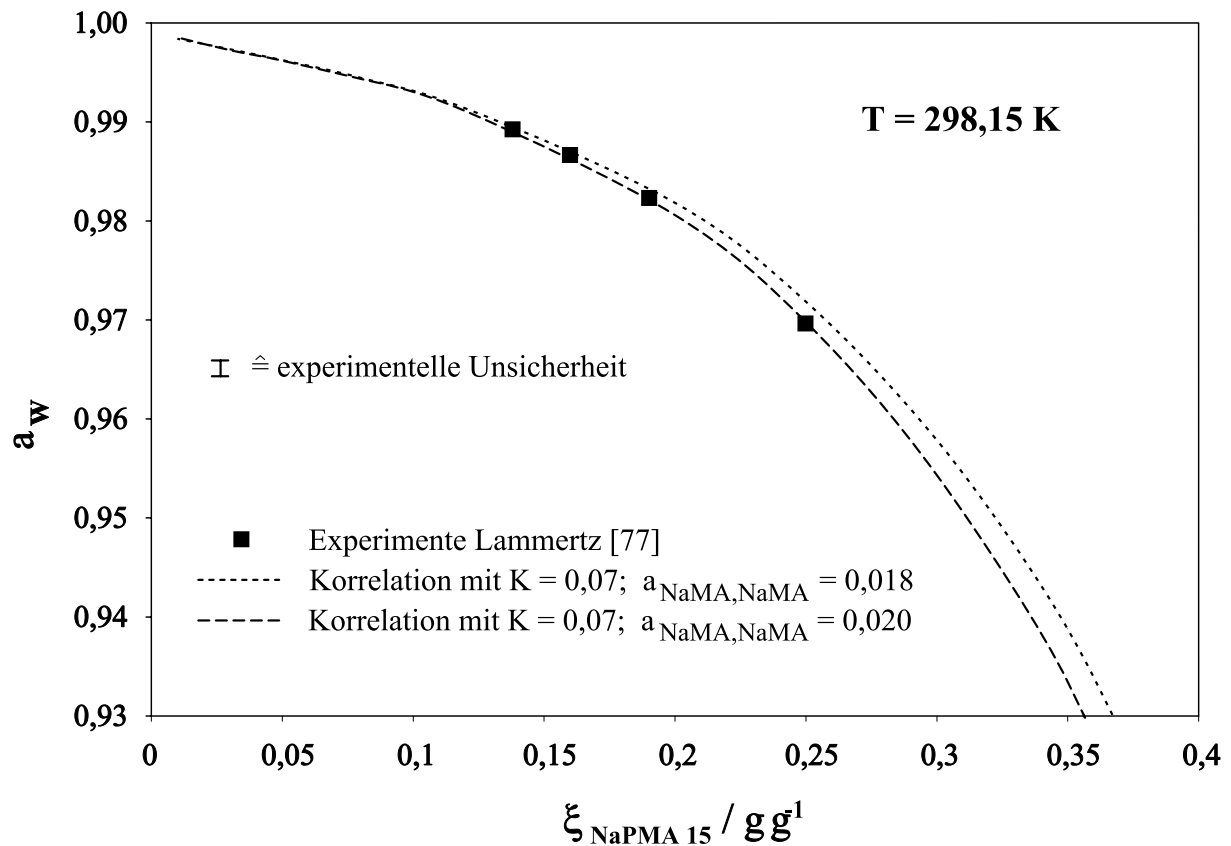
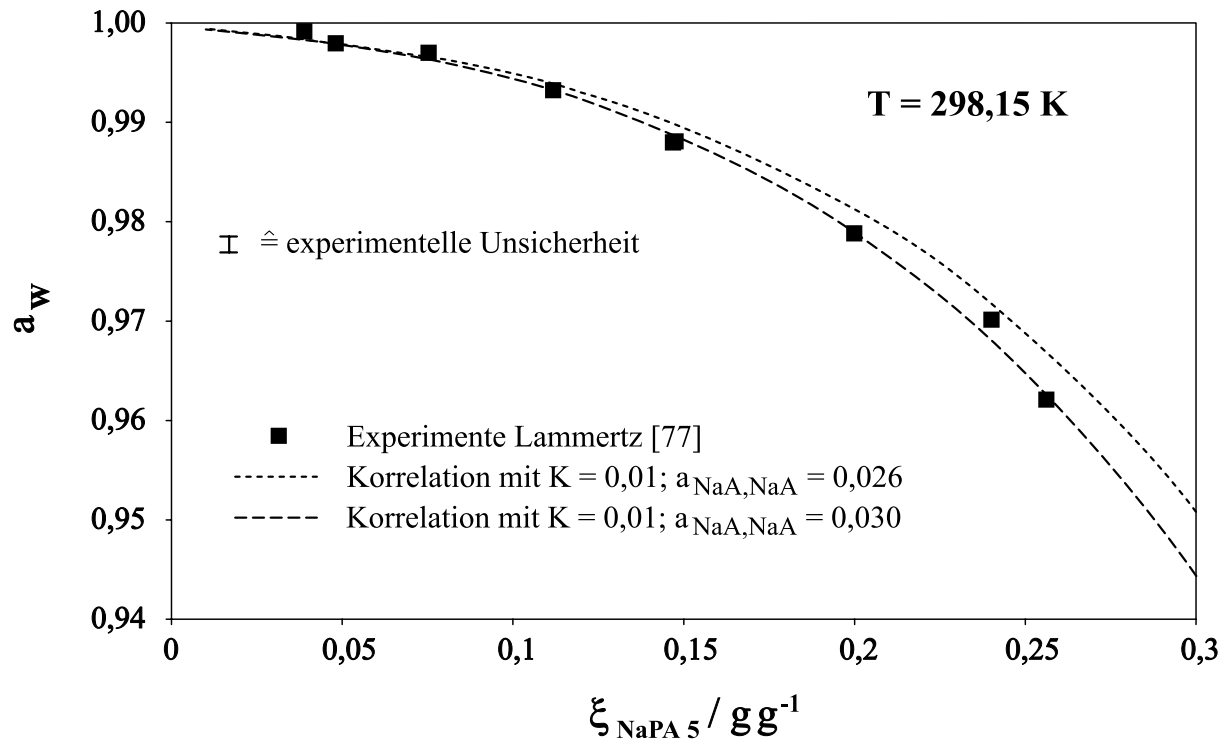


Abbildung 4.7: Anpassung des Wechselwirkungsparameters  $a_{\text{NaMA,NaMA}}$  des VERS-PE-Modells an Ergebnisse isopiesterischer Messungen im Randsystem NaPMA 15 / Wasser

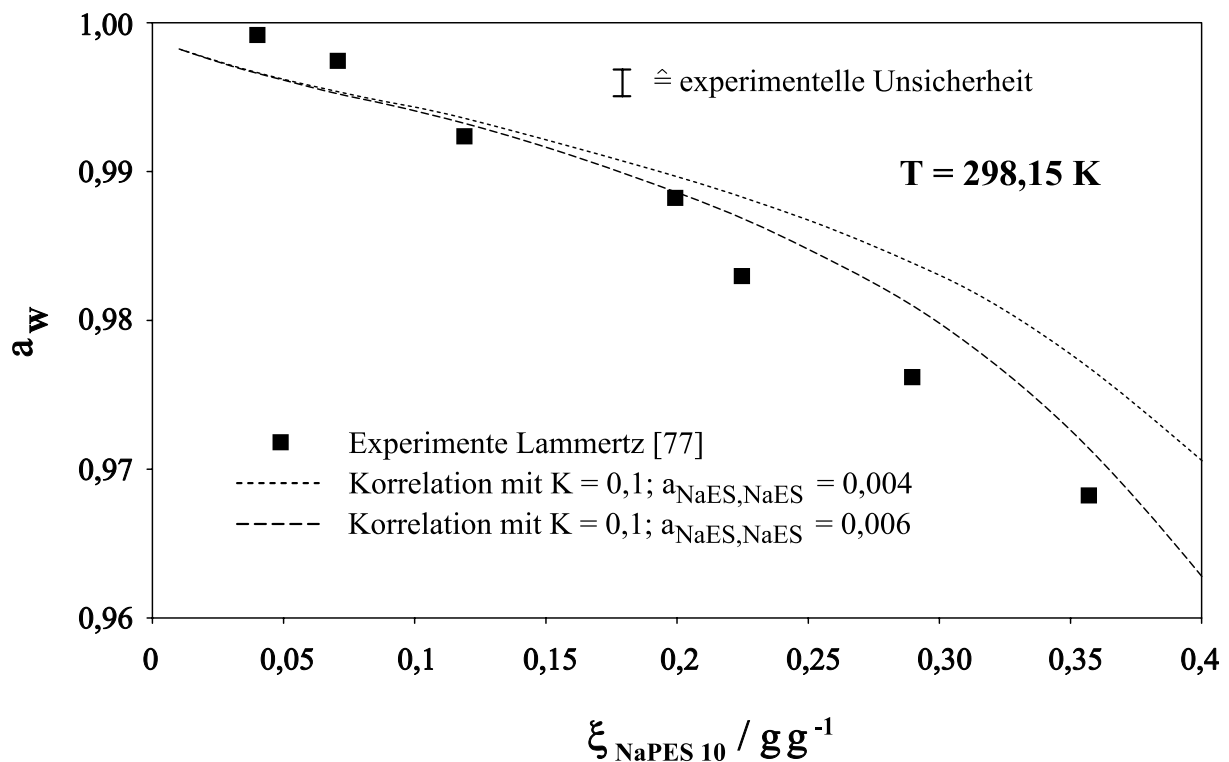
Die Abbildungen 4.8 und 4.9 zeigen den Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Aktivitäten von Wasser für NaPA 5 / Wasser und NaPES 10 / Wasser. Die isopiesterischen Messergebnisse für das System NaPES 10 / Wasser streuen stark, so dass auch die Korrelation für dieses System relativ unsicher ist.

Tabelle 4.4: An das Binärsystem Polyelektrolyt / Wasser angepasste Parameter

Polyelektrolyt	K	$a_{\text{PE,PE}}$
NaPA	0,01	0,026
NaPMA	0,07	0,018
NaPES	0,1	0,0035



**Abbildung 4.8:** Anpassung des Wechselwirkungsparameters  $a_{\text{NaA},\text{NaA}}$  des VERS-PE-Modells an Ergebnisse isopiesticischer Messungen im Randsystem NaPA 5 / Wasser



**Abbildung 4.9:** Anpassung des Wechselwirkungsparameters  $a_{\text{NaES},\text{NaES}}$  des VERS-PE-Modells an Ergebnisse isopiesticischer Messungen im Randsystem NaPES 10 / Wasser

## 4.6 Korrelation mit dem Standard-VERS-Modell

Die Abbildungen 4.10 bis 4.12 zeigen die Ergebnisse einiger Korrelationen von experimentell bestimmten Zusammensetzungen der koexistierenden flüssigen Phasen mit dem Standard-VERS-Modell unter Verwendung der von Großmann entwickelten Software [44] für die Flash-Rechnung. Bei der Optimierung wurde der Parameter für binäre Wechselwirkungen zwischen Gruppen des ungeladenen Polymers und des Polyelektrolyten,  $a_{PE,uP}$ , bzw. zwischen Polyelektrolyt- und Polyelektrolyt-Gruppen,  $a_{PE,PE}$ , solange variiert, bis für jeweils vorgegebene Feedzusammensetzung die Fehlerquadratsumme aus den Abweichungen von gemessenen und berechneten Konzentrationen aller Komponenten minimal wurde. Der Parameter zur Beschreibung von Wechselwirkungen der Gruppen des ungeladenen Polymers miteinander,  $a_{uP,uP}$ , wurde aus den Ergebnissen der Randsysteme ungeladenes Polymer / Wasser übernommen. Eine Tabelle mit den Wechselwirkungsparametern für alle untersuchten Systeme befindet sich im Anhang E.2.3.1.

In einigen Systemen wurde – zur Verdeutlichung des Verlaufs der berechneten Phasengrenzkurve – zwischen den gemessenen Konoden und dem kritischen Punkt der Flüssig-Flüssig-Mischungslücke der Verlauf einiger Konoden berechnet, um die Abweichungen zwischen berechneter und gemessener Phasengrenzkurve in der Umgebung des kritischen Punktes zu verdeutlichen. In diesem Bereich erkennt man am deutlichsten, ob das Modell das Phasenverhalten angemessen beschreibt.

Das Ergebnis einer Korrelation ist in der Abbildung 4.10 für das System NaPES 10 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C dargestellt. Die durchgezogene Kurve ist die Trübungskurve, die zwischen den (der besseren Übersichtlichkeit halber hier nicht eingezeichneten) Trübungspunkten interpoliert wird. Die Quadrate bezeichnen (im Innern der Zweiphasengebieten) die Feedpunkte bzw. (auf der Trübungskurve) die experimentell bestimmten Zustandspunkte der koexistierenden Phasen, jeweils verbunden durch Konoden. Die Rauten bezeichnen die zu den Feedpunkten gehörigen, berechneten Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen, die mit einer gestrichelten Linie verbunden sind. Der Verlauf der berechneten Phasengrenzkurve in der Nähe des kritischen Punktes erfolgt nach Vorgabe fiktiver Feedpunkte durch Berechnung der Aufspaltung in die koexistierenden Phasen. Diese fiktiven Feedpunkte sowie die Zustandspunkte der koexistierenden Phasen sind nicht abgebildet; nur die Phasengrenzkurve ist eingezeichnet.

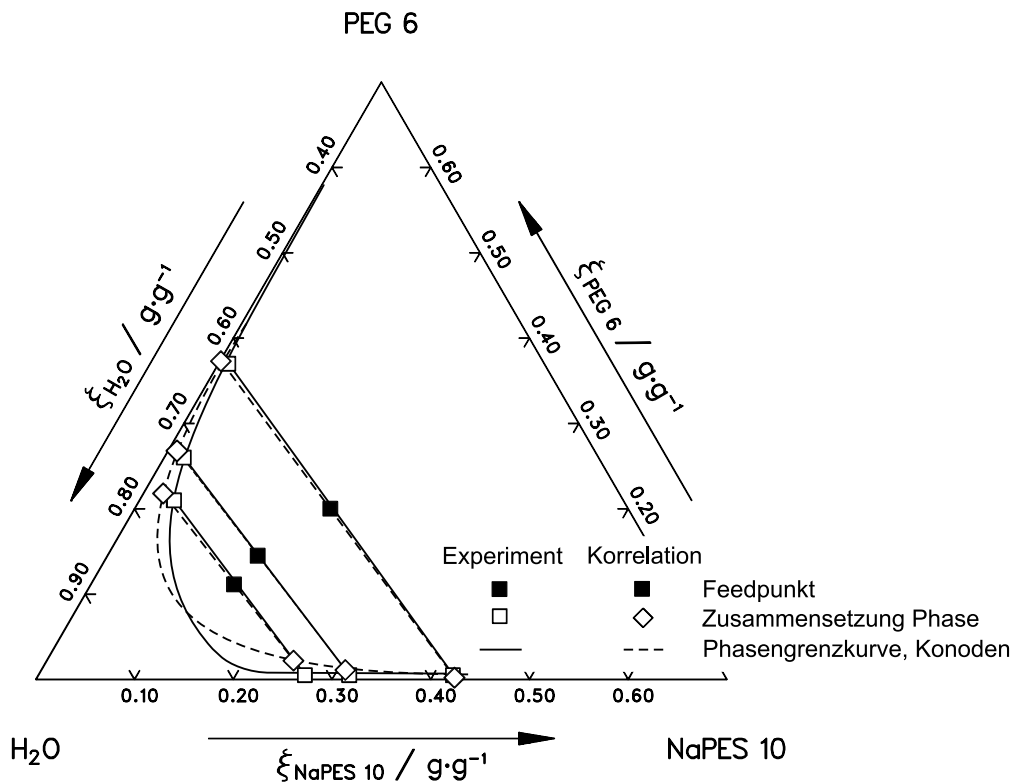
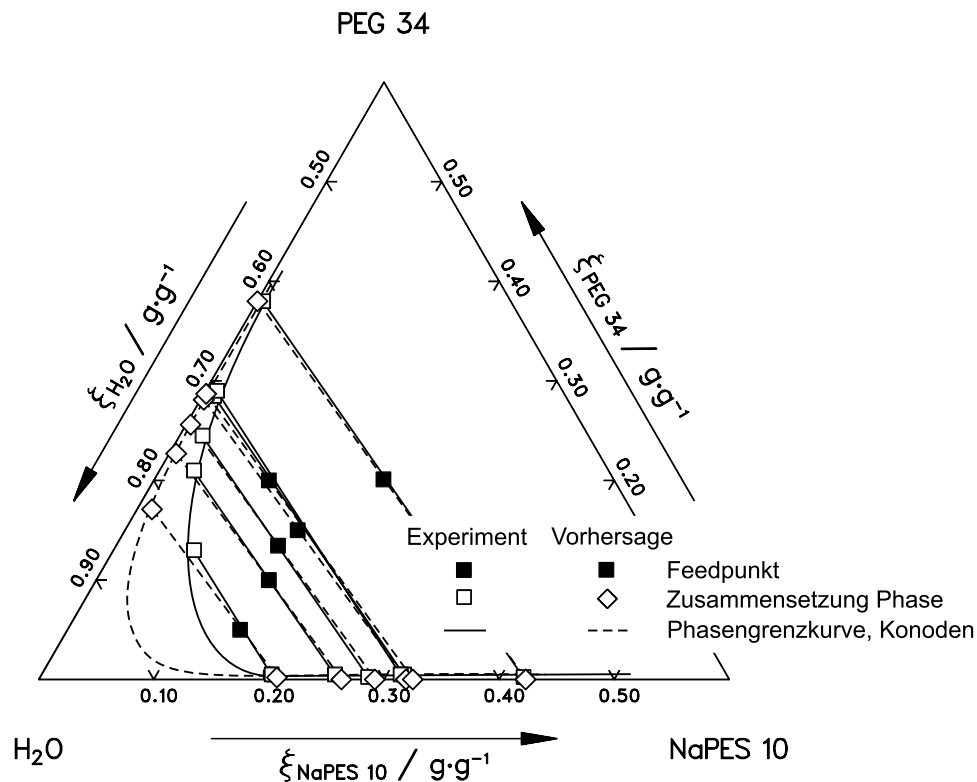


Abbildung 4.10: Korrelation des Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichts im ternären System NaPES 10 / PEG 6 / Wasser mit dem Standard-VERS-Modell

Im Bereich hoher und mittlerer Polymerkonzentrationen ( $\xi_W \leq 0,7 \text{ g g}^{-1}$ ) gelingt die Korrelation mit dem Standard-VERS-Modell im Rahmen der Messgenauigkeit. Für geringere Polymerkonzentrationen wird bei korrekter Wiedergabe der oberen, am ungeladenen Polymer reichen Flanke der Trübungskurve der Anteil des ungeladenen Polymers in der polyelektrolyt-reichen Phase deutlich überschätzt. Wird der Parametersatz auf gute Wiedergabe dieser Flanke hin optimiert, wird die Polyelektrolyt-Konzentration der an ungeladenem Polymer angereicherten Phase deutlich unterschätzt. Die Asymmetrie der Trübungskurvenäste, d. h. das Anschmiegen der Mischungslücke an die NaPES 10 / Wasser-Seite des Dreiecksdiagramms kann vom Standard-VERS-Modell nur unzureichend wiedergegeben werden. Das ist insofern nicht verwunderlich, als diese Asymmetrie vermutlich die Folge der Abspaltung von Gegenionen ist, die im Standard-VERS-Modell nicht berücksichtigt wird.

In der Abbildung 4.11 wurde versucht, den Einfluss der Erhöhung der Molmasse von PEG von ca. 6000 auf ca. 34000 auf das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht mit den gleichen Parametern vorherzusagen. Die Steigung der Konoden, die praktisch molmassenunabhängig ist, wird korrekt wiedergegeben. Die Vergrößerung der Mischungslücke fällt jedoch zu groß aus. Die Tendenz zur Vergrößerung des Zweiphasengebietes wird demnach qualitativ richtig vorhergesagt, die quantitativen Aussagen sind jedoch wenig zuverlässig.



**Abbildung 4.11:** Vorhersage des Einflusses der Molmasse des ungeladenen Polymers auf das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System NaPES 10 / PEG 34 / Wasser mit dem Standard-VERS-Modell

Im System NaPMA 6 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C (vgl. Abbildung 4.12) gelingt weder die Wiedergabe der Konodensteigung noch die Korrelation der Ausdehnung des Zweiphasengebietes. Die berechneten Konoden verlaufen flacher als die gemessenen, und analog zum vorangegangenen Beispiel ist die experimentell bestimmte Konzentration des Polyelektrolyten in der an ungeladenem Polymer angereicherten Phase größer als die berechnete. In der polyelektrolytreichen Phase befindet sich hingegen weniger ungeladenes Polymer als durch die Korrelation wiedergegeben. Die berechnete Mischungslücke ist größer als die gemessene. Auch die Asymmetrie des Zweiphasengebietes wird vom Modell nicht wiedergegeben. Es fällt auf, dass die berechneten Konoden (sowohl in diesem als auch in den beiden zuvor betrachteten Systemen) fast parallel zu der das Binärsystem Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer darstellenden Seite des Dreiecksdiagramms verlaufen, was darauf hindeutet, dass das Standard-VERS-Modell bei annähernd gleich großer Molmasse der phasenbildenden Polymere stets ähnliche Polymerkonzentrationen in beiden Phasen liefert.

Aufgrund der eingeschränkten Eignung des Standard-VERS-Modells zur Beschreibung der hier untersuchten Phasengleichgewichte, insbesondere was die in den Systemen Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser häufig auftretende Asymmetrie der Phasengrenzkurve betrifft, wurde nicht versucht, das Phasenverhalten weiterer Systeme mit dem Standard-VERS-Modell zu korrelieren bzw. vorherzusagen.

Eine Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Zusammensetzungen koexistierender Phasen für die beschriebenen Systeme befindet sich im Anhang E.1.1.

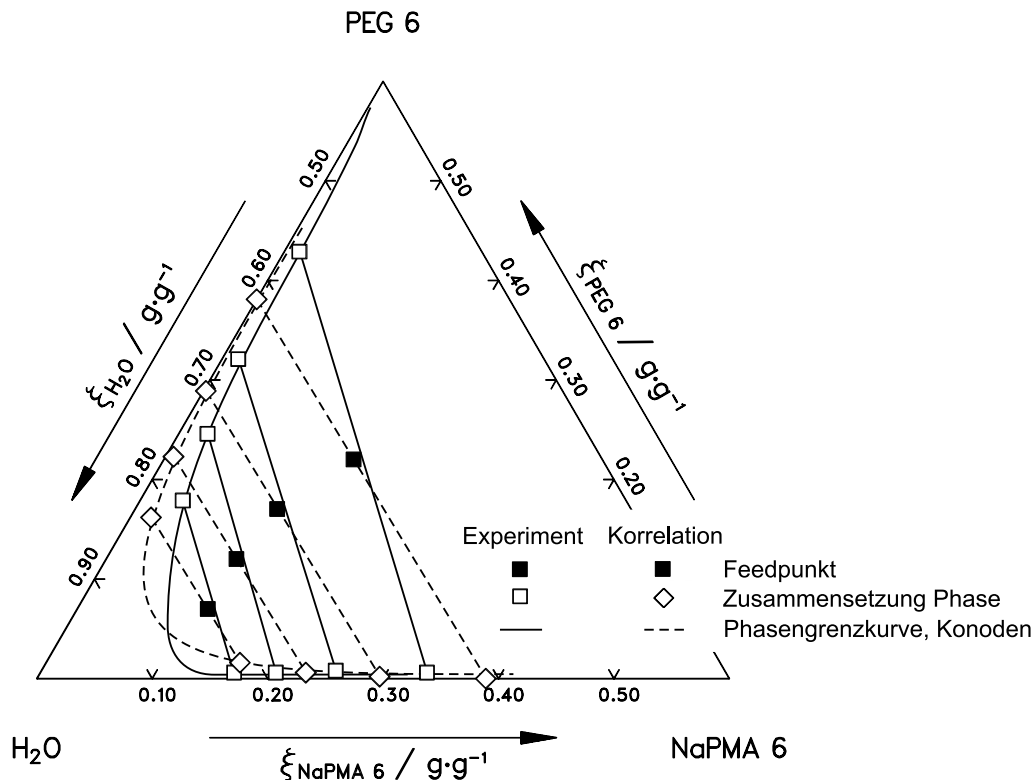


Abbildung 4.12: Korrelation des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts im System NaPMA 6 / PEG 6 / Wasser mit dem Standard-VERS-Modell

## 4.7 Korrelation mit dem VERS-PE-Modell

### 4.7.1 Überblick

Aus Zeitgründen konnte nur in vier der insgesamt sechs experimentell untersuchten Systemgruppen (NaPA, NaPMA und NaPES jeweils kombiniert mit PEG (und / oder PEO) und PVP) das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht korreliert werden. Die Ergebnisse dieser Korrelationen bzw. Vorhersagen findet man in den folgenden Abschnitten. Eine Gegenüberstellung von experimentellen und berechneten Werten zur Zusammensetzung der koexistierenden Phasen befindet sich im Anhang E.1.2, die zugehörigen Dreiecksdiagramme sind im Anhang E.2.2 zusammengestellt.

### 4.7.2 System NaPA / (PEG bzw. PEO) / Wasser

Mit dem VERS-PE-Modell und den im Kapitel 4.3.2 getroffenen Vereinfachungen wurde das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System NaPA 5 / PEG 6 / Wasser (vgl. Abbildung 4.13) korreliert. Die Quadrate im Inneren der Mischungslücke bezeichnen die Feedpunkte, die

Quadrate auf der mit einer durchgezogenen Linie dargestellten Trübungskurve stellen die gemessenen, die Rauten die berechneten Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen dar. Koexistierende Phasen sind mit einer durchgezogenen Linie (für experimentell ermittelte Konoden) bzw. einer unterbrochenen Linie (für berechnete Konoden) verbunden. Zusätzlich wurde die mit dem VERS-PE-Modell berechnete Phasengrenzkurve als gestrichelte Kurve eingetragen.

Sowohl Form als auch Ausdehnung der Mischungslücke werden vom Modell gut wiedergegeben. Die Abweichung zwischen berechneter und gemessener Polymerkonzentration – bei einer Wahl der für die Konodensteigung verantwortlichen Parameter  $a_{\text{NaA,NaA}}$  und  $a_{\text{EG,EG}}$  im Rahmen der in den binären Randsystemen (s. Kapitel 4.5) bestimmten Grenzen – liegt mit bis zu 2 Massen-% jedoch etwas oberhalb der Messgenauigkeit. Die Konzentration des Polyelektrolyten in der Nähe des Fest-Flüssig-Zweiphasengebiets (erkennbar am „Knick“ im oberen Ast der Trübungskurve) wird ebenso unterschätzt wie die Konzentration des ungeladenen Polymers in der polyelektrolytreichen Phase. Das Fest-Flüssig-Gleichgewicht wurde in der vorliegenden Arbeit nicht berechnet. Der zur Beschreibung aller Systeme NaPA / (PEG bzw. PEO) / Wasser verwendete Parametersatz ist im Anhang E.2.3.2 angegeben.

Die Vorhersage des Einflusses der Molmasse von PEG bzw. PEO auf das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht gelingt qualitativ, die Abweichung zwischen gemessener und berechneter Ausdehnung der Mischungslücke liegt zwar innerhalb der Messgenauigkeit, nahe des kritischen Punktes werden die Abweichungen zwischen berechneter und gemessener Zusammensetzung der Phasen für die an ungeladenem Polymer angereicherte Phase jedoch mit zunehmender Molmasse größer (vgl. Abbildung 4.14 und Anhang E.2.2). Die Konodensteigung wird auch bei einer Erhöhung der Molmasse unverändert gut wiedergegeben.

Bei der Bewertung des in der Abbildung 4.14 gezeigten Vergleichs ist zu beachten, dass zur Bestimmung der Lage der gemessenen Zustandspunkte der polyelektrolytarmen Phase die Trübungskurve extrapoliert werden musste, da die hohe Viskosität dieser Lösungen die Messung von Trübungspunkten verhindert.

Die (geringfügige) Änderung der Ausdehnung der Mischungslücke bei einer Erhöhung der Molmasse von NaPA von 5000 auf 15000 wird vom Modell im System NaPA 15 / PEG 6 quantitativ richtig vorhergesagt (vgl. Abbildung 4.15), lediglich auf dem oberen Ast der Trübungskurve gelingt die Vorhersage bei hohen Konzentrationen und Abweichungen des Wassergehalts von ca. 2 Massen-% nicht im Rahmen der Messgenauigkeit.

Den Einfluss einer gleichzeitigen Erhöhung der Molmasse von NaPA und PEG (vgl. Abbildung 4.16 und Anhang E.2.2) kann das Modell mit derselben Genauigkeit vorhersagen. Auch in diesem System wurde die Trübungskurve extrapoliert.



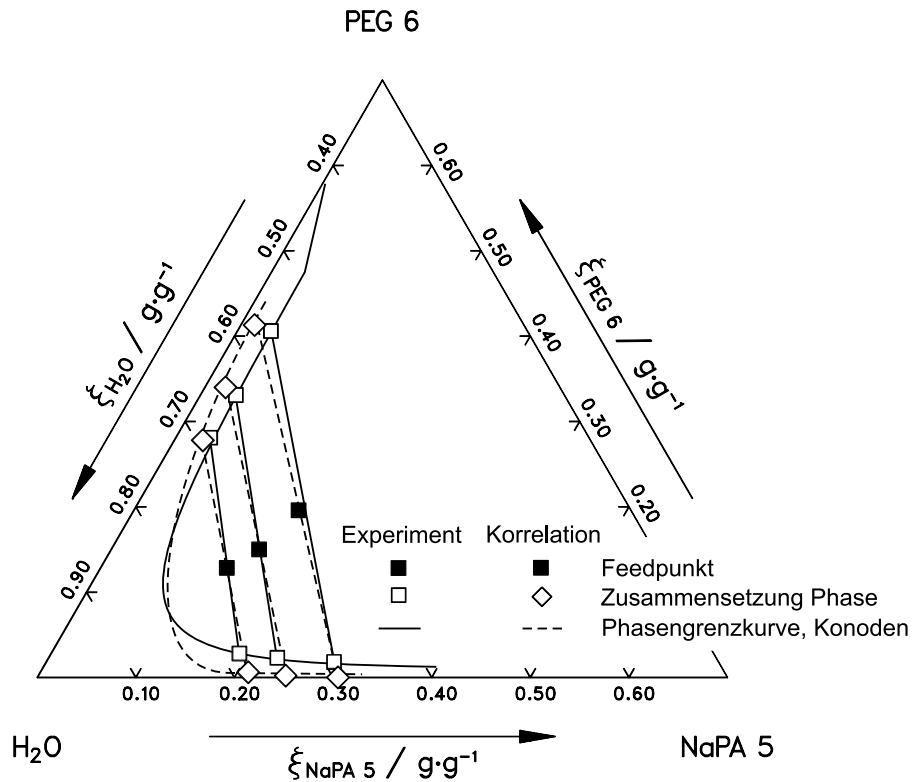


Abbildung 4.13: Korrelation des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts im System NaPA 5 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C mit dem VERS-PE-Modell

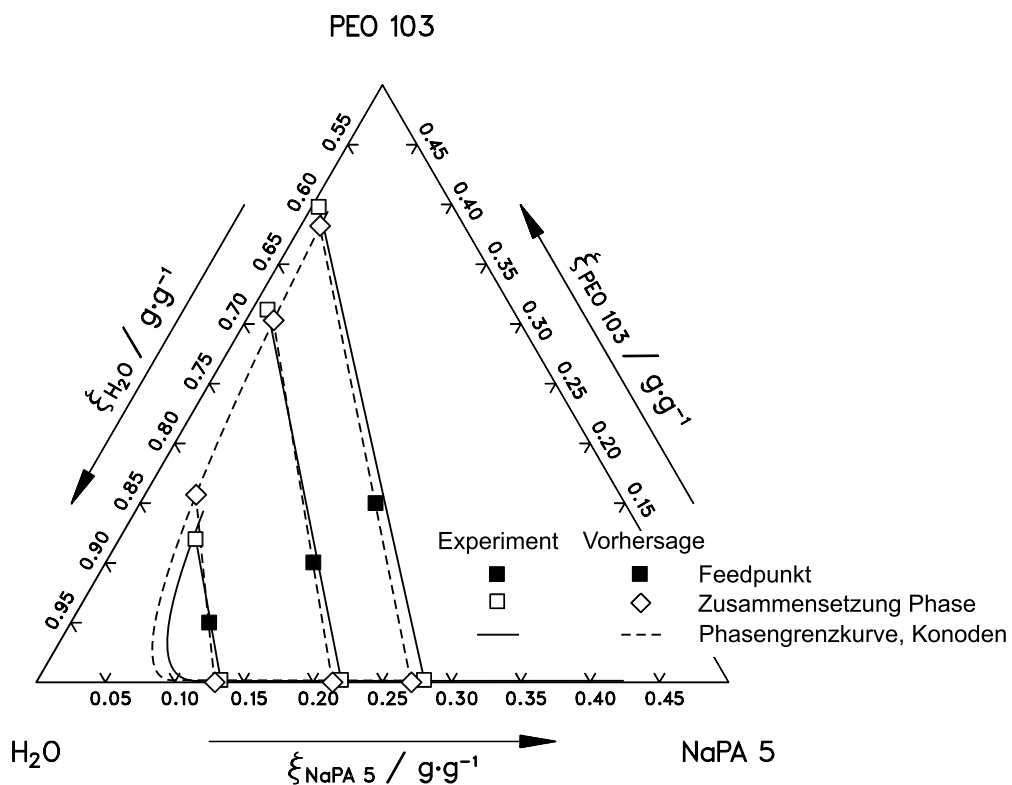
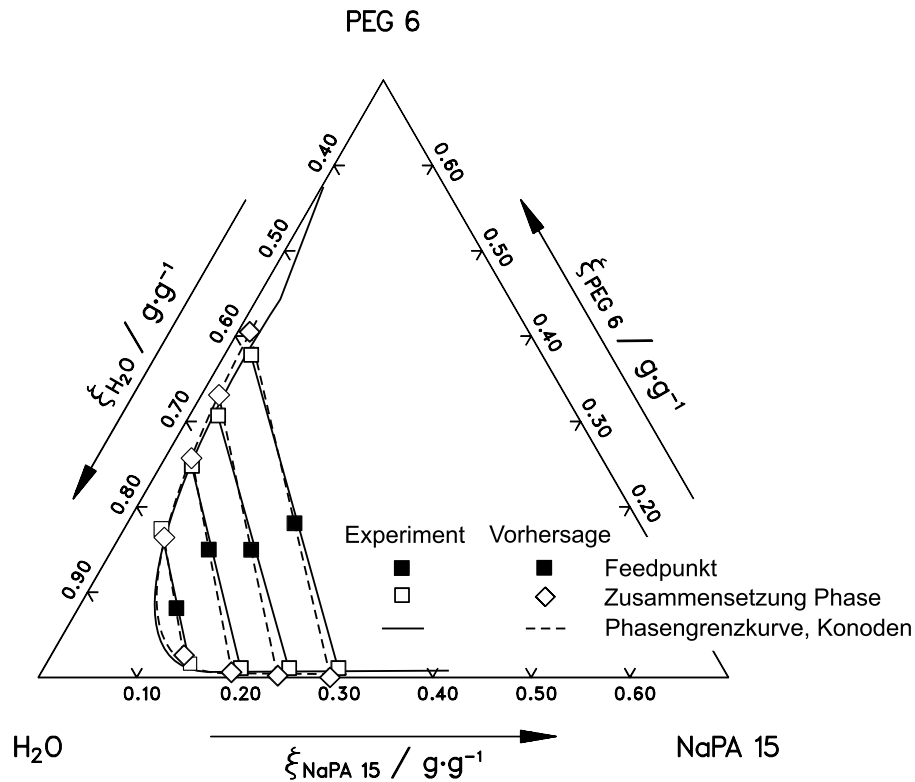
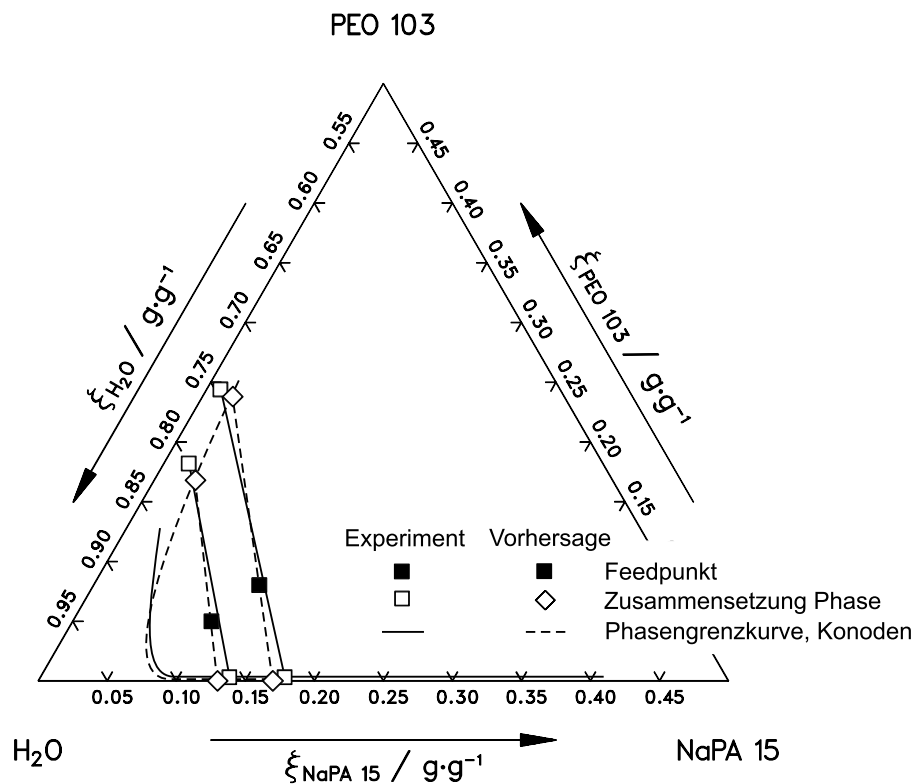


Abbildung 4.14: Vorhersage des Einflusses der Molmasse des ungeladenen Polymers auf das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System NaPA 5 / PEO 103 / Wasser bei 25 °C mit dem VERS-PE-Modell



**Abbildung 4.15:** Vorhersage des Einflusses der Molmasse des ungeladenen Polymers auf das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System NaPA 15 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C mit dem VERS-PE-Modell



**Abbildung 4.16:** Vorhersage des Einflusses der Molmasse des ungeladenen Polymers auf das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System NaPA 15 / PEO 103 / Wasser bei 25 °C mit dem VERS-PE-Modell

### 4.7.3 System NaPMA / PEG / Wasser

Im System NaPMA 6 / PEG 6 / Wasser gelingt – wie die Abbildung 4.17 zeigt – die Korrelation des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts im Rahmen der Messgenauigkeit. Der dazu verwendete Parametersatz ist im Anhang E.2.3.2 angegeben.

Die Vorhersage des (geringen) Einflusses der Molmasse gelingt quantitativ in den Systemen NaPMA 6 / PEG 34 / Wasser und NaPMA 15 / PEG 6 / Wasser (vgl. Abbildungen 4.18 und 4.19). Für das System NaPMA 15 / PEG 34 / Wasser wird zwar die Konodensteigung richtig vorhergesagt, die Ausdehnung der Mischungslücke auf der polyelektrolytarmen Flanke wird jedoch deutlich überschätzt.

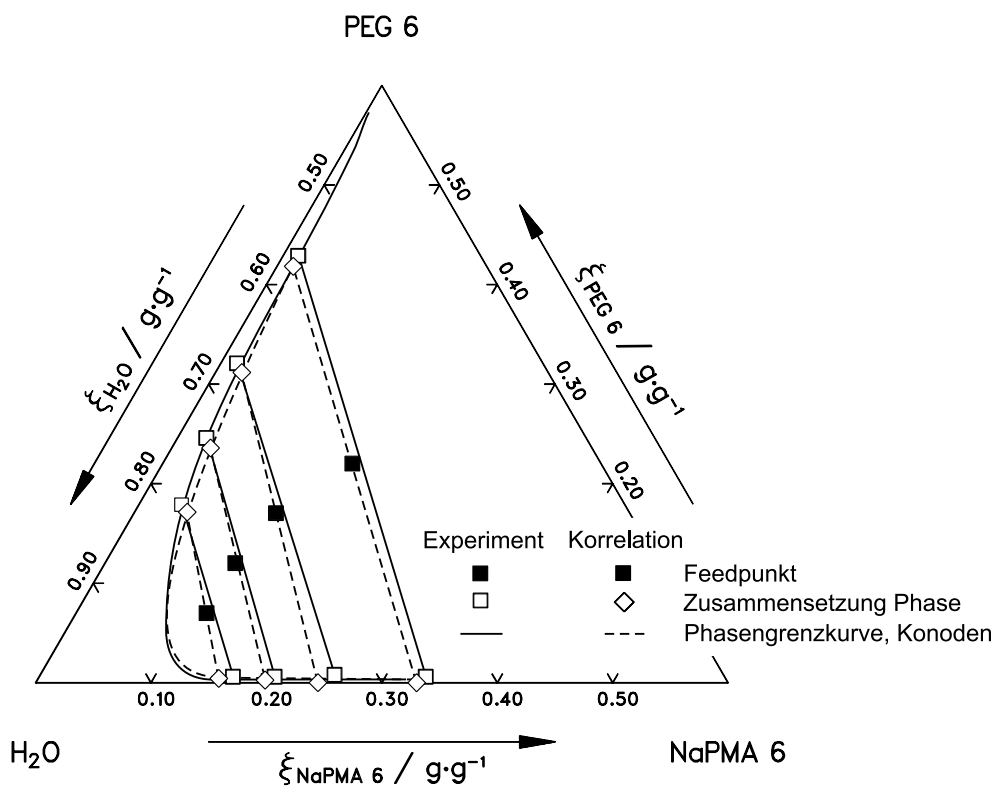


Abbildung 4.17: Korrelation des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts im System NaPMA 6 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C mit dem VERS-PE-Modell

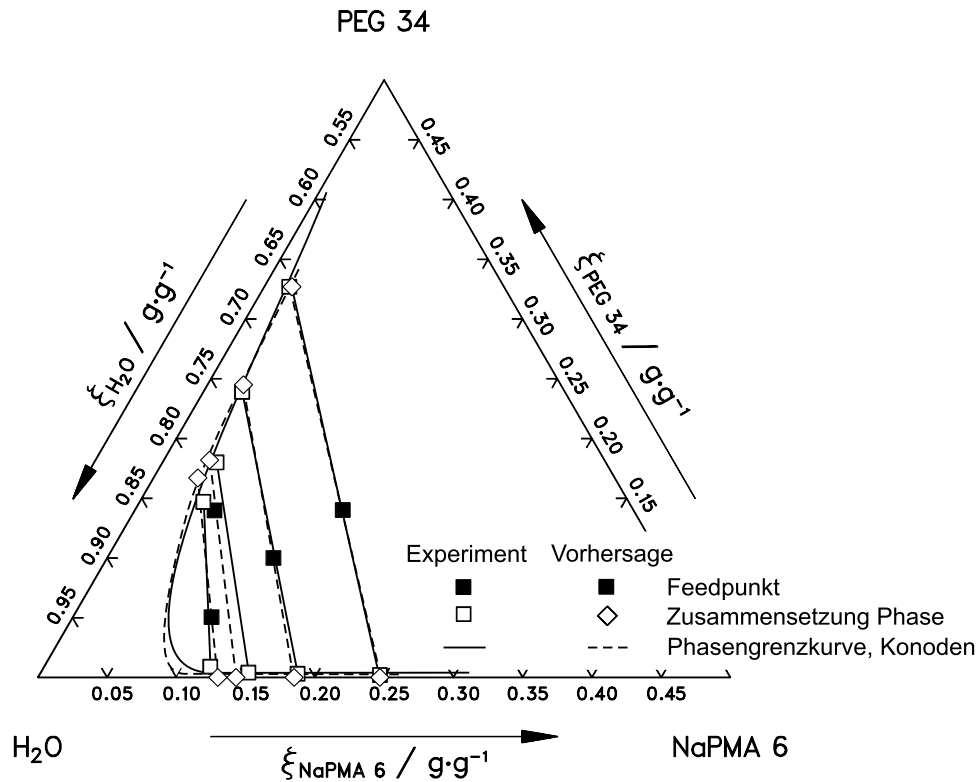


Abbildung 4.18: Vorhersage des Einflusses der Molmasse des ungeladenen Polymers auf das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System NaPMA 6 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C mit dem VERS-PE-Modell

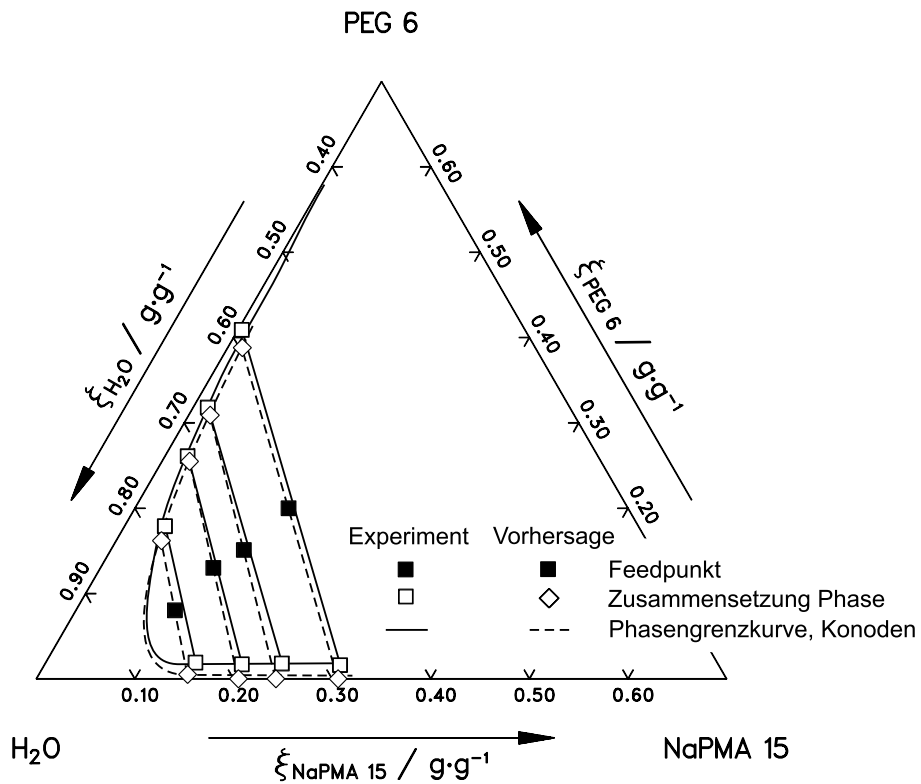


Abbildung 4.19: Vorhersage des Einflusses der Molmasse des ungeladenen Polymers auf das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System NaPMA 15 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C mit dem VERS-PE-Modell

#### 4.7.4 System NaPMA / PVP / Wasser

Wie in den vorangegangenen Systemen wurde zunächst das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht des Systems mit den niedrigsten Molmassen beider Polymerer, d. h. NaPMA 6 / PVP 4 / Wasser, korreliert. Auch in diesem System gelingt es, die Steigung der Konoden im Rahmen der Messgenauigkeit wiederzugeben, die Form der Trübungskurve lässt sich mit dem VERS-PE-Modell jedoch nicht so gut wie in den vorangegangenen Systemen wiedergeben. Bei guter Beschreibung des unteren, polyelektrolytreichen Astes der Phasengrenzkurve wird die Ausdehnung der Mischungslücke am oberen Ast überschätzt. Will man diesen im Rahmen der Messgenauigkeit korrelieren, zieht sich die Mischungslücke am polyelektrolytreichen Ast zu stark zusammen. Die in der Abbildung 4.20 dargestellte Korrelation (Parametersatz s. Anhang E.2.3.2) stellt einen Kompromiss zwischen beiden Szenarien dar. Offensichtlich kann das Modell die besonders stark ausgeprägte Asymmetrie dieser Mischungslücke nur näherungsweise beschreiben.

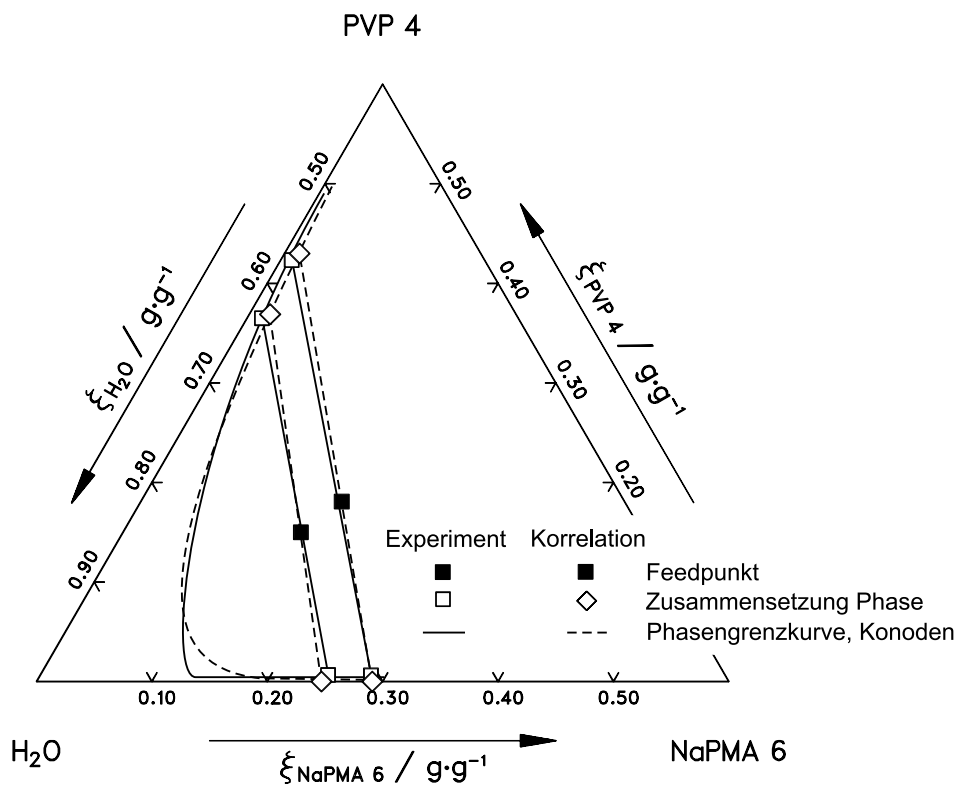
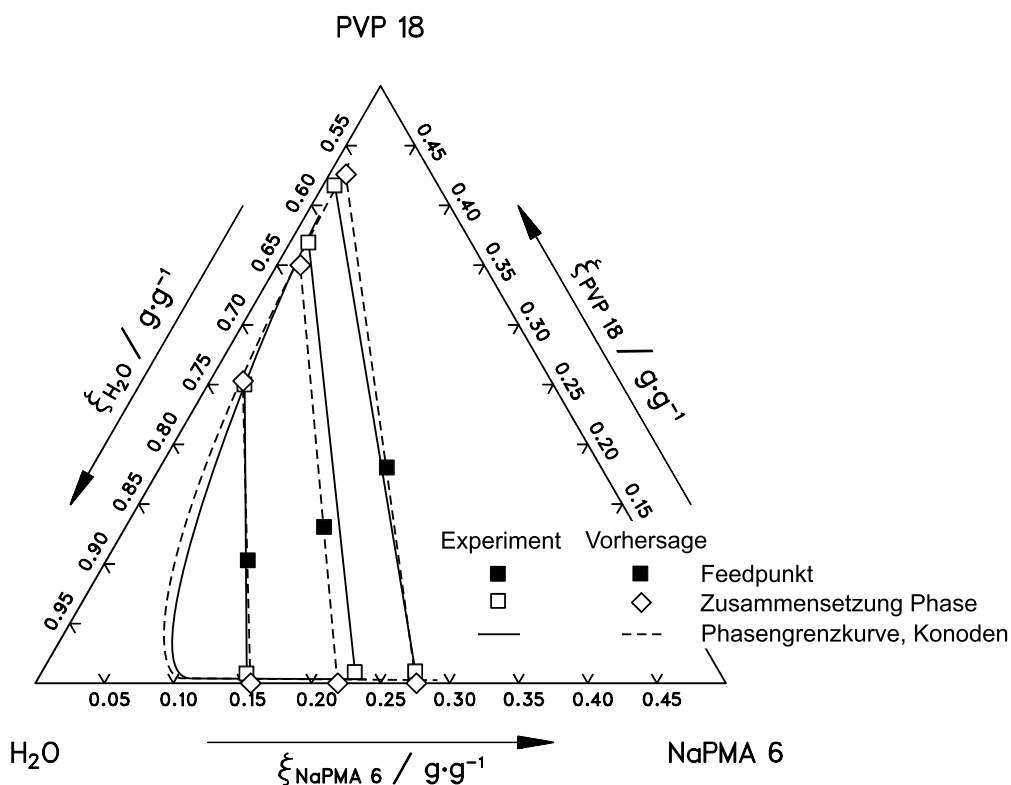


Abbildung 4.20: Korrelation des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts im System NaPMA 6 / PVP 4 / Wasser bei 25 °C mit dem VERS-PE-Modell

Die selben Probleme treten auch bei der Vorhersage des Einflusses der Molmasse auf. Während bei den Berechnungen für Systeme mit PVP 18 der untere Ast der Phasengrenzkurve (auf Kosten einer guten Wiedergabe des oberen Astes) im Rahmen der Messgenauigkeit mit den Messwerten übereinstimmt (vgl. Abbildungen 4.21 und 4.23), erhält man für das System NaPMA 15 / PVP 4 / Wasser – ebenso wie im System NaPMA 6 / PVP 4 / Wasser – einen Kompromiss zwischen korrekter Wiedergabe der oberen oder der unteren Flanke der Phasengrenzkurve (vgl. Abbildung 4.22).

In aller Regel erreicht man – abgesehen vom Bereich in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes – auch in diesen Systemen eine Übereinstimmung zwischen Korrelation bzw. Vorhersage und Experiment im Rahmen der experimentellen Genauigkeit.



**Abbildung 4.21:** Vorhersage des Einflusses der Molmasse des ungeladenen Polymers auf das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System NaPMA 6 / PVP 18 / Wasser bei 25 °C mit dem VERS-PE-Modell

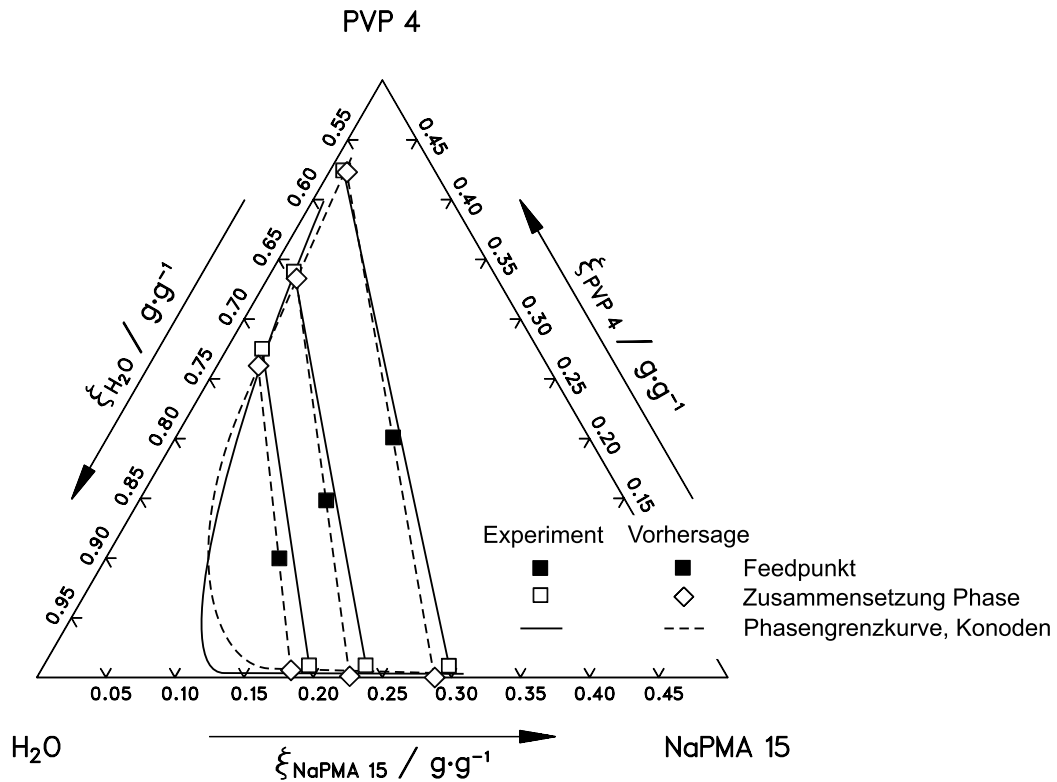


Abbildung 4.22: Vorhersage des Einflusses der Molmasse des ungeladenen Polymers auf das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System NaPMA 15 / PVP 4 / Wasser bei 25 °C mit dem VERS-PE-Modell

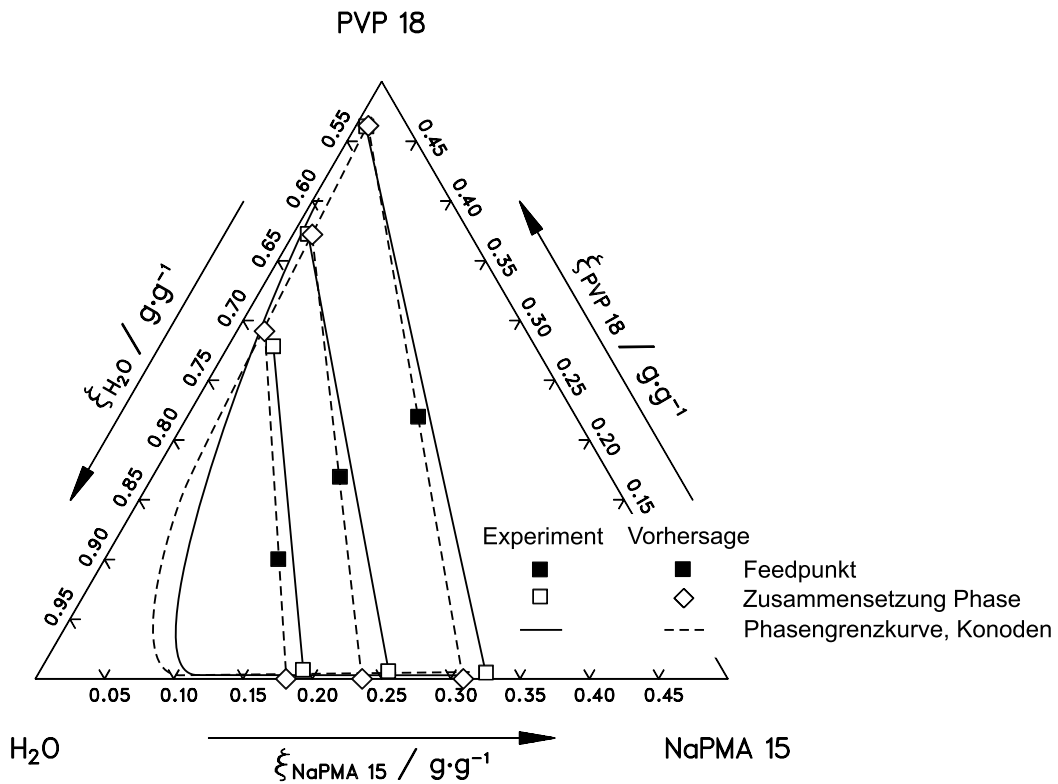


Abbildung 4.23: Vorhersage des Einflusses der Molmasse des ungeladenen Polymers auf das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System NaPMA 15 / PVP 18 / Wasser bei 25 °C mit dem VERS-PE-Modell

### 4.7.5 System NaPES / (PEG bzw. PEO) / Wasser

Auch im System NaPES 10 / PEG 6 / Wasser gelingt die Korrelation des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts. In der Nähe des kritischen Punktes konvergiert der Algorithmus allerdings nicht mehr zufriedenstellend, so dass der Verlauf der Phasengrenzkurve in diesem Bereich unsicher ist und deshalb nicht eingetragen wurde (vgl. Abbildung 4.24). Dies ist insofern nicht ungewöhnlich, als die Parameter  $a_{PE,PE}$  und  $K$  im Randsystem NaPES 10 / Wasser nicht zufriedenstellend angepasst werden können. Der Versuch, alle drei Parameter ( $a_{uP,uP}$ ,  $a_{PE,PE}$  und  $K$ ) an das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht anzupassen, wurde nicht unternommen.

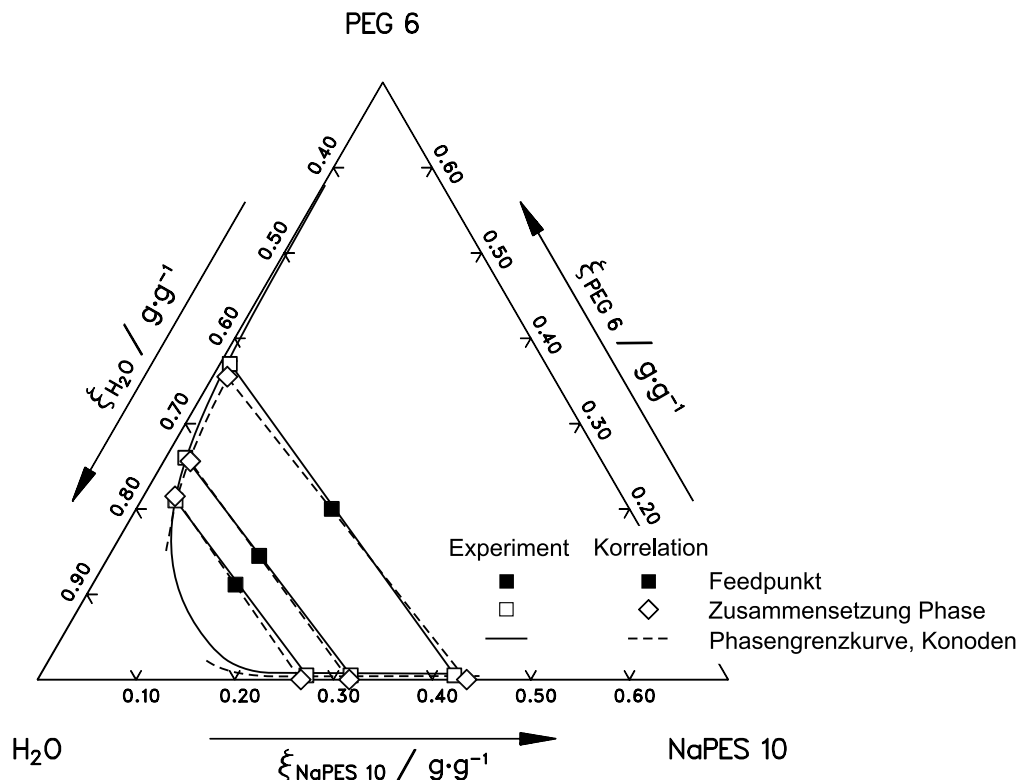


Abbildung 4.24: Korrelation des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts im System NaPES 10 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C mit dem VERS-PE-Modell

Die Vorhersage des Einflusses der Molmasse von PEG auf das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht gelingt für hohe Polymerkonzentrationen. In der Nähe des kritischen Punktes treten wieder Konvergenzprobleme auf (vgl. Abbildung 4.25). Die der Korrelation bzw. Vorhersage des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts zugrundeliegenden Parameter sind im Anhang E.2.3.2 zusammengestellt.

Die experimentellen Ergebnisse für das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht in Systemen mit NaPES 2 sind aufgrund des wahrscheinlich enthaltenen Natriumsalzes (s. Kapitel 3.6.2), das einen (in der Modellierung nicht berücksichtigten) Einfluss auf das Phasenverhalten hat [42], nicht direkt mit denen mit (salzfreiem) NaPES 10 vergleichbar.



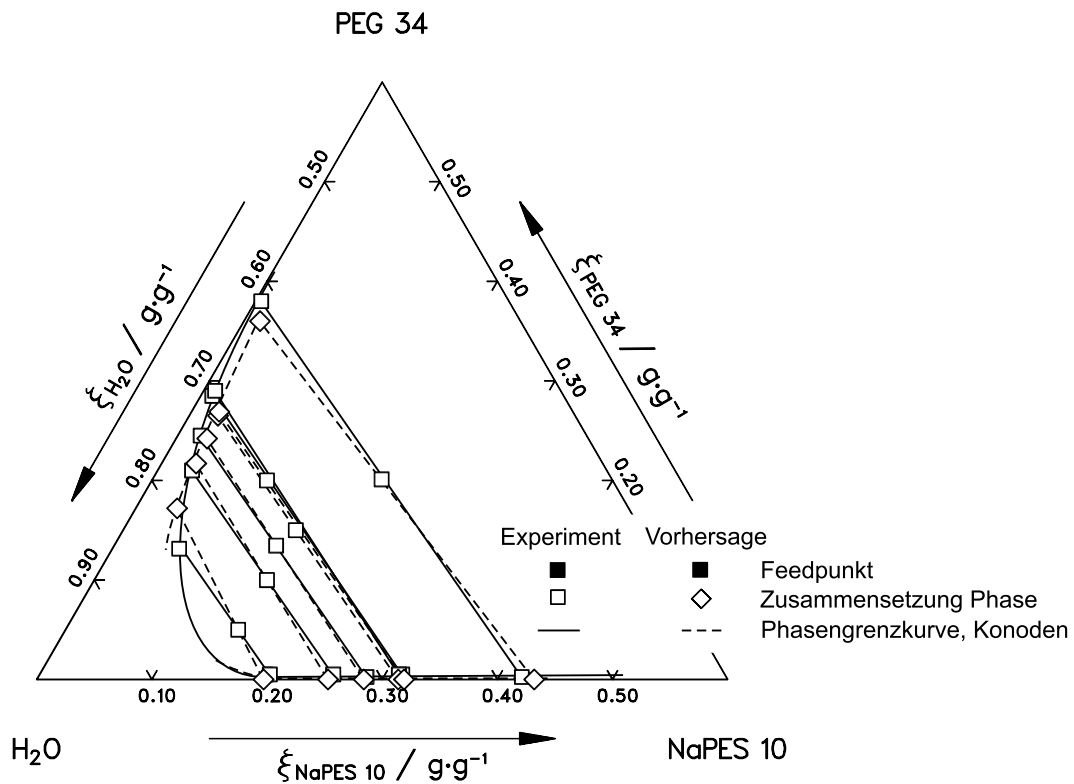


Abbildung 4.25: Vorhersage des Einflusses der Molmasse des ungeladenen Polymers auf das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System NaPES 10 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C mit dem VERS-PE-Modell

## 5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte ternärer Systeme Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser experimentell bei 25 °C und 50 °C bestimmt und modelliert. Bei den experimentellen Untersuchungen wurden die Trübungskurven zwischen ein- und zweiphasigen Zuständen und – für ausgewählte Systeme und Konoden – die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen bestimmt. Zu diesem Zweck wurde eine einfache Methode entwickelt, die lediglich die Kenntnis der Trübungskurve (als Näherung für die Phasengrenzkurve) und des Wassergehalts (bestimmt durch Gefriertrocknung) erfordert. Zur Kontrolle wurde für ausgewählte Konoden auch stichprobenartig die Konzentration einer weiteren Komponente gemessen. Konsistenztests (Massenbilanzen) zeigen, dass dieses Vorgehen zuverlässige Ergebnisse liefert.

Es wurden die Polyelektrolyte Poly(natriumacrylat) (zwei Chargen mit unterschiedlicher Molmasse), Poly(ammoniumacrylat) (drei Molmassen), Poly(natriummethacrylat) (zwei Molmassen), Poly(natriumethansulfonat) (zwei Molmassen), Poly(natriumstyrolsulfonat) (eine Molmasse), Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (zwei Molmassen) in Kombination mit den ungeladenen Polymeren Poly(ethylenglykol) (bzw. Poly(ethylenoxid), je zwei Chargen mit zwei unterschiedlichen Molmassen) und Poly(vinylpyrrolidon) (zwei Molmassen) verwendet. Insgesamt wurde für fast 90 Systeme der Verlauf der Trübungskurve und für über 60 Systeme die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen bestimmt.

In fast allen Fällen findet man ein Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht mit einer wässrigen, an ungeladenem Polymer angereicherten Phase, die nur wenig Polyelektrolyt enthält, und einer wässrigen, polyelektrolytreichen Phase, in der praktisch kein ungeladenes Polymer gelöst ist. Die Phasentrennung tritt bereits ab einem Gesamtpolymergehalt von etwa 10 bis 15 Massen-% auf, d. h. die Polymere sind stark inkompatibel.

Die Molmasse der Polymere hat keinen großen Einfluss auf das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht, in der Regel verschiebt sich bei praktisch gleicher Steigung der Konoden im Zweiphasengebiet bei Erhöhung der Molmasse die Mischungslücke geringfügig in die Wasserecke des Dreiecksdiagramms. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt ebenfalls eine geringfügige Verschiebung der Trübungskurve in die gleiche Richtung. Die Steigung der Konoden wird dabei jedoch deutlich verändert.

Damit wurde eine zuverlässige Datenbasis geschaffen, auf deren Grundlage das Phasenverhalten in ternären Systemen Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser modelliert werden kann.

Die experimentellen Daten wurden mit einem neuen Modell korreliert. Bei diesem Modell handelt es sich um eine Modifikation des VERS-Modells von Großmann [44, 67] – ein  $G^E$ -Modell auf Gruppenbeitragsbasis, das in der Struktur der Virialgleichung von Pitzer [68] zur Beschreibung von Elektrolytlösungen nachempfunden ist – bei dem die unvollständige Dissoziation des Polyelektrolyten über ein Dissoziationsgleichgewicht berücksichtigt wird.

Die Dissoziation wird auf Monomerbasis betrachtet. Einflüsse der Konfiguration des Polyelektrolyten auf das Phasenverhalten werden vernachlässigt. Unter Berücksichtigung mehrerer Annahmen wurde die Anzahl der an die Messwerte anzupassenden Parameter auf drei binäre Wechselwirkungsparameter und die Gleichgewichtskonstante der Dissoziationsreaktion reduziert. Ein Wechselwirkungsparameter bzw. ein Wechselwirkungsparameter und die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation werden an die Ergebnisse isopiesterischer Messungen in den binären Randsystemen ungeladenes Polymer / Wasser bzw. Polyelektrolyt / Wasser angepasst, der Parameter für Wechselwirkungen zwischen den Gruppen des Polyelektrolyten und des ungeladenen Polymers wurde an die experimentellen Ergebnisse des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts angepasst.

Mit diesem Modell kann das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht bei 25 °C in der Regel im Rahmen der experimentellen Genauigkeit korreliert werden, in einigen Systemen gelingt auch die quantitative Vorhersage des (geringen) Einflusses der Molmasse auf das Phasenverhalten. Mangels isopiesterischer Daten in den binären Randsystemen bei 50 °C konnte keine Korrelation für diese Temperatur vorgenommen werden.

Eine technische Anwendung der Ergebnisse z. B. für die Aufkonzentrierung von Polyelektrolyten ist in den untersuchten Systemen allenfalls in einer flüssigen Phase zu bewerkstelligen. Allerdings war die Anreicherung relativ gering. Abhilfe könnte die weitere Verringerung der Temperatur bringen, wobei jedoch die stark zunehmende Viskosität der Polymerlösung zu beachten ist. Eine weitere Alternative bietet die Zugabe niedermolekularer Salze, die einen starken Einfluss auf die Ausdehnung der Flüssig-Flüssig-Mischungslücke besitzen. Diese Untersuchungen bleiben weiterführenden Arbeiten vorbehalten.

# Anhang

## A Verwendete Geräte und Chemikalien

### A.1 Geräte

Zur Durchführung der Experimente wurden die folgenden Geräte verwendet:

- Thermostatisierbare Doppelmantelbehälter aus PMMA bzw. Kupfer (Eigenbau, Prinzipskizze s. Abbildung A.1)
- Thermostatisierbare Wanne aus PMMA (Eigenbau, Prinzipskizze s. Abbildung A.2)
- Tischzentrifuge (Fa. Hettich, Tuttlingen, Typ Rotina 48 R) mit freischwingendem Rotor (Typ 4393) und verschließbaren Zentrifugenbechern (Typ 5121)
- Analysewaage (Fa. Mettler, Giessen, Typ AG 204)
- Kryostate (Fa. Julabo, Seelbach, Typ MP F25 und HC F 10)
- Widerstandsthermometer PT 100 (Fa. Testo, Lenzkirch, Typ testo 7000)
- Gefriertrockner (Fa. Amsco/Finn-Aqua, Hürth, Typ Lyovac GT2)
- Atomemissionsspektrometer (Fa. Varian, Darmstadt, Typ SpektrAA 100 mit Vernebelungs-Brenner-Einheit MK IV Burner und SpektrAA-Auswertesoftware, Version 2.10)

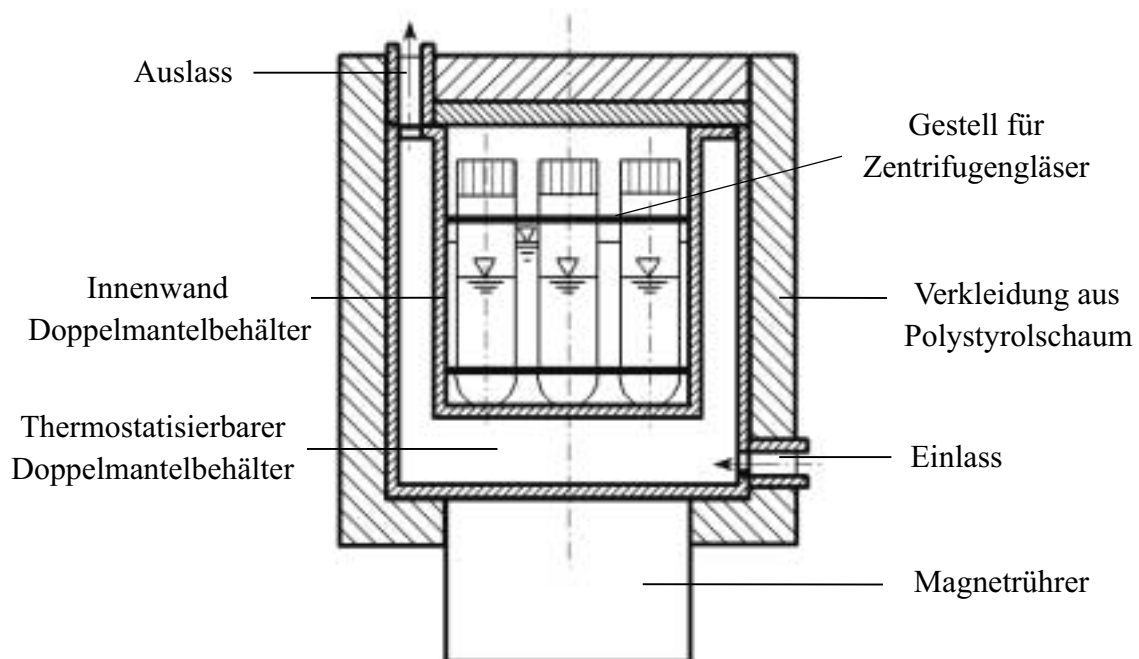


Abbildung A.1: Doppelmantelbehälter zum Thermostatisieren der Probengläser

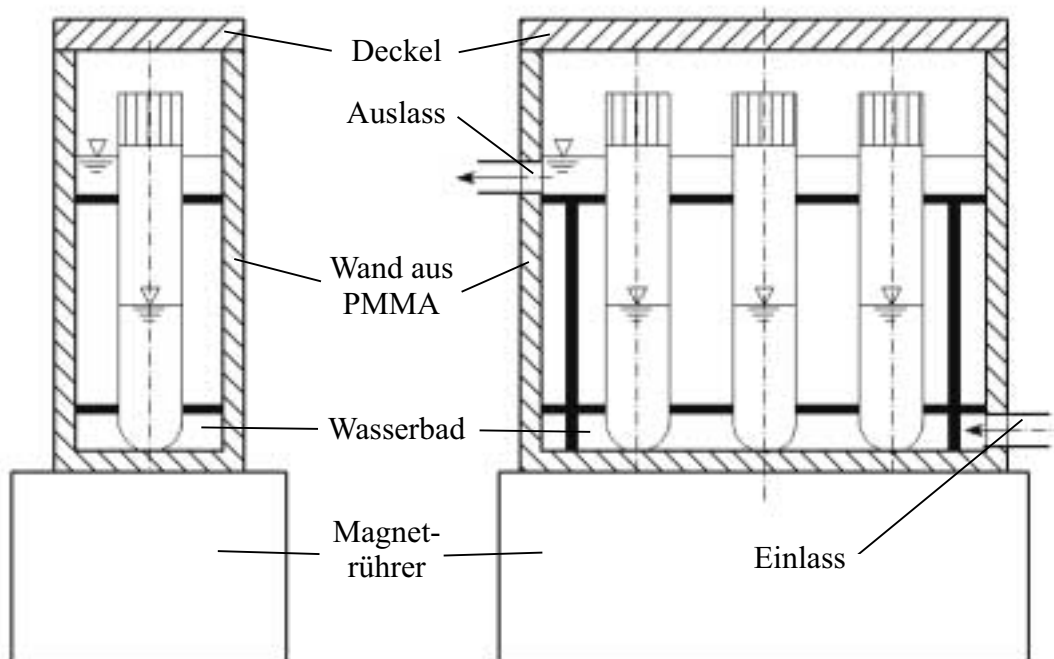


Abbildung A.2: Wanne zum Thermostatisieren der Proben

## A.2 Polymere

Alle in der vorliegenden Arbeit verwendeten Polyelektrolyte sind in der Tabelle A.1, die verwendeten ungeladenen Polymere in der Tabelle A.2 zusammengefasst.

Tabelle A.1: Verwendete Polyelektrolyte

Polymer	Hersteller	Bezeichnung	Lieferform <sup>1)</sup>	Chargen-Nr.
NaPA 5	Roehm	Rohagit SL137	40% in Wasser	LJ 13124/30
NaPA 15	BASF	Sokalan SA 40	Feststoff	68-E5512
NH <sub>4</sub> PA 5	Roehm	Rohagit SL135	40% in Wasser	12-601-2022
NH <sub>4</sub> PA 10	Roehm	Rohagit SL 159	40% in Wasser	LJ 13175/39
NH <sub>4</sub> PA 20	Roehm	Rohagit SL 252	20% in Wasser	10-508-T21-603
NaPMA 6	Aldrich		30% in Wasser	07604 PG
NaPMA 15	Polysciences		30,3% in Wasser	414267
NaPSS 70	Aldrich		Feststoff	79022
NaPES 2	Polysciences		25% in Wasser	420677, 462618
NaPES 10	Hoechst	Natriumapolat PIPU 005	Feststoff	W900
PDADMACl lo MW	Aldrich		20% in Wasser	07228 DF
PDADMACl hi MW	Aldrich		20% in Wasser	07428-085

Tabelle 3.2: Verwendete ungeladene Polymere

Polymer	Hersteller	Bezeichnung	Lieferform	Chargen-Nr.
PEG 6	Hoechst	Polyglykol 6000S	Feststoff	E06373616
PEG 34	Hoechst	Polyglykol 35000S	Feststoff	E06373013
PEO 53	PSS		Feststoff	peo 30056
PEO 103	PSS		Feststoff	peo 13056
PVP 4	BASF	Kollidon 17 PF	Feststoff	93-0024
PVP 18	Aldrich	K30	Feststoff	66512-095, 3042-017

## B Experimentelle Ergebnisse

### B.1 Tabellen mit Messwerten

In den folgenden Tabellen sind sämtliche im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten Messwerte eingetragen. Indirekt, d. h. aus der Trübungskurve und dem Wassergehalt der untersuchten Phase bestimmte Konzentrationen der Polymere sind kursiv dargestellt.

#### B.1.1 Versuchstemperatur 25 °C

Tabelle B.1: Messwerte im System NaPA 5 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

NaPA 5 / PEG 6 / H <sub>2</sub> O		298,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{NP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,592	0,394	0,014
		0,685	0,293	0,022
		0,780	0,195	0,025
		0,827	0,092	0,081
		0,817	0,146	0,037
		0,503	0,037	0,460
		0,597	0,030	0,373
		0,692	0,032	0,276
		0,770	0,057	0,173
		0,829	0,096	0,075
		0,453	0,017	0,530
		0,810	0,064	0,126
		0,422	0	0,578
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,743	0,128	0,129
	Oberphase	0,684	<i>0,035</i>	<i>0,281</i>
		0,684	0,030	0,286
	Unterphase	0,781	<i>0,191</i>	<i>0,028</i>
	Feedpunkt	0,700	0,150	0,150
	Oberphase	0,633	<i>0,036</i>	<i>0,331</i>
	Unterphase	0,745	<i>0,232</i>	<i>0,023</i>
	Feedpunkt	0,637	0,167	0,196
	Oberphase	0,560	<i>0,034</i>	<i>0,406</i>
Unterphase	0,690	<i>0,292</i>	<i>0,018</i>	



Tabelle B.2: Messwerte im System NaPA 5 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C

NaPA 5 / PEG 34 / H <sub>2</sub> O		298,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,709	0,027	0,264
		0,775	0,041	0,184
		0,831	0,061	0,108
		0,873	0,102	0,025
		0,631	0,364	0,005
		0,719	0,277	0,004
		0,810	0,187	0,003
		0,839	0,058	0,103
		0,864	0,080	0,056
		0,865	0,130	0,005
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,847	0,073	0,080
	Oberphase	0,827	0,053	0,120
		0,827	0,044	0,129
		0,827	0,048	0,125
	Unterphase	0,873	0,116	0,011
	Feedpunkt	0,800	0,100	0,100
	Oberphase	0,748	0,039	0,213
		0,748	0,031	0,221
		0,748	0,031	0,221
	Unterphase	0,833	0,164	0,003
	Feedpunkt	0,736	0,113	0,151
	Oberphase	0,687	0,029	0,284
	Unterphase	0,783	0,214	0,003

Tabelle B.3: Messwerte im System NaPA 5 / PEO 53 / Wasser bei 25 °C

NaPA 5 / PEO 53 / H <sub>2</sub> O		298,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,603	0,394	0,003
		0,702	0,296	0,002
		0,799	0,198	0,003
		0,779	0,041	0,180
		0,843	0,076	0,081
		0,868	0,129	0,003
		0,875	0,113	0,012
		0,878	0,091	0,031
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,849	0,100	0,051
	Oberphase	0,800	<i>0,047</i>	<i>0,153</i>
		0,800	0,044	0,156
	Unterphase	0,861	<i>0,137</i>	<i>0,002</i>
	Feedpunkt	0,810	0,110	0,080
	Oberphase	0,750	<i>0,031</i>	<i>0,219</i>
		0,750	0,032	0,218
		0,750	0,031	0,219
	Unterphase	0,831	<i>0,167</i>	<i>0,002</i>
	Feedpunkt	0,749	0,150	0,101
	Oberphase	0,671	<i>0,016</i>	<i>0,313</i>
	Unterphase	0,774	<i>0,224</i>	<i>0,002</i>
	Feedpunkt	0,680	0,170	0,150
	Oberphase	0,596	<i>0,004</i>	<i>0,400</i>
	Unterphase	0,716	<i>0,282</i>	<i>0,002</i>

Tabelle B.4: Messwerte im System NaPA 5 / PEO103 / Wasser bei 25 °C

<b>NaPA 5 / PEO 103 / H<sub>2</sub>O</b>		<b>298,15 K</b>		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,602	0,395	0,003
		0,703	0,294	0,003
		0,800	0,197	0,003
		0,850	0,064	0,086
		0,849	0,149	0,002
		0,878	0,119	0,003
		0,895	0,086	0,019
		0,868	0,075	0,057
		0,899	0,096	0,005
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,850	0,100	0,050
	Oberphase	0,825	0,055	0,120
	Unterphase	0,866	0,132	0,002
	Feedpunkt	0,750	0,150	0,100
	Oberphase	0,677	0,011	0,312
	Unterphase	0,779	0,219	0,002
	Feedpunkt	0,680	0,170	0,150
	Oberphase	0,597	0,005	0,398
	Unterphase	0,719	0,279	0,002

Tabelle B.5: Messwerte im System NaPA 5 / PVP 4 / Wasser bei 25 °C

<b>NaPA 5 / PVP 4 / H<sub>2</sub>O</b>		<b>298,15 K</b>		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,596	0,397	0,007
		0,697	0,298	0,005
		0,797	0,198	0,005
		0,502	0,007	0,491
		0,595	0,012	0,393
		0,689	0,033	0,278
		0,762	0,073	0,165
		0,813	0,112	0,075
		0,842	0,148	0,010
		0,843	0,150	0,007
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,594	0,204	0,202
	Oberphase	0,497	0,009	0,494
		0,497	0,005	0,498
	Unterphase	0,669	0,327	0,004
	Feedpunkt	0,757	0,113	0,130
	Oberphase	0,690	0,031	0,279
		0,690	0,031	0,279
	Unterphase	0,803	0,191	0,006

Tabelle B.6: Messwerte im System NaPA 5 / PVP 18 / Wasser bei 25 °C

NaPA 5 / PVP 18 / H <sub>2</sub> O		298,15 K		
		$\xi_{\text{SW}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,831	0,092	0,077
		0,789	0,071	0,140
		0,602	0,021	0,377
		0,692	0,031	0,277
		0,761	0,060	0,179
		0,833	0,076	0,091
		0,868	0,118	0,014
		0,847	0,099	0,054
		0,603	0,396	0,001
		0,705	0,294	0,001
		0,802	0,196	0,002
		0,852	0,146	0,002
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,817	0,093	0,090
	Oberphase	0,778	0,059	0,163
	Unterphase	0,852	0,147	0,001
	Feedpunkt	0,675	0,154	0,171
	Oberphase	0,579	0,021	0,400
		0,579	0,012	0,409
		0,579	0,005	0,416
	Unterphase	0,745	0,253	0,002

Tabelle B.7: Messwerte im System NaPA 15 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

NaPA 15 / PEG 6 / H <sub>2</sub> O		298,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,696	0,297	0,007
		0,842	0,091	0,067
		0,491	0,013	0,496
		0,586	0,023	0,391
		0,834	0,072	0,094
		0,591	0,392	0,017
		0,775	0,035	0,190
		0,741	0,247	0,012
		0,840	0,149	0,011
		0,849	0,127	0,024
		0,421	0	0,579
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,750	0,100	0,150
	Oberphase	0,788	0,038	0,174
	Unterphase	0,838	0,146	0,016
	Feedpunkt	0,752	0,098	0,150
	Oberphase	0,720	0,032	0,248
	Unterphase	0,789	0,200	0,011
	Feedpunkt	0,709	0,141	0,150
	Oberphase	0,664	0,029	0,307
		0,664	0,027	0,309
		0,664	0,015	0,321
	Unterphase	0,740	0,249	0,011
	Feedpunkt	0,649	0,170	0,181
	Oberphase	0,595	0,027	0,378
		0,595	0,015	0,390
		0,595	0,015	0,390
Unterphase	0,690	0,299	0,011	

Tabelle B.8: Messwerte im System NaPA 15 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C

NaPA 15 / PEG 34 / H <sub>2</sub> O		298,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,684	0,018	0,298
		0,498	0,497	0,005
		0,599	0,394	0,007
		0,697	0,297	0,006
		0,794	0,199	0,007
		0,887	0,098	0,015
		0,777	0,029	0,194
		0,850	0,055	0,095
		0,877	0,078	0,045
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,850	0,100	0,050
	Oberphase	0,805	0,042	0,153
		0,805	0,045	0,150
		0,805	0,041	0,154
	Unterphase	0,863	0,126	0,011
	Feedpunkt	0,799	0,100	0,101
	Oberphase	0,756	0,031	0,213
		0,756	0,025	0,219
		0,756	0,020	0,224
	Unterphase	0,829	0,161	0,010
	Feedpunkt	0,747	0,100	0,153
	Oberphase	0,708	0,023	0,269
		0,708	0,016	0,276
		0,708	0,013	0,279
	Unterphase	0,791	0,199	0,010
	Feedpunkt	0,700	0,150	0,150
	Oberphase	0,648	0,015	0,337
		0,648	0,020	0,332
		0,648	0,013	0,339
	Unterphase	0,737	0,255	0,008

Tabelle B.9: Messwerte im System NaPA 15 / PEO 53 / Wasser bei 25 °C

NaPA 15 / PEO 53 / H <sub>2</sub> O		298,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,608	0,384	0,008
		0,700	0,294	0,006
		0,800	0,192	0,008
		0,889	0,095	0,016
		0,789	0,023	0,188
		0,867	0,050	0,083
		0,889	0,066	0,045
		0,897	0,075	0,028
		0,836	0,036	0,128
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,850	0,100	0,050
	Oberphase	0,800	0,026	0,174
		0,800	0,022	0,178
		0,800	0,024	0,176
	Unterphase	0,860	0,131	0,009
	Feedpunkt	0,800	0,120	0,080
	Oberphase	0,746	0,013	0,241
		0,746	0,016	0,238
		0,746	0,017	0,237
	Unterphase	0,818	0,174	0,008
	Feedpunkt	0,730	0,150	0,120
	Oberphase	0,671	0,006	0,323
	Unterphase	0,755	0,239	0,006
	Feedpunkt	0,650	0,200	0,150
	Oberphase	0,573	0,007	0,420
Unterphase	0,680	0,314	0,006	



Tabelle B.10: Messwerte im System NaPA 15 / PEO 103 / Wasser bei 25 °C

NaPA 15 / PEO 103 / H <sub>2</sub> O		298,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,607	0,384	0,009
		0,704	0,287	0,009
		0,800	0,197	0,003
		0,862	0,037	0,101
		0,896	0,063	0,041
		0,898	0,099	0,003
		0,905	0,074	0,021
		0,883	0,037	0,080
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,849	0,101	0,050
	Oberphase	0,800	<i>0,018</i>	<i>0,182</i>
		0,800	0,022	0,178
		0,800	0,024	0,176
	Unterphase	0,860	<i>0,137</i>	<i>0,003</i>
	Feedpunkt	0,800	0,120	0,080
	Oberphase	0,746	<i>0,010</i>	<i>0,244</i>
	Unterphase	0,820	<i>0,177</i>	<i>0,003</i>

Tabelle B.11: Messwerte im System NaPA 15 / PVP 4 / Wasser bei 25 °C

NaPA 15 / PVP 4 / H <sub>2</sub> O		298,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,596	0,402	0,002
		0,697	0,302	0,001
		0,799	0,199	0,002
		0,685	0,020	0,295
		0,593	0,012	0,395
		0,760	0,050	0,190
		0,862	0,097	0,041
		0,825	0,086	0,089
		0,864	0,118	0,018
		0,846	0,150	0,004
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,700	0,130	0,170
	Oberphase	0,639	<i>0,010</i>	<i>0,351</i>
	Unterphase	0,762	<i>0,237</i>	<i>0,001</i>
	Feedpunkt	0,746	0,100	0,154
	Oberphase	0,736	<i>0,033</i>	<i>0,231</i>
	Unterphase	0,804	<i>0,194</i>	<i>0,002</i>
	Feedpunkt	0,790	0,110	0,100
	Oberphase	0,759	<i>0,041</i>	<i>0,200</i>
	Unterphase	0,821	<i>0,178</i>	<i>0,001</i>

Tabelle B.12: Messwerte im System NaPA 15 / PVP 18 / Wasser bei 25 °C

NaPA 15 / PVP 18 / H <sub>2</sub> O		298,15 K		
		$\xi_{\text{SW}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,596	0,398	0,006
		0,696	0,298	0,006
		0,800	0,200	0,0
		0,895	0,101	0,004
		0,591	0,011	0,398
		0,687	0,018	0,295
		0,767	0,040	0,193
		0,877	0,078	0,045
		0,869	0,083	0,048
		0,862	0,074	0,064
		0,815	0,052	0,133
		0,869	0,129	0,002
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,846	0,103	0,051
	Oberphase	0,762	0,030	0,208
		0,762	0,045	0,193
		0,762	0,038	0,200
	Unterphase	0,859	0,139	0,002
	Feedpunkt	0,795	0,110	0,095
	Oberphase	0,717	0,023	0,260
		0,717	0,028	0,255
		0,717	0,022	0,261
	Unterphase	0,830	0,169	0,001
	Feedpunkt	0,731	0,120	0,149
	Oberphase	0,656	0,013	0,331
		0,656	0,017	0,327
		0,656	0,016	0,328
	Unterphase	0,784	0,214	0,002
	Feedpunkt	0,679	0,171	0,150
	Oberphase	0,590	0,005	0,405
		0,590	0,015	0,395
		0,590	0,014	0,396
	Unterphase	0,728	0,271	0,001

Tabelle B.13: Messwerte im System NH<sub>4</sub>PA 5 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

<b>NH<sub>4</sub>PA 5 / PEG 6 / H<sub>2</sub>O</b>		<b>298,15 K</b>	
	$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>	0,459	0,029	0,512
	0,527	0,067	0,406
	0,520	0,094	0,386
	0,462	0,020	0,518
	0,462	0,042	0,496
	0,544	0,363	0,093
	0,602	0,250	0,148
	0,598	0,149	0,253
	0,533	0,059	0,408
	0,568	0,143	0,289
	0,593	0,187	0,220
	0,593	0,299	0,108
	0,538	0,046	0,416
	0,541	0,075	0,384
	0,575	0,105	0,320
	0,599	0,169	0,232
	0,486	0,041	0,473
	0,416	0,010	0,574
	0,626	0,231	0,143
	0,546	0,183	0,271
0,422	0	0,578	

Tabelle B.14: Messwerte im System NH<sub>4</sub>PA 5 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C

<b>NH<sub>4</sub>PA 5 / PEG 34 / H<sub>2</sub>O</b>			<b>298,15 K</b>
	$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>	0,826	0,094	0,080
	0,552	0,070	0,378
	0,593	0,068	0,339
	0,688	0,064	0,248
	0,763	0,080	0,157
	0,825	0,100	0,075
	0,797	0,197	0,006
	0,736	0,245	0,019
	0,702	0,294	0,004
	0,672	0,315	0,013
	0,626	0,367	0,007
	0,602	0,390	0,008

Tabelle B.15: Messwerte im System NH<sub>4</sub>PA 5 / PVP 4 / Wasser bei 25 °C

<b>NH<sub>4</sub>PA 5 / PVP 4 / H<sub>2</sub>O</b>			<b>298,15 K</b>
	$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>	0,598	0,399	0,003
	0,699	0,299	0,002
	0,799	0,200	0,001
	0,598	0,037	0,365
	0,683	0,069	0,248
	0,745	0,110	0,145
	0,798	0,138	0,064
	0,830	0,140	0,030
	0,775	0,124	0,101
	0,823	0,168	0,009
	0,714	0,091	0,195
	0,773	0,127	0,100
	0,745	0,109	0,146
	0,684	0,067	0,249
	0,796	0,138	0,066

Tabelle B.16: Messwerte im System  $\text{NH}_4\text{PA 5 / PVP 18 / Wasser}$  bei 25 °C

<b><math>\text{NH}_4\text{PA 5 / PVP 18 / H}_2\text{O}</math></b>			<b>298,15 K</b>
	$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{IP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>	0,598	0,399	0,003
	0,699	0,299	0,002
	0,796	0,199	0,005
	0,599	0,030	0,371
	0,685	0,057	0,258
	0,753	0,088	0,159
	0,808	0,121	0,071
	0,848	0,150	0,002

Tabelle B.17: Messwerte im System  $\text{NH}_4\text{PA 10 / PEG 6 / Wasser}$  bei 25 °C

<b><math>\text{NH}_4\text{PA 10 / PEG 6 / H}_2\text{O}</math></b>			<b>298,15 K</b>
	$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{IP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>	0,592	0,395	0,013
	0,691	0,297	0,012
	0,708	0,178	0,114
	0,780	0,087	0,133
	0,505	0,013	0,482
	0,377	0,240	0,383
	0,677	0,100	0,223
	0,756	0,075	0,169
	0,805	0,116	0,079
	0,679	0,139	0,182
	0,731	0,244	0,025
	0,642	0,049	0,309
	0,688	0,129	0,183
	0,698	0,136	0,166
	0,708	0,211	0,081
	0,790	0,139	0,071
	0,707	0,156	0,137
	0,422	0	0,578

Tabelle B.18: Messwerte im System NH<sub>4</sub>PA 10 / PVP 18 / Wasser bei 25 °C

<b>NH<sub>4</sub>PA 10 / PVP 18 / H<sub>2</sub>O</b>			<b>298,15 K</b>
	$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>	0,596	0,397	0,007
	0,695	0,297	0,008
	0,793	0,199	0,008
	0,811	0,091	0,098
	0,599	0,025	0,376
	0,689	0,051	0,260
	0,753	0,085	0,162
	0,830	0,094	0,076
	0,837	0,148	0,015
	0,854	0,117	0,029
	0,609	0,390	0,001
	0,705	0,294	0,001
	0,805	0,194	0,001

Tabelle B.19: Messwerte im System NH<sub>4</sub>PA 20 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

<b>NH<sub>4</sub>PA 20 / PEG 6 / H<sub>2</sub>O</b>			<b>298,15 K</b>
	$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>	0,544	0,026	0,430
	0,650	0,050	0,300
	0,730	0,183	0,087
	0,717	0,125	0,158
	0,658	0,074	0,268
	0,469	0,011	0,520
	0,581	0,024	0,395
	0,691	0,098	0,211
	0,726	0,160	0,114
	0,422	0	0,578

Tabelle B.20: Messwerte im System NH<sub>4</sub>PA 20 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C

<b>NH<sub>4</sub>PA 20 / PEG 34 / H<sub>2</sub>O</b>			<b>298,15 K</b>
	$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>	0,771	0,193	0,036
	0,845	0,149	0,006
	0,872	0,097	0,031
	0,769	0,041	0,190
	0,713	0,028	0,259
	0,802	0,055	0,143
	0,854	0,084	0,062
	0,827	0,169	0,004
	0,761	0,190	0,049
	0,719	0,029	0,252
	0,671	0,026	0,303
	0,800	0,180	0,020

Tabelle B.21: Messwerte im System NH<sub>4</sub>PA 20 / PVP 4 / Wasser bei 25 °C

<b>NH<sub>4</sub>PA 20 / PVP 4 / H<sub>2</sub>O</b>			<b>298,15 K</b>
	$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>	0,798	0,199	0,003
	0,846	0,149	0,005
	0,731	0,062	0,207
	0,801	0,098	0,101
	0,843	0,116	0,041
	0,571	0,014	0,415
	0,685	0,044	0,271
	0,769	0,082	0,149
	0,627	0,026	0,347



Tabelle B.22: Messwerte im System  $\text{NH}_4\text{PA 20 / PVP 18 / Wasser}$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 

<b><math>\text{NH}_4\text{PA 20 / PVP 18 / H}_2\text{O}</math></b>			<b>298,15 K</b>
	$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>	0,797	0,199	0,004
	0,859	0,095	0,046
	0,614	0,018	0,368
	0,720	0,044	0,236
	0,798	0,072	0,130
	0,852	0,094	0,054
	0,845	0,149	0,006
	0,877	0,119	0,004
	0,878	0,119	0,003

Tabelle B.23: Messwerte im System NaPMA 6 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

NaPMA 6 / PEG 6 / H <sub>2</sub> O		298,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,422	0	0,578
		0,695	0,298	0,007
		0,746	0,248	0,006
		0,796	0,200	0,004
		0,843	0,149	0,008
		0,862	0,096	0,042
		0,454	0,006	0,540
		0,603	0,016	0,381
		0,700	0,015	0,285
		0,788	0,038	0,174
		0,820	0,058	0,122
		0,747	0,027	0,226
		0,858	0,117	0,025
		0,836	0,073	0,091
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,817	0,113	0,070
	Oberphase	0,784	0,037	0,179
		0,784	0,023	0,193
		0,784	0,025	0,191
	Unterphase	0,826	0,168	0,006
	Feedpunkt	0,767	0,113	0,120
	Oberphase	0,729	0,025	0,246
		0,729	0,015	0,256
		0,729	0,017	0,254
	Unterphase	0,790	0,204	0,006
	Feedpunkt	0,706	0,123	0,171
	Oberphase	0,665	0,017	0,318
	Unterphase	0,737	0,255	0,008
	Feedpunkt	0,616	0,164	0,220
	Oberphase	0,558	0,006	0,436
	Unterphase	0,659	0,335	0,006

Tabelle B.24: Messwerte im System NaPMA 6 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C

NaPMA 6 / PEG 34 / H <sub>2</sub> O		298,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,696	0,299	0,005
		0,797	0,200	0,003
		0,882	0,098	0,020
		0,599	0,005	0,396
		0,704	0,025	0,271
		0,781	0,043	0,176
		0,858	0,062	0,080
		0,844	0,060	0,096
		0,882	0,073	0,045
		0,822	0,165	0,013
		0,865	0,129	0,006
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,849	0,100	0,051
	Oberphase	0,807	0,046	0,147
	Unterphase	0,871	0,120	0,009
	Feedpunkt	0,802	0,058	0,140
	Oberphase	0,781	0,039	0,180
		0,781	0,020	0,199
		0,781	0,022	0,197
	Unterphase	0,846	0,150	0,004
	Feedpunkt	0,780	0,120	0,100
	Oberphase	0,733	0,028	0,239
	Unterphase	0,811	0,186	0,003
	Feedpunkt	0,710	0,150	0,140
	Oberphase	0,655	0,018	0,327
	Unterphase	0,752	0,246	0,002

Tabelle B.25: Messwerte im System NaPMA 6 / PVP 4 / Wasser bei 25 °C

<b>NaPMA 6 / PVP 4 / H<sub>2</sub>O</b>		<b>298,15 K</b>		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,694	0,298	0,008
		0,847	0,150	0,003
		0,830	0,092	0,078
		0,503	0,007	0,490
		0,699	0,027	0,274
		0,780	0,062	0,158
		0,837	0,094	0,069
		0,852	0,106	0,042
		0,864	0,129	0,007
		0,601	0,008	0,391
		0,798	0,199	0,003
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,696	0,154	0,150
	Oberphase	0,622	0,013	0,365
		0,622	0,016	0,362
	Unterphase	0,744	0,249	0,007
	Feedpunkt	0,645	0,174	0,181
	Oberphase	0,567	0,010	0,423
		0,567	0,015	0,418
	Unterphase	0,707	0,287	0,006

Tabelle B.26: Messwerte im System NaPMA 6 / PVP 4 / Wasser bei 25 °C

<b>NaPMA 6 / PVP 18 / H<sub>2</sub>O</b>		<b>298,15 K</b>		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,762	0,229	0,009
		0,875	0,121	0,004
		0,895	0,099	0,006
		0,869	0,086	0,045
		0,851	0,074	0,075
		0,785	0,048	0,167
		0,697	0,025	0,278
		0,602	0,011	0,387
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,795	0,102	0,103
	Oberphase	0,724	0,026	0,250
		0,724	0,021	0,255
		0,724	0,021	0,255
	Unterphase	0,843	0,153	0,004
	Feedpunkt	0,655	0,164	0,181
	Oberphase	0,575	0,008	0,417
		0,575	0,015	0,410
	Unterphase	0,720	0,276	0,004

Tabelle B.27: Messwerte im System NaPMA 15 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

NaPMA 15 / PEG 6 / H <sub>2</sub> O		298,15 K		
		$\xi_{\text{w}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,686	0,294	0,020
		0,787	0,196	0,017
		0,866	0,096	0,038
		0,453	0,004	0,543
		0,511	0,011	0,478
		0,602	0,010	0,388
		0,783	0,036	0,181
		0,818	0,058	0,124
		0,653	0,009	0,338
		0,422	0	0,578
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,820	0,100	0,080
	Oberphase	0,780	0,041	0,179
	Unterphase	0,829	0,152	0,019
	Feedpunkt	0,755	0,115	0,130
	Oberphase	0,716	0,023	0,261
		0,716	0,011	0,273
		0,716	0,011	0,273
	Unterphase	0,783	0,200	0,017
	Feedpunkt	0,714	0,135	0,151
	Oberphase	0,667	0,015	0,318
	Unterphase	0,742	0,240	0,018
	Feedpunkt	0,644	0,156	0,200
	Oberphase	0,587	0,004	0,409
	Unterphase	0,684	0,300	0,016

Tabelle B.28: Messwerte im System NaPMA 15 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C

NaPMA 15 / PEG 34 / H <sub>2</sub> O		298,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,694	0,298	0,008
		0,795	0,197	0,008
		0,844	0,093	0,063
		0,605	0,005	0,390
		0,694	0,029	0,277
		0,779	0,054	0,167
		0,833	0,099	0,068
		0,857	0,110	0,033
		0,844	0,149	0,007
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,718	0,082	0,200
	Oberphase	0,692	0,027	0,281
	Unterphase	0,764	0,228	0,008
	Feedpunkt	0,750	0,140	0,110
	Oberphase	0,698	0,025	0,277
	Unterphase	0,780	0,213	0,007
	Feedpunkt	0,800	0,140	0,060
	Oberphase	0,745	0,051	0,204
	Unterphase	0,814	0,178	0,008
	Feedpunkt	0,690	0,170	0,140
	Oberphase	0,627	0,007	0,366
	Unterphase	0,728	0,265	0,007

Tabelle B.29: Messwerte im System NaPMA 15 / PVP 4 / Wasser bei 25 °C

NaPMA 15 / PVP 4 / H <sub>2</sub> O		298,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,695	0,298	0,007
		0,747	0,249	0,004
		0,794	0,199	0,007
		0,845	0,149	0,006
		0,603	0,011	0,386
		0,700	0,028	0,272
		0,780	0,060	0,160
		0,840	0,089	0,071
		0,849	0,100	0,051
		0,862	0,103	0,035
		0,872	0,124	0,004
		0,813	0,075	0,112
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,744	0,126	0,100
	Oberphase	0,700	0,025	0,275
		0,700	0,012	0,288
		0,700	0,015	0,285
	Unterphase	0,798	0,192	0,010
	Feedpunkt	0,717	0,135	0,148
	Oberphase	0,644	0,016	0,340
		0,644	0,010	0,346
		0,644	0,013	0,343
	Unterphase	0,757	0,233	0,010
	Feedpunkt	0,642	0,157	0,201
	Oberphase	0,566	0,010	0,424
		0,566	0,009	0,425
	Unterphase	0,697	0,293	0,010



Tabelle B.30: Messwerte im System NaPMA 15 / PVP 18 / Wasser bei 25 °C

<b>NaPMA 15 / PVP 18 / H<sub>2</sub>O</b>		<b>298,15 K</b>		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,696	0,298	0,006
		0,745	0,248	0,007
		0,788	0,197	0,015
		0,843	0,148	0,009
		0,892	0,099	0,009
		0,600	0,003	0,397
		0,697	0,016	0,287
		0,783	0,048	0,169
		0,852	0,068	0,080
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,775	0,125	0,100
	Oberphase	0,688	0,033	0,279
		0,688	0,016	0,296
		0,688	0,015	0,297
	Unterphase	0,803	0,189	0,008
	Feedpunkt	0,696	0,135	0,169
	Oberphase	0,616	0,011	0,373
		0,616	0,012	0,372
	Unterphase	0,742	0,252	0,006
	Feedpunkt	0,613	0,167	0,220
	Oberphase	0,529	0,008	0,463
		0,529	0,010	0,461
	Unterphase	0,672	0,323	0,005

Tabelle B.31: Messwerte im System NaPSS 70 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

<b>NaPSS 70 / PEG 6 / H<sub>2</sub>O</b>		<b>298,15 K</b>	
	$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>	0,421	0	0,579
	0,463	0,079	0,458
	0,474	0,092	0,434
	0,492	0,119	0,389
	0,499	0,152	0,349
	0,404	0,020	0,576
	0,504	0,174	0,322
	0,426	0,070	0,504
	0,405	0,047	0,548
	0,498	0,218	0,284
	0,521	0,318	0,161
	0,409	0,057	0,534
	0,504	0,241	0,255
	0,455	0,312	0,233
	0,459	0,243	0,298
	0,489	0,189	0,322
	0,483	0,149	0,368
	0,484	0,115	0,401
	0,406	0,081	0,513
	0,448	0,083	0,469
0,494	0,151	0,355	
0,500	0,182	0,318	
0,420	0,001	0,579	
0,408	0,041	0,551	
0,415	0,016	0,569	

Tabelle B.32: Messwerte im System NaPES 2 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

<b>NaPES 2 / PEG 6 / H<sub>2</sub>O</b>		<b>298,15 K</b>	
	$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>	0,489	0,162	0,349
	0,469	0,117	0,414
	0,441	0,026	0,533
	0,457	0,055	0,488
	0,471	0,084	0,445
	0,471	0,115	0,414
	0,480	0,156	0,364
	0,431	0,010	0,559
	0,421	0	0,579

Tabelle B.33: Messwerte im System NaPES 2 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C

NaPES 2 / PEG 34 / H <sub>2</sub> O		298,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,746	0,249	0,005
		0,793	0,198	0,009
		0,845	0,149	0,006
		0,876	0,097	0,027
		0,603	0,005	0,392
		0,702	0,015	0,283
		0,791	0,047	0,162
		0,859	0,068	0,073
		0,879	0,088	0,033
		0,870	0,124	0,006
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,810	0,140	0,050
	Oberphase	0,798	0,045	0,157
		0,798	0,091	0,111
		0,798	0,080	0,122
	Unterphase	0,814	0,178	0,008
	Feedpunkt	0,755	0,154	0,091
	Oberphase	0,742	0,030	0,228
		0,742	0,074	0,184
	Unterphase	0,764	0,230	0,006
	Feedpunkt	0,682	0,168	0,150
	Oberphase	0,670	0,015	0,315
	Unterphase	0,690	0,304	0,006
	Feedpunkt	0,590	0,210	0,200
	Oberphase	0,573	0,008	0,419
	Unterphase	0,602	0,394	0,004

Tabelle B.34: Messwerte im System NaPES 2 / PEO 53 / Wasser bei 25 °C

<b>NaPES 2 / PEO 53 / H<sub>2</sub>O</b>		<b>298,15 K</b>		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,751	0,244	0,005
		0,800	0,194	0,006
		0,848	0,146	0,006
		0,794	0,027	0,179
		0,861	0,063	0,076
		0,885	0,097	0,018
		0,873	0,074	0,053
		0,835	0,053	0,112
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,810	0,140	0,050
	Oberphase	0,797	0,029	0,174
		0,797	0,080	0,123
	Unterphase	0,809	0,185	0,006
	Feedpunkt	0,756	0,154	0,090
	Oberphase	0,744	0,012	0,244
		0,744	0,078	0,179
	Unterphase	0,757	0,238	0,005

Tabelle B.35: Messwerte im System NaPES 2 / PEO 103 / Wasser bei 25 °C

NaPES 2 / PEO 103 / H <sub>2</sub> O		298,15 K		
		$\xi_{\text{SW}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,752	0,242	0,006
		0,800	0,195	0,005
		0,849	0,146	0,005
		0,890	0,090	0,020
		0,878	0,031	0,091
		0,900	0,060	0,040
		0,877	0,118	0,005
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,810	0,140	0,050
	Oberphase	0,793	0,007	0,200
		0,793	0,076	0,131
	Unterphase	0,809	0,187	0,004
	Feedpunkt	0,757	0,153	0,090
	Oberphase	0,741	0,001	0,258
	Unterphase	0,762	0,234	0,004

Tabelle B.36: Messwerte im System NaPES 2 / PVP 4 / Wasser bei 25 °C

<b>NaPES 2 / PVP 4 / H<sub>2</sub>O</b>		<b>298,15 K</b>		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,749	0,249	0,002
		0,602	0,006	0,392
		0,704	0,022	0,274
		0,787	0,063	0,150
		0,825	0,125	0,050
		0,797	0,199	0,004
		0,836	0,148	0,016
		0,803	0,097	0,100
		0,749	0,037	0,214
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,749	0,181	0,070
	Oberphase	0,737	0,027	0,236
	Unterphase	0,754	0,242	0,004
	Feedpunkt	0,633	0,195	0,172
	Oberphase	0,625	0,005	0,370
	Unterphase	0,657	0,338	0,005
	Feedpunkt	0,559	0,235	0,206
	Oberphase	0,544	0,001	0,455
	Unterphase	0,588	0,406	0,006

Tabelle B.37: Messwerte im System NaPES 10 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

NaPES 10 / PEG 6 / H <sub>2</sub> O		298,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,598	0,393	0,009
		0,691	0,296	0,013
		0,787	0,196	0,017
		0,512	0,007	0,481
		0,597	0,008	0,395
		0,692	0,015	0,293
		0,766	0,045	0,189
		0,799	0,090	0,111
		0,803	0,140	0,057
		0,808	0,097	0,095
		0,421	0	0,579
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,744	0,145	0,111
	Oberphase	0,755	0,035	0,210
		0,755	0,033	0,212
	Unterphase	0,725	0,270	0,005
	Feedpunkt	0,703	0,152	0,145
	Oberphase	0,720	0,020	0,260
		0,720	0,021	0,259
	Unterphase	0,680	0,315	0,005
	Feedpunkt	0,602	0,198	0,200
	Oberphase	0,620	0,010	0,370
	Unterphase	0,575	0,420	0,005



Tabelle B.38: Messwerte im System NaPES 10 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C

NaPES 10 / PEG 34 / H <sub>2</sub> O		298,15 K		
		$\xi_{\text{SW}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,496	0,498	0,006
		0,595	0,399	0,006
		0,699	0,296	0,005
		0,796	0,199	0,005
		0,816	0,090	0,094
		0,598	0,003	0,399
		0,694	0,011	0,295
		0,770	0,037	0,193
		0,817	0,093	0,090
		0,790	0,065	0,145
		0,827	0,148	0,025
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,800	0,150	0,050
	Oberphase	0,800	<i>0,070</i>	<i>0,130</i>
	Unterphase	0,795	<i>0,200</i>	<i>0,005</i>
	Feedpunkt	0,750	0,150	0,100
	Oberphase	0,760	<i>0,030</i>	<i>0,210</i>
	Unterphase	0,740	<i>0,255</i>	<i>0,005</i>
	Feedpunkt	0,700	0,150	0,150
	Oberphase	0,705	<i>0,010</i>	<i>0,285</i>
	Unterphase	0,680	<i>0,315</i>	<i>0,005</i>
	Feedpunkt	0,700	0,100	0,200
	Oberphase	0,705	<i>0,010</i>	<i>0,285</i>
	Unterphase	0,683	<i>0,312</i>	<i>0,005</i>
	Feedpunkt	0,724	0,141	0,135
	Oberphase	0,735	<i>0,020</i>	<i>0,245</i>
		0,735	0,023	0,242
	Unterphase	0,712	<i>0,285</i>	<i>0,003</i>
	Feedpunkt	0,600	0,199	0,201
	Oberphase	0,577	<i>0,420</i>	<i>0,003</i>
	Unterphase	0,615	<i>0,005</i>	<i>0,380</i>

Tabelle B.39: Messwerte im System NaPES 10 / PEO 53 / Wasser bei 25 °C

NaPES 10 / PEO 53 / H <sub>2</sub> O		298,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,595	0,403	0,002
		0,700	0,299	0,001
		0,799	0,198	0,003
		0,801	0,044	0,155
		0,831	0,104	0,065
		0,825	0,149	0,026
		0,803	0,186	0,011
		0,807	0,082	0,111
		0,811	0,057	0,132
		0,823	0,096	0,081
		0,825	0,141	0,034
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,800	0,150	0,050
	Oberphase	0,794	<i>0,040</i>	<i>0,166</i>
		0,794	0,053	0,153
		0,794	0,051	0,155
	Unterphase	0,793	<i>0,205</i>	<i>0,002</i>
	Feedpunkt	0,750	0,150	0,100
	Oberphase	0,754	<i>0,026</i>	<i>0,220</i>
		0,754	0,034	0,212
		0,754	0,036	0,210
	Unterphase	0,739	<i>0,259</i>	<i>0,002</i>
	Feedpunkt	0,680	0,170	0,150
	Oberphase	0,691	<i>0,011</i>	<i>0,298</i>
	Unterphase	0,659	<i>0,339</i>	<i>0,002</i>
	Feedpunkt	0,600	0,200	0,200
	Oberphase	0,613	<i>0,003</i>	<i>0,384</i>
Unterphase	0,569	<i>0,430</i>	<i>0,001</i>	

Tabelle B.40: Messwerte im System NaPES 10 / PEO 103 / Wasser bei 25 °C

<b>NaPES 10 / PEO 103 / H<sub>2</sub>O</b>		<b>298,15 K</b>		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,599	0,400	0,001
		0,702	0,297	0,001
		0,793	0,204	0,003
		0,866	0,100	0,034
		0,848	0,145	0,007
		0,860	0,119	0,021
		0,870	0,086	0,044
		0,852	0,059	0,089
		0,867	0,068	0,065
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,800	0,150	0,050
	Oberphase	0,794	0,040	0,166
		0,794	0,046	0,160
		0,794	0,047	0,159
	Unterphase	0,792	0,200	0,008
	Feedpunkt	0,770	0,150	0,080
	Oberphase	0,775	0,034	0,191
	Unterphase	0,762	0,230	0,008
	Feedpunkt	0,829	0,120	0,051
	Oberphase	0,826	0,046	0,128
	Unterphase	0,826	0,166	0,008

Tabelle B.41: Messwerte im System NaPES 10 / PVP 4 / Wasser bei 25 °C

NaPES 10 / PVP 4 / H <sub>2</sub> O		298,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,598	0,398	0,004
		0,698	0,299	0,003
		0,594	0,011	0,395
		0,676	0,034	0,290
		0,738	0,077	0,185
		0,793	0,199	0,008
		0,776	0,137	0,087
		0,795	0,199	0,006
		0,760	0,106	0,134
		0,803	0,179	0,018
		0,789	0,152	0,059
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,690	0,170	0,140
	Oberphase	0,686	0,041	0,273
		0,686	0,029	0,285
		0,686	0,030	0,284
	Unterphase	0,688	0,308	0,004
	Feedpunkt	0,768	0,151	0,081
	Oberphase	0,757	0,103	0,140
	Unterphase	0,768	0,226	0,006

Tabelle B.42: Messwerte im System NaPES 10 / PVP 18 / Wasser bei 25 °C

NaPES 10 / PVP 18 / H <sub>2</sub> O		298,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,599	0,400	0,001
		0,697	0,298	0,005
		0,796	0,202	0,002
		0,591	0,012	0,397
		0,679	0,028	0,293
		0,747	0,066	0,187
		0,799	0,112	0,089
		0,837	0,147	0,016
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,787	0,143	0,070
	Oberphase	0,765	0,086	0,149
	Unterphase	0,793	0,203	0,004
	Feedpunkt	0,728	0,141	0,131
	Oberphase	0,711	0,051	0,238
		0,711	0,034	0,255
		0,711	0,035	0,254
	Unterphase	0,748	0,248	0,004
	Feedpunkt	0,640	0,170	0,190
	Oberphase	0,630	0,017	0,353
		0,630	0,018	0,351
	Unterphase	0,653	0,343	0,004
	Feedpunkt	0,567	0,202	0,231
	Oberphase	0,562	0,010	0,428
		0,562	0,012	0,426
	Unterphase	0,578	0,419	0,003

Tabelle B.43: Messwerte im System PDADMACI loMW / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

<b>PDADMACI loMW / PEG 6 / H<sub>2</sub>O</b>			<b>298,15 K</b>
	$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>	0,778	0,195	0,027
	0,752	0,133	0,115
	0,624	0,077	0,299
	0,645	0,034	0,321
	0,467	0,009	0,524
	0,578	0,015	0,407
	0,530	0,020	0,450
	0,610	0,018	0,372
	0,772	0,135	0,093
	0,421	0	0,579

Tabelle B.44: Messwerte im System PDADMACI hiMW / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

<b>PDADMACI hiMW / PEG 6 / H<sub>2</sub>O</b>			<b>298,15 K</b>
	$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>	0,805	0,190	0,005
	0,519	0,011	0,470
	0,657	0,058	0,285
	0,467	0,007	0,526
	0,594	0,031	0,375
	0,421	0	0,579

Tabelle B.45: Messwerte im System PDADMACI hiMW / PEG 34 / Wasser bei 25 °C

<b>PDADMACI hiMW / PEG 34 / H<sub>2</sub>O</b>			<b>298,15 K</b>
	$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>	0,795	0,199	0,006
	0,758	0,134	0,108
	0,634	0,033	0,333
	0,805	0,176	0,019

## B.1.2 Versuchstemperatur 50 °C

Tabelle B.46: Messwerte im System NaPA 5 / PEG 6 / Wasser bei 50 °C

NaPA 5 / PEG 6 / H <sub>2</sub> O		323,15 K		
		$\xi_W / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,596	0,397	0,007
		0,694	0,298	0,008
		0,794	0,199	0,007
		0,839	0,093	0,068
		0,502	0,013	0,485
		0,600	0,012	0,388
		0,696	0,019	0,285
		0,779	0,042	0,179
		0,837	0,083	0,080
		0,863	0,129	0,008
		0,825	0,169	0,006
		0,617	0,016	0,367
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,820	0,120	0,060
	Oberphase	0,753	0,035	0,212
	Unterphase	0,841	0,152	0,007
	Feedpunkt	0,770	0,130	0,100
	Oberphase	0,682	0,016	0,302
		0,682	0,024	0,294
		0,682	0,021	0,297
	Unterphase	0,805	0,187	0,008
	Feedpunkt	0,680	0,150	0,170
	Oberphase	0,592	0,012	0,396
	Unterphase	0,731	0,261	0,008
	Feedpunkt	0,600	0,180	0,220
	Oberphase	0,502	0,013	0,485
	Unterphase	0,673	0,319	0,008

Tabelle B.47: Messwerte im System NaPA 5 / PEG 34 / Wasser bei 50 °C

NaPA 5 / PEG 34 / H <sub>2</sub> O		323,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,501	0,003	0,496
		0,600	0,005	0,395
		0,698	0,011	0,291
		0,786	0,026	0,188
		0,861	0,051	0,088
		0,898	0,099	0,003
		0,799	0,198	0,003
		0,700	0,298	0,002
		0,601	0,397	0,002
		0,875	0,059	0,066
		0,901	0,086	0,013
		0,896	0,075	0,029
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,860	0,090	0,050
	Oberphase	0,785	0,024	0,191
	Unterphase	0,881	0,115	0,004
	Feedpunkt	0,790	0,110	0,100
	Oberphase	0,699	0,012	0,289
	Unterphase	0,830	0,166	0,004
	Feedpunkt	0,700	0,150	0,150
	Oberphase	0,592	0,007	0,401
	Unterphase	0,751	0,246	0,003
	Feedpunkt	0,600	0,200	0,200
	Oberphase	0,466	0,004	0,530
	Unterphase	0,665	0,332	0,003



Tabelle B.48: Messwerte im System NaPA 5 / PEO 53 / Wasser bei 50 °C

NaPA 5 / PEO 53 / H <sub>2</sub> O		323,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,611	0,378	0,011
		0,707	0,286	0,007
		0,800	0,197	0,003
		0,899	0,098	0,003
		0,858	0,056	0,086
		0,783	0,028	0,189
		0,904	0,065	0,031
		0,824	0,041	0,135
		0,900	0,099	0,001
		0,800	0,199	0,001
		0,701	0,298	0,001
		0,604	0,394	0,002
		0,890	0,068	0,042
		0,858	0,054	0,088
		0,825	0,042	0,133
	0,898	0,083	0,019	
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,859	0,090	0,051
	Oberphase	0,780	0,028	0,192
	Unterphase	0,872	0,125	0,003
	Feedpunkt	0,790	0,110	0,100
	Oberphase	0,708	0,021	0,271
		0,708	0,023	0,269
		0,708	0,020	0,272
	Unterphase	0,825	0,173	0,002
	Feedpunkt	0,699	0,151	0,150
	Oberphase	0,596	0,004	0,400
	Unterphase	0,745	0,253	0,002
	Feedpunkt	0,599	0,199	0,202
	Oberphase	0,474	0,004	0,522
Unterphase	0,653	0,345	0,002	

Tabelle B.49: Messwerte im System NaPA 5 / PEO 103 / Wasser bei 50 °C

NaPA 5 / PEO 103 / H <sub>2</sub> O		323,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,608	0,385	0,007
		0,706	0,287	0,007
		0,800	0,196	0,004
		0,899	0,099	0,002
		0,863	0,046	0,091
		0,836	0,034	0,130
		0,894	0,052	0,054
		0,914	0,064	0,022
		0,899	0,100	0,001
		0,608	0,389	0,003
		0,896	0,062	0,042
		0,862	0,052	0,086
		0,912	0,078	0,010
		0,704	0,293	0,003
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,860	0,090	0,050
	Oberphase	0,788	0,020	0,192
	Unterphase	0,879	0,119	0,002
	Feedpunkt	0,790	0,110	0,100
	Oberphase	0,703	0,015	0,282
	Unterphase	0,829	0,168	0,003
	Feedpunkt	0,699	0,150	0,151
	Oberphase	0,575	0,006	0,419
	Unterphase	0,754	0,242	0,004
	Feedpunkt	0,739	0,160	0,101
	Oberphase	0,627	0,008	0,365
	Unterphase	0,778	0,218	0,004

Tabelle B.50: Messwerte im System NaPA 5 / PVP 4 / Wasser bei 50 °C

NaPA 5 / PVP 4 / H <sub>2</sub> O		323,15 K		
		$\xi_{\text{SW}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,600	0,013	0,387
		0,692	0,036	0,272
		0,601	0,396	0,003
		0,700	0,298	0,002
		0,750	0,248	0,002
		0,800	0,198	0,002
		0,766	0,068	0,166
		0,825	0,099	0,076
		0,501	0,005	0,494
		0,847	0,114	0,039
		0,837	0,158	0,005
		0,856	0,138	0,006
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,776	0,123	0,101
	Oberphase	0,683	0,036	0,281
	Unterphase	0,805	0,189	0,006
	Feedpunkt	0,734	0,130	0,136
	Oberphase	0,639	0,024	0,337
		0,639	0,031	0,330
		0,639	0,029	0,332
	Unterphase	0,780	0,212	0,008
	Feedpunkt	0,696	0,144	0,160
	Oberphase	0,596	0,014	0,390
		0,596	0,022	0,382
	Unterphase	0,754	0,240	0,006

Tabelle B.51: Messwerte im System NaPA 5 / PVP 18 / Wasser bei 50 °C

NaPA 5 / PVP 18 / H <sub>2</sub> O		323,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,500	0,010	0,490
		0,688	0,028	0,284
		0,776	0,048	0,176
		0,843	0,073	0,084
		0,603	0,396	0,001
		0,702	0,297	0,001
		0,752	0,247	0,001
		0,802	0,197	0,001
		0,870	0,129	0,001
		0,883	0,088	0,029
		0,894	0,099	0,007
		0,599	0,006	0,395
		0,861	0,082	0,057
		0,812	0,067	0,121
		0,735	0,041	0,224
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,818	0,102	0,080
	Oberphase	0,708	0,032	0,260
		0,708	0,032	0,260
	Unterphase	0,860	0,138	0,002
	Feedpunkt	0,756	0,123	0,121
	Oberphase	0,623	0,016	0,361
		0,623	0,023	0,354
	Unterphase	0,820	0,178	0,002

Tabelle B.52: Messwerte im System NaPA 15 / PEG 6 / Wasser bei 50 °C

NaPA 15 / PEG 6 / H <sub>2</sub> O		323,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,595	0,400	0,005
		0,693	0,296	0,011
		0,795	0,200	0,005
		0,496	0,008	0,496
		0,693	0,007	0,300
		0,884	0,099	0,017
		0,594	0,007	0,399
		0,799	0,199	0,002
		0,876	0,118	0,006
		0,791	0,027	0,182
		0,886	0,082	0,032
		0,700	0,009	0,291
		0,862	0,058	0,080
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,840	0,110	0,050
	Oberphase	0,779	0,021	0,200
	Unterphase	0,854	0,142	0,004
	Feedpunkt	0,770	0,110	0,120
	Oberphase	0,713	0,010	0,277
		0,713	0,002	0,285
	Unterphase	0,810	0,186	0,004
	Feedpunkt	0,649	0,150	0,201
	Oberphase	0,579	0,006	0,415
		0,579	0,010	0,411
		0,579	0,011	0,410
	Unterphase	0,701	0,295	0,004
	Feedpunkt	0,530	0,200	0,270
	Oberphase	0,438	0,006	0,556
	Unterphase	0,609	0,388	0,003

Tabelle B.53: Messwerte im System NaPA 15 / PEG 34 / Wasser bei 50 °C

NaPA 15 / PEG 34 / H <sub>2</sub> O		323,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,504	0,007	0,489
		0,594	0,007	0,399
		0,693	0,010	0,297
		0,699	0,008	0,293
		0,784	0,020	0,196
		0,868	0,036	0,096
		0,898	0,056	0,046
		0,918	0,078	0,004
		0,897	0,101	0,002
		0,890	0,100	0,010
		0,796	0,200	0,004
		0,693	0,297	0,010
		0,594	0,398	0,008
		0,598	0,399	0,003
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,870	0,080	0,050
	Oberphase	0,806	0,023	0,171
		0,806	0,019	0,175
		0,806	0,021	0,173
	Unterphase	0,888	0,108	0,004
	Feedpunkt	0,700	0,150	0,150
	Oberphase	0,622	0,008	0,370
	Unterphase	0,744	0,252	0,004
	Feedpunkt	0,589	0,180	0,231
	Oberphase	0,506	0,007	0,487
	Unterphase	0,652	0,344	0,004
	Feedpunkt	0,739	0,110	0,151
	Oberphase	0,670	0,010	0,320
	Unterphase	0,787	0,209	0,004
	Feedpunkt	0,610	0,200	0,190
	Oberphase	0,508	0,007	0,485
	Unterphase	0,658	0,338	0,004

Tabelle B.54: Messwerte im System NaPA 15 / PEO 53 / Wasser bei 50 °C

NaPA 15 / PEO 53 / H <sub>2</sub> O		323,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,899	0,100	0,001
		0,801	0,198	0,001
		0,702	0,297	0,001
		0,599	0,400	0,001
		0,906	0,059	0,035
		0,879	0,043	0,078
		0,842	0,031	0,127
		0,914	0,068	0,018
		0,914	0,084	0,002
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,870	0,080	0,050
	Oberphase	0,802	0,024	0,174
		0,802	0,033	0,165
		0,802	0,035	0,163
	Unterphase	0,888	0,110	0,002
	Feedpunkt	0,800	0,100	0,100
	Oberphase	0,723	0,013	0,264
	Unterphase	0,838	0,160	0,002
	Feedpunkt	0,700	0,150	0,150
	Oberphase	0,616	0,006	0,378
	Unterphase	0,742	0,256	0,002
	Feedpunkt	0,590	0,180	0,230
	Oberphase	0,496	0,003	0,501
	Unterphase	0,649	0,349	0,002

Tabelle B.55: Messwerte im System NaPA 15 / PEO 103 / Wasser bei 50 °C

NaPA 15 / PEO 103 / H <sub>2</sub> O		323,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,593	0,403	0,004
		0,693	0,301	0,006
		0,801	0,197	0,002
		0,891	0,106	0,003
		0,834	0,027	0,139
		0,925	0,056	0,019
		0,873	0,035	0,092
		0,900	0,099	0,001
		0,612	0,386	0,002
		0,881	0,035	0,084
		0,912	0,053	0,035
		0,703	0,296	0,001
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,870	0,080	0,050
	Oberphase	0,807	0,019	0,174
		0,807	0,018	0,175
		0,807	0,020	0,173
	Unterphase	0,889	0,108	0,003
	Feedpunkt	0,800	0,100	0,100
	Oberphase	0,729	0,008	0,263
	Unterphase	0,835	0,162	0,003



Tabelle B.56: Messwerte im System NaPA 15 / PVP 4 / Wasser bei 50 °C

NaPA 15 / PVP 4 / H <sub>2</sub> O		323,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,495	0,493	0,012
		0,598	0,398	0,004
		0,705	0,290	0,005
		0,797	0,199	0,004
		0,497	0,008	0,495
		0,598	0,003	0,399
		0,879	0,099	0,022
		0,843	0,148	0,009
		0,683	0,024	0,293
		0,798	0,058	0,144
		0,860	0,091	0,049
		0,825	0,073	0,102
		0,760	0,044	0,196
		0,866	0,093	0,041
		0,876	0,118	0,006
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,790	0,130	0,080
	Oberphase	0,678	0,020	0,302
	Unterphase	0,810	0,187	0,003
	Feedpunkt	0,749	0,131	0,120
	Oberphase	0,651	0,012	0,337
		0,651	0,018	0,331
	Unterphase	0,780	0,217	0,003
	Feedpunkt	0,710	0,150	0,140
	Oberphase	0,607	0,002	0,391
	Unterphase	0,747	0,250	0,003

Tabelle B.57: Messwerte im System NaPA 15 / PVP 18 / Wasser bei 50 °C

NaPA 15 / PVP 18 / H <sub>2</sub> O		323,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,598	0,398	0,004
		0,701	0,296	0,003
		0,793	0,201	0,006
		0,496	0,007	0,497
		0,597	0,007	0,396
		0,775	0,034	0,191
		0,898	0,099	0,003
		0,883	0,069	0,048
		0,851	0,052	0,097
		0,699	0,021	0,280
		0,912	0,080	0,008
		0,600	0,399	0,001
		0,699	0,018	0,283
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,869	0,091	0,040
	Oberphase	0,796	0,036	0,168
	Unterphase	0,877	0,121	0,002
	Feedpunkt	0,840	0,090	0,070
	Oberphase	0,767	0,031	0,202
	Unterphase	0,860	0,139	0,001
	Feedpunkt	0,800	0,100	0,100
	Oberphase	0,708	0,019	0,273
	Unterphase	0,836	0,163	0,001
	Feedpunkt	0,750	0,120	0,130
	Oberphase	0,654	0,013	0,333
	Unterphase	0,795	0,204	0,001

Tabelle B.58: Messwerte im System NH<sub>4</sub>PA 5 / PEG 6 / Wasser bei 50 °C

<b>NH<sub>4</sub>PA 5 / PEG 6 / H<sub>2</sub>O</b>			<b>323,15 K</b>
	$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>	0,601	0,397	0,002
	0,702	0,296	0,002
	0,799	0,199	0,002
	0,499	0,014	0,487
	0,598	0,015	0,387
	0,693	0,032	0,275
	0,769	0,049	0,182
	0,845	0,144	0,011
	0,802	0,081	0,117
	0,834	0,119	0,047
	0,839	0,142	0,019

Tabelle B.59: Messwerte im System NH<sub>4</sub>PA 5 / PEG 34 / Wasser bei 50 °C

<b>NH<sub>4</sub>PA 5 / PEG 34 / H<sub>2</sub>O</b>			<b>323,15 K</b>
	$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>	0,601	0,396	0,003
	0,699	0,296	0,005
	0,803	0,195	0,002
	0,604	0,017	0,379
	0,687	0,025	0,288
	0,776	0,039	0,185
	0,873	0,088	0,039
	0,847	0,148	0,005
	0,877	0,118	0,005
	0,815	0,058	0,127
	0,880	0,099	0,021
	0,857	0,088	0,055

Tabelle B.60: Messwerte im System NH<sub>4</sub>PA 5 / PVP 4 / Wasser bei 50 °C

<b>NH<sub>4</sub>PA 5 / PVP 4 / H<sub>2</sub>O</b>			<b>323,15 K</b>
	$\xi_{\text{SW}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>	0,601	0,398	0,001
	0,701	0,297	0,002
	0,800	0,198	0,002
	0,519	0,013	0,468
	0,631	0,033	0,336
	0,799	0,115	0,086
	0,849	0,101	0,050
	0,743	0,090	0,167
	0,790	0,114	0,096
	0,828	0,152	0,020
	0,699	0,058	0,243
	0,818	0,178	0,004

Tabelle B.61: Messwerte im System NH<sub>4</sub>PA 5 / PVP 18 / Wasser bei 50 °C

<b>NH<sub>4</sub>PA 5 / PVP 18 / H<sub>2</sub>O</b>			<b>323,15 K</b>
	$\xi_{\text{SW}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>	0,623	0,025	0,352
	0,724	0,054	0,222
	0,841	0,108	0,051
	0,604	0,393	0,003
	0,704	0,293	0,003
	0,801	0,196	0,003
	0,792	0,083	0,125
	0,849	0,150	0,001
	0,864	0,117	0,019
	0,860	0,138	0,002

Tabelle B.62: Messwerte im System NH<sub>4</sub>PA 20 / PEG 6 / Wasser bei 50 °C

<b>NH<sub>4</sub>PA 20 / PEG 6 / H<sub>2</sub>O</b>			<b>323,15 K</b>
	$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>	0,526	0,014	0,460
	0,609	0,008	0,383
	0,712	0,024	0,264
	0,800	0,058	0,142
	0,857	0,086	0,057
	0,799	0,198	0,003
	0,848	0,148	0,004
	0,870	0,114	0,016
	0,753	0,035	0,212

Tabelle B.63: Messwerte im System NH<sub>4</sub>PA 20 / PEG 34 / Wasser bei 50 °C

<b>NH<sub>4</sub>PA 20 / PEG 34 / H<sub>2</sub>O</b>			<b>323,15 K</b>
	$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>	0,799	0,199	0,002
	0,900	0,096	0,004
	0,708	0,017	0,275
	0,877	0,039	0,084
	0,896	0,078	0,026
	0,613	0,006	0,381

Tabelle B.64: Messwerte im System NH<sub>4</sub>PA 20 / PVP 4 / Wasser bei 50 °C

<b>NH<sub>4</sub>PA 20 / PVP 4 / H<sub>2</sub>O</b>			<b>323,15 K</b>
	$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>	0,800	0,198	0,002
	0,509	0,005	0,486
	0,613	0,017	0,370
	0,727	0,051	0,222
	0,798	0,084	0,118
	0,845	0,101	0,054
	0,851	0,148	0,001
	0,867	0,128	0,005
	0,870	0,110	0,020
	0,825	0,091	0,084

Tabelle B.65: Messwerte im System NaPMA 6 / PEG 6 / Wasser bei 50 °C

<b>NaPMA 6 / PEG 6 / H<sub>2</sub>O</b>		<b>323,15 K</b>		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,603	0,017	0,380
		0,700	0,016	0,284
		0,746	0,022	0,232
		0,787	0,034	0,179
		0,852	0,072	0,076
		0,873	0,084	0,043
		0,876	0,098	0,026
		0,875	0,117	0,008
		0,845	0,148	0,007
		0,795	0,199	0,006
		0,694	0,297	0,009
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,847	0,103	0,050
	Oberphase	0,793	0,035	0,172
	Unterphase	0,861	0,132	0,007
	Feedpunkt	0,787	0,113	0,100
	Oberphase	0,732	0,025	0,243
	Unterphase	0,821	0,173	0,006
	Feedpunkt	0,696	0,154	0,150
	Oberphase	0,616	0,014	0,370
		0,616	0,008	0,376
		0,616	0,010	0,374
	Unterphase	0,743	0,251	0,006
	Feedpunkt	0,646	0,154	0,200
	Oberphase	0,571	0,016	0,413
	Unterphase	0,706	0,287	0,007

Tabelle B.66: Messwerte im System NaPMA 6 / PEG 34 / Wasser bei 50 °C

NaPMA 6 / PEG 34 / H <sub>2</sub> O		323,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,797	0,199	0,004
		0,847	0,149	0,004
		0,896	0,100	0,004
		0,516	0,010	0,474
		0,606	0,011	0,383
		0,699	0,013	0,288
		0,789	0,027	0,184
		0,868	0,049	0,083
		0,910	0,079	0,011
		0,898	0,062	0,040
		0,748	0,016	0,236
		0,696	0,298	0,006
		0,833	0,034	0,133
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,868	0,082	0,050
	Oberphase	0,809	0,032	0,159
		0,809	0,019	0,172
		0,809	0,021	0,170
	Unterphase	0,892	0,101	0,007
	Feedpunkt	0,816	0,103	0,081
	Oberphase	0,741	0,020	0,239
		0,741	0,014	0,245
		0,741	0,014	0,245
	Unterphase	0,849	0,147	0,004
	Feedpunkt	0,747	0,123	0,130
	Oberphase	0,664	0,010	0,326
	Unterphase	0,792	0,203	0,005
	Feedpunkt	0,646	0,154	0,200
	Oberphase	0,561	0,004	0,435
Unterphase	0,666	0,284	0,050	



Tabelle B.67: Messwerte im System NaPMA 6 / PVP 4 / Wasser bei 50 °C

NaPMA 6 / PVP 4 / H <sub>2</sub> O		323,15 K		
		$\xi_{\text{SW}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,694	0,297	0,009
		0,745	0,248	0,007
		0,513	0,011	0,476
		0,604	0,017	0,379
		0,700	0,030	0,270
		0,779	0,060	0,161
		0,844	0,084	0,072
		0,869	0,097	0,034
		0,843	0,150	0,007
		0,861	0,107	0,032
		0,875	0,120	0,005
		0,795	0,199	0,006
		0,815	0,078	0,107
		0,793	0,198	0,009
		0,505	0,006	0,489
		0,602	0,011	0,387
		0,698	0,032	0,270
		0,780	0,058	0,162
		0,842	0,087	0,071
		0,696	0,298	0,006
		0,876	0,098	0,026
		0,873	0,119	0,008
		0,809	0,074	0,117
		0,743	0,038	0,219
		0,813	0,073	0,114
	0,751	0,248	0,001	
	0,850	0,149	0,001	
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,796	0,124	0,080
	Oberphase	0,702	0,031	0,267
		0,702	0,025	0,273
		0,702	0,024	0,275
	Unterphase	0,822	0,172	0,006

Tabelle B.67: Messwerte im System NaPMA 6 / PVP 4 / Wasser bei 50 °C (Forts.)

	Feedpunkt	0,746	0,144	0,110
	Oberphase	0,650	0,020	0,330
		0,650	0,020	0,330
		0,650	0,018	0,332
	Unterphase	0,789	0,204	0,007
	Feedpunkt	0,706	0,164	0,130
	Oberphase	0,610	0,012	0,378
		0,610	0,018	0,372
	Unterphase	0,759	0,234	0,007

Tabelle B.68: Messwerte im System NaPMA 6 / PVP 18 / Wasser bei 50 °C

NaPMA 6 / PVP 18 / H <sub>2</sub> O		323,15 K		
		$\xi_{\text{SW}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,790	0,199	0,011
		0,842	0,149	0,009
		0,892	0,100	0,008
		0,604	0,017	0,379
		0,700	0,024	0,276
		0,785	0,044	0,171
		0,855	0,067	0,078
		0,886	0,077	0,037
		0,902	0,083	0,015
		0,557	0,011	0,432
		0,818	0,064	0,118
		0,696	0,299	0,005
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,856	0,114	0,030
	Oberphase	0,729	0,026	0,245
	Unterphase	0,868	0,127	0,005
	Feedpunkt	0,827	0,123	0,050
	Oberphase	0,709	0,022	0,269
		0,709	0,021	0,269
		0,709	0,020	0,270
	Unterphase	0,849	0,148	0,003
	Feedpunkt	0,797	0,123	0,080
	Oberphase	0,682	0,020	0,298
	Unterphase	0,820	0,176	0,004
	Feedpunkt	0,767	0,123	0,110
	Oberphase	0,658	0,017	0,325
		0,658	0,018	0,324
		0,658	0,018	0,324
	Unterphase	0,800	0,196	0,004

Tabelle B.69: Messwerte im System NaPMA 15 / PEG 6 / Wasser bei 50 °C

NaPMA 15 / PEG 6 / H <sub>2</sub> O		323,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,605	0,017	0,378
		0,701	0,013	0,286
		0,789	0,033	0,178
		0,856	0,065	0,079
		0,885	0,099	0,016
		0,876	0,119	0,005
		0,792	0,198	0,010
		0,800	0,198	0,002
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,846	0,104	0,050
	Oberphase	0,782	0,028	0,190
		0,782	0,016	0,202
		0,782	0,018	0,200
	Unterphase	0,858	0,137	0,005
	Feedpunkt	0,774	0,125	0,101
	Oberphase	0,699	0,011	0,290
		0,699	0,012	0,289
		0,699	0,014	0,287
	Unterphase	0,806	0,189	0,005
	Feedpunkt	0,694	0,156	0,150
	Oberphase	0,609	0,010	0,381
	Unterphase	0,738	0,257	0,005
	Feedpunkt	0,603	0,177	0,220
	Oberphase	0,512	0,009	0,479
	Unterphase	0,671	0,324	0,005

Tabelle B.70: Messwerte im System NaPMA 15 / PEG 34 / Wasser bei 50 °C

NaPMA 15 / PEG 34 / H <sub>2</sub> O		323,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,605	0,012	0,383
		0,700	0,012	0,288
		0,790	0,028	0,182
		0,869	0,046	0,085
		0,908	0,066	0,026
		0,917	0,079	0,004
		0,894	0,100	0,006
		0,791	0,200	0,009
		0,800	0,198	0,002
		0,691	0,301	0,008
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,749	0,150	0,101
	Oberphase	0,635	0,008	0,357
	Unterphase	0,792	0,200	0,008
	Feedpunkt	0,680	0,150	0,170
	Oberphase	0,570	0,014	0,416
	Unterphase	0,746	0,246	0,008
	Feedpunkt	0,850	0,075	0,075
	Oberphase	0,789	0,022	0,189
		0,789	0,014	0,197
		0,789	0,017	0,194
Unterphase	0,872	0,120	0,008	

Tabelle B.71: Messwerte im System NaPMA 15 / PVP 4 / Wasser bei 50 °C

NaPMA 15 / PVP 4 / H <sub>2</sub> O		323,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,502	0,005	0,493
		0,603	0,009	0,388
		0,699	0,028	0,273
		0,780	0,057	0,163
		0,847	0,080	0,073
		0,800	0,199	0,001
		0,729	0,270	0,001
		0,870	0,093	0,037
		0,849	0,150	0,001
		0,882	0,117	0,001
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,785	0,115	0,100
	Oberphase	0,689	0,028	0,283
		0,689	0,012	0,299
		0,689	0,013	0,298
	Unterphase	0,803	0,192	0,005
	Feedpunkt	0,746	0,124	0,130
	Oberphase	0,654	0,020	0,326
	Unterphase	0,773	0,222	0,005

Tabelle B.72: Messwerte im System NaPMA 15 / PVP 18 / Wasser bei 50 °C

<b>NaPMA 15 / PVP 18 / H<sub>2</sub>O</b>		<b>323,15 K</b>		
		$\xi_{\text{SW}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,699	0,300	0,001
		0,801	0,198	0,001
		0,507	0,006	0,487
		0,602	0,009	0,389
		0,699	0,021	0,280
		0,797	0,043	0,160
		0,865	0,066	0,069
		0,849	0,150	0,001
		0,870	0,129	0,001
		0,893	0,099	0,008
		0,891	0,072	0,037
		0,848	0,055	0,097
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,814	0,086	0,100
	Oberphase	0,730	0,026	0,244
	Unterphase	0,848	0,147	0,005
	Feedpunkt	0,774	0,096	0,130
	Oberphase	0,687	0,021	0,292
		0,687	0,015	0,298
		0,687	0,015	0,298
	Unterphase	0,818	0,176	0,006

Tabelle B.73: Messwerte im System NaPSS 70 / PEG 6 / Wasser bei 50 °C

<b>NaPSS 70 / PEG 6 / H<sub>2</sub>O</b>			<b>323,15 K</b>
	$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>	0,383	0,048	0,569
	0,418	0,057	0,525
	0,459	0,092	0,449
	0,479	0,123	0,398
	0,506	0,157	0,337
	0,542	0,226	0,232
	0,545	0,275	0,180
	0,517	0,357	0,126

Tabelle B.74: Messwerte im System NaPSS 70 / PEG 34 / Wasser bei 50 °C

<b>NaPSS 70 / PEG 34 / H<sub>2</sub>O</b>			<b>323,15 K</b>
	$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>	0,460	0,081	0,459
	0,519	0,135	0,346
	0,456	0,087	0,457
	0,493	0,106	0,401
	0,552	0,175	0,273
	0,584	0,227	0,189
	0,479	0,092	0,429
	0,515	0,140	0,345



Tabelle B.75: Messwerte im System NaPSS 70 / PVP 18 / Wasser bei 50 °C

NaPSS 70 / PVP 18 / H <sub>2</sub> O			323,15 K
	$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
Trübungskurve	0,698	0,301	0,001
	0,801	0,198	0,001
	0,900	0,098	0,002
	0,866	0,107	0,027
	0,816	0,150	0,034
	0,795	0,173	0,032
	0,849	0,147	0,004
	0,926	0,071	0,003
	0,850	0,119	0,031
	0,786	0,182	0,032
	0,838	0,131	0,031
	0,918	0,066	0,016
	0,883	0,094	0,023
	0,782	0,194	0,024
	0,899	0,083	0,018

Tabelle B.76: Messwerte im System NaPES 2 / PEG 6 / Wasser bei 50 °C

NaPES 2 / PEG 6 / H <sub>2</sub> O		323,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,851	0,076	0,073
		0,800	0,198	0,002
		0,750	0,248	0,002
		0,606	0,009	0,385
		0,703	0,013	0,284
		0,794	0,030	0,176
		0,853	0,079	0,068
		0,509	0,011	0,480
		0,847	0,147	0,006
		0,859	0,079	0,062
		0,867	0,110	0,023
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,786	0,154	0,060
	Oberphase	0,765	0,026	0,209
		0,765	0,075	0,160
	Unterphase	0,795	0,203	0,002
	Feedpunkt	0,718	0,182	0,100
	Oberphase	0,683	0,011	0,306
		0,738	0,261	0,001
	Feedpunkt	0,668	0,182	0,150
	Oberphase	0,632	0,012	0,356
		0,632	0,057	0,311
	Unterphase	0,698	0,301	0,001
	Feedpunkt	0,575	0,224	0,201
	Oberphase	0,534	0,010	0,456
	Unterphase	0,614	0,385	0,001

Tabelle B.77: Messwerte im System NaPES 2 / PEG 34 / Wasser bei 50 °C

NaPES 2 / PEG 34 / H <sub>2</sub> O		323,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,507	0,007	0,486
		0,603	0,005	0,392
		0,702	0,008	0,290
		0,795	0,021	0,184
		0,872	0,047	0,081
		0,895	0,060	0,045
		0,906	0,075	0,019
		0,899	0,099	0,002
		0,799	0,199	0,002
		0,749	0,248	0,003
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,838	0,112	0,050
	Oberphase	0,809	0,024	0,167
		0,809	0,057	0,134
	Unterphase	0,852	0,144	0,004
	Feedpunkt	0,770	0,140	0,090
	Oberphase	0,727	0,008	0,265
		0,727	0,056	0,217
	Unterphase	0,788	0,208	0,004
	Feedpunkt	0,716	0,154	0,130
	Oberphase	0,671	0,007	0,322
	Unterphase	0,750	0,246	0,004
	Feedpunkt	0,638	0,182	0,180
	Oberphase	0,604	0,007	0,389
	Unterphase	0,668	0,329	0,003
	Feedpunkt	0,710	0,150	0,140
	Oberphase	0,663	0,007	0,330
	Unterphase	0,754	0,243	0,003
	Feedpunkt	0,789	0,110	0,101
	Oberphase	0,752	0,012	0,236
	Unterphase	0,819	0,177	0,004

Tabelle B.78: Messwerte im System NaPES 2 / PEO 53 / Wasser bei 50 °C

NaPES 2 / PEO 53 / H <sub>2</sub> O		323,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,750	0,249	0,001
		0,800	0,199	0,001
		0,900	0,099	0,001
		0,838	0,032	0,130
		0,873	0,048	0,079
		0,899	0,063	0,038
		0,909	0,072	0,019
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,838	0,112	0,050
	Oberphase	0,799	0,020	0,181
		0,799	0,056	0,145
	Unterphase	0,854	0,143	0,003
	Feedpunkt	0,770	0,140	0,090
	Oberphase	0,723	0,007	0,270
		0,723	0,069	0,208
	Unterphase	0,794	0,203	0,003
	Feedpunkt	0,716	0,154	0,130
	Oberphase	0,671	0,008	0,321
	Unterphase	0,746	0,250	0,004
	Feedpunkt	0,637	0,182	0,181
	Oberphase	0,588	0,001	0,411
	Unterphase	0,679	0,316	0,005

Tabelle B.79: Messwerte im System NaPES 2 / PEO 103 / Wasser bei 50 °C

NaPES 2 / PEO 103 / H <sub>2</sub> O		323,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,752	0,247	0,001
		0,802	0,197	0,001
		0,900	0,099	0,001
		0,845	0,024	0,131
		0,876	0,043	0,081
		0,902	0,055	0,043
		0,917	0,074	0,009
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,838	0,112	0,050
	Oberphase	0,811	0,014	0,175
		0,811	0,104	0,085
	Unterphase	0,850	0,149	0,001
	Feedpunkt	0,800	0,140	0,060
	Oberphase	0,753	0,005	0,242
	Unterphase	0,818	0,181	0,001

Tabelle B.80: Messwerte im System NaPES 2 / PVP 4 / Wasser bei 50 °C

<b>NaPES 2 / PVP 4 / H<sub>2</sub>O</b>		<b>323,15 K</b>		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,505	0,006	0,489
		0,606	0,009	0,385
		0,704	0,023	0,273
		0,786	0,066	0,148
		0,834	0,109	0,057
		0,751	0,248	0,001
		0,802	0,197	0,001
		0,861	0,137	0,002
		0,849	0,125	0,026
		0,758	0,045	0,197
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,762	0,168	0,070
	Oberphase	0,725	0,028	0,247
	Unterphase	0,762	0,234	0,004
	Feedpunkt	0,732	0,168	0,100
	Oberphase	0,691	0,018	0,291
	Unterphase	0,740	0,256	0,004
	Feedpunkt	0,702	0,168	0,130
	Oberphase	0,659	0,013	0,328
	Unterphase	0,716	0,280	0,004

Tabelle B.81: Messwerte im System NaPES 2 / PVP 18 / Wasser bei 50 °C

<b>NaPES 2 / PVP 18 / H<sub>2</sub>O</b>		<b>323,15 K</b>		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,751	0,248	0,001
		0,800	0,199	0,001
		0,856	0,143	0,001
		0,506	0,006	0,488
		0,607	0,012	0,381
		0,704	0,023	0,273
		0,786	0,068	0,146
		0,831	0,113	0,056
		0,751	0,039	0,210
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,748	0,182	0,070
	Oberphase	0,685	0,025	0,290
	Unterphase	0,757	0,235	0,008
	Feedpunkt	0,717	0,182	0,101
	Oberphase	0,650	0,021	0,329
	Unterphase	0,730	0,262	0,008
	Feedpunkt	0,668	0,182	0,150
	Oberphase	0,618	0,016	0,366
	Unterphase	0,698	0,294	0,008

Tabelle B.82: Messwerte im System NaPES 10 / PEG 6 / Wasser bei 50 °C

NaPES 10 / PEG 6 / H <sub>2</sub> O		323,15 K		
		$\xi_{\text{SW}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,595	0,398	0,007
		0,692	0,297	0,011
		0,796	0,199	0,005
		0,796	0,088	0,116
		0,589	0,017	0,394
		0,762	0,048	0,190
		0,798	0,112	0,090
		0,595	0,006	0,399
		0,814	0,144	0,042
		0,682	0,032	0,286
		0,790	0,062	0,148
		0,809	0,177	0,014
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,780	0,120	0,100
	Oberphase	0,768	0,051	0,181
		0,768	0,049	0,183
		0,768	0,049	0,183
	Unterphase	0,784	0,212	0,004
	Feedpunkt	0,716	0,139	0,145
	Oberphase	0,700	0,033	0,267
		0,700	0,023	0,277
		0,700	0,022	0,278
	Unterphase	0,718	0,278	0,004
	Feedpunkt	0,669	0,151	0,180
	Oberphase	0,661	0,023	0,316
	Unterphase	0,674	0,322	0,004
	Feedpunkt	0,609	0,190	0,201
	Oberphase	0,598	0,014	0,388
	Unterphase	0,607	0,389	0,004



Tabelle B.83: Messwerte im System NaPES 10 / PEG 34 / Wasser bei 50 °C

NaPES 10 / PEG 34 / H <sub>2</sub> O		323,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,690	0,016	0,294
		0,782	0,022	0,196
		0,818	0,049	0,133
		0,837	0,062	0,101
		0,841	0,066	0,093
		0,846	0,086	0,068
		0,845	0,095	0,060
		0,866	0,118	0,016
		0,846	0,149	0,005
		0,848	0,150	0,002
		0,794	0,200	0,006
		0,696	0,297	0,007
		0,595	0,397	0,008
		0,600	0,398	0,002
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,829	0,101	0,070
	Oberphase	0,791	0,025	0,184
	Unterphase	0,830	0,167	0,003
	Feedpunkt	0,750	0,140	0,110
	Oberphase	0,725	0,012	0,263
		0,725	0,021	0,254
		0,725	0,023	0,252
	Unterphase	0,756	0,241	0,003
	Feedpunkt	0,680	0,140	0,180
	Oberphase	0,665	0,013	0,322
		0,665	0,014	0,321
		0,665	0,015	0,320
	Unterphase	0,686	0,311	0,003
	Feedpunkt	0,620	0,180	0,200
	Oberphase	0,611	0,015	0,374
	Unterphase	0,622	0,375	0,003
	Feedpunkt	0,709	0,140	0,151
	Oberphase	0,694	0,013	0,293
	Unterphase	0,715	0,282	0,003

Tabelle B.84: Messwerte im System NaPES 10 / PEO 53 / Wasser bei 50 °C

NaPES 10 / PEO 53 / H <sub>2</sub> O		323,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,601	0,398	0,001
		0,700	0,299	0,001
		0,800	0,199	0,001
		0,817	0,053	0,130
		0,848	0,069	0,083
		0,870	0,092	0,038
		0,877	0,114	0,009
		0,869	0,129	0,002
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,820	0,110	0,070
	Oberphase	0,825	0,056	0,119
		0,825	0,048	0,127
		0,825	0,049	0,126
	Unterphase	0,845	0,153	0,002
	Feedpunkt	0,666	0,187	0,147
	Oberphase	0,675	0,017	0,308
	Unterphase	0,674	0,325	0,001

Tabelle B.85: Messwerte im System NaPES 10 / PEO 103 / Wasser bei 50 °C

<b>NaPES 10 / PEO 103 / H<sub>2</sub>O</b>		<b>323,15 K</b>		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,610	0,387	0,003
		0,709	0,286	0,005
		0,798	0,200	0,002
		0,822	0,044	0,134
		0,852	0,065	0,083
		0,875	0,080	0,045
		0,887	0,094	0,019
		0,870	0,129	0,001
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,819	0,110	0,071
	Oberphase	0,794	0,028	0,178
		0,794	0,040	0,166
		0,794	0,040	0,166
	Unterphase	0,830	0,168	0,002
	Feedpunkt	0,680	0,140	0,180
	Oberphase	0,652	0,005	0,343
	Unterphase	0,696	0,302	0,002

Tabelle B.86: Messwerte im System NaPES 10 / PVP 4 / Wasser bei 50 °C

NaPES 10 / PVP 4 / H <sub>2</sub> O		323,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,594	0,008	0,398
		0,675	0,035	0,290
		0,742	0,073	0,185
		0,797	0,117	0,086
		0,805	0,147	0,048
		0,810	0,144	0,046
		0,817	0,167	0,016
		0,797	0,200	0,003
		0,699	0,298	0,003
		0,597	0,398	0,005
		0,600	0,397	0,003
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,701	0,179	0,120
	Oberphase	0,647	0,023	0,330
		0,647	0,042	0,311
	Unterphase	0,717	0,281	0,002
	Feedpunkt	0,660	0,179	0,161
	Oberphase	0,614	0,011	0,375
		0,695	0,303	0,002
	Feedpunkt	0,757	0,142	0,101
	Oberphase	0,705	0,046	0,249
		0,705	0,042	0,253
		0,705	0,041	0,254
	Unterphase	0,771	0,227	0,002

Tabelle B.87: Messwerte im System NaPES 10 / PVP 18 / Wasser bei 50 °C

NaPES 10 / PVP 18 / H <sub>2</sub> O		323,15 K		
		$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>		0,596	0,398	0,006
		0,799	0,199	0,002
		0,590	0,015	0,395
		0,681	0,029	0,290
		0,750	0,062	0,188
		0,805	0,094	0,101
		0,840	0,148	0,012
		0,831	0,120	0,049
<b>Koexistierende Phasen</b>	Feedpunkt	0,810	0,140	0,050
	Oberphase	0,761	<i>0,065</i>	<i>0,174</i>
	Unterphase	0,811	<i>0,187</i>	<i>0,002</i>
	Feedpunkt	0,780	0,140	0,080
	Oberphase	0,735	<i>0,070</i>	<i>0,195</i>
	Unterphase	0,788	<i>0,208</i>	<i>0,004</i>
	Feedpunkt	0,747	0,150	0,103
	Oberphase	0,704	<i>0,041</i>	<i>0,255</i>
		0,704	0,039	0,257
		0,704	0,038	0,258
	Unterphase	0,759	<i>0,237</i>	<i>0,004</i>
	Feedpunkt	0,720	0,160	0,120
	Oberphase	0,679	<i>0,033</i>	<i>0,288</i>
	Unterphase	0,735	<i>0,262</i>	<i>0,003</i>

Tabelle B.88: Messwerte im System PDADMACI hiMW / PEG 6 / Wasser bei 50 °C

<b>PDADMACI hiMW / PEG 6 / H<sub>2</sub>O</b>			<b>323,15 K</b>
	$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>	0,793	0,186	0,021
	0,509	0,008	0,483
	0,614	0,025	0,361
	0,748	0,091	0,161
	0,792	0,166	0,042
	0,779	0,115	0,106

Tabelle B.89: Messwerte im System PDADMACI hiMW / PEG 34 / Wasser bei 50 °C

<b>PDADMACI hiMW / PEG 34 / H<sub>2</sub>O</b>			<b>323,15 K</b>
	$\xi_{\text{W}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{PE}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{\text{uP}} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
<b>Trübungskurve</b>	0,798	0,197	0,005
	0,712	0,070	0,218
	0,667	0,053	0,280
	0,805	0,177	0,018

## B.2 Grafische Darstellung der Messwerte im Dreiecksdiagramm

Der besseren Anschaulichkeit halber sind die im Anhang B.1 aufgelisteten Messwerte in diesem Abschnitt in Dreiecksdiagramme eingetragen. Die Kreise bezeichnen die gemessenen Trübungspunkte, zwischen denen die Trübungskurve interpoliert wird. Die hohlen Quadrate auf der Trübungskurve kennzeichnen die mittels Gefriertrocknung (GT) aus dem Wassergehalt und dem Verlauf der Trübungskurve (TK) bestimmten Zustandspunkte der Phasen, die ausgefüllten Quadrate im Innern der Mischungslücke bezeichnen die eingewogenen Feedpunkte. Die aus dem Wasser- und Polyelektrolytgehalt (letzterer ermittelt durch Atomemissionsspektroskopie, AES) der (Ober-)Phasen bestimmten Zustandspunkte sind mit Dreiecken gekennzeichnet.

### B.2.1 Versuchstemperatur 25 °C

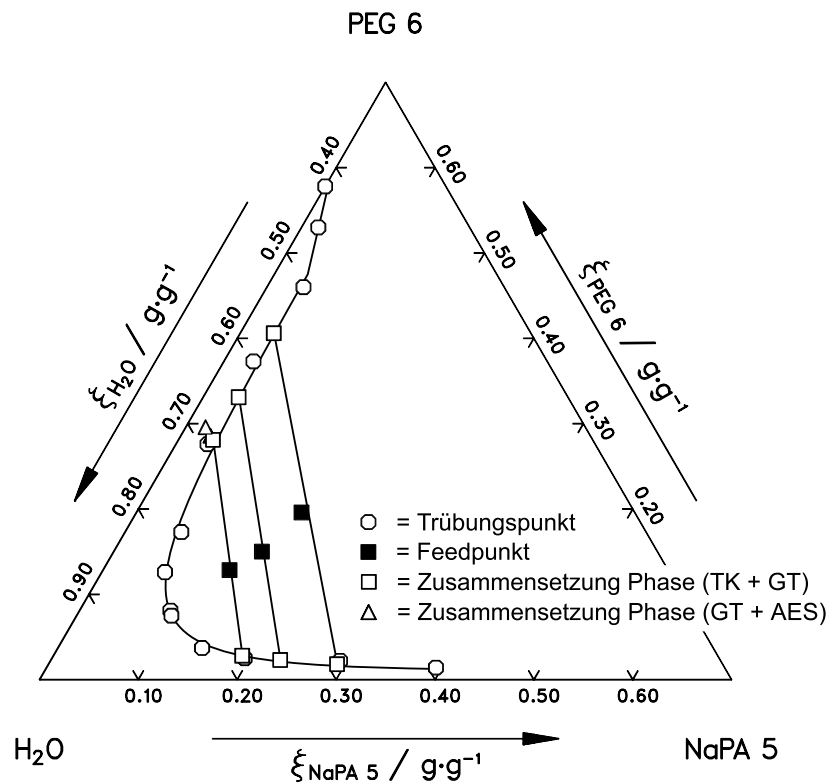


Abbildung B.1: Messwerte im System NaPA 5 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

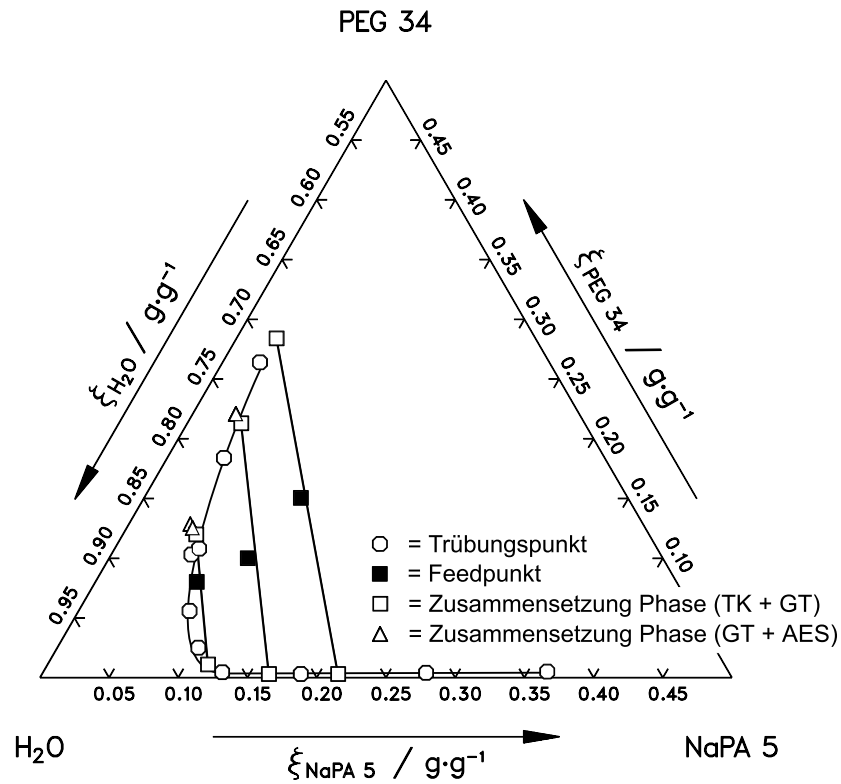


Abbildung B.2: Messwerte im System NaPA 5 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C

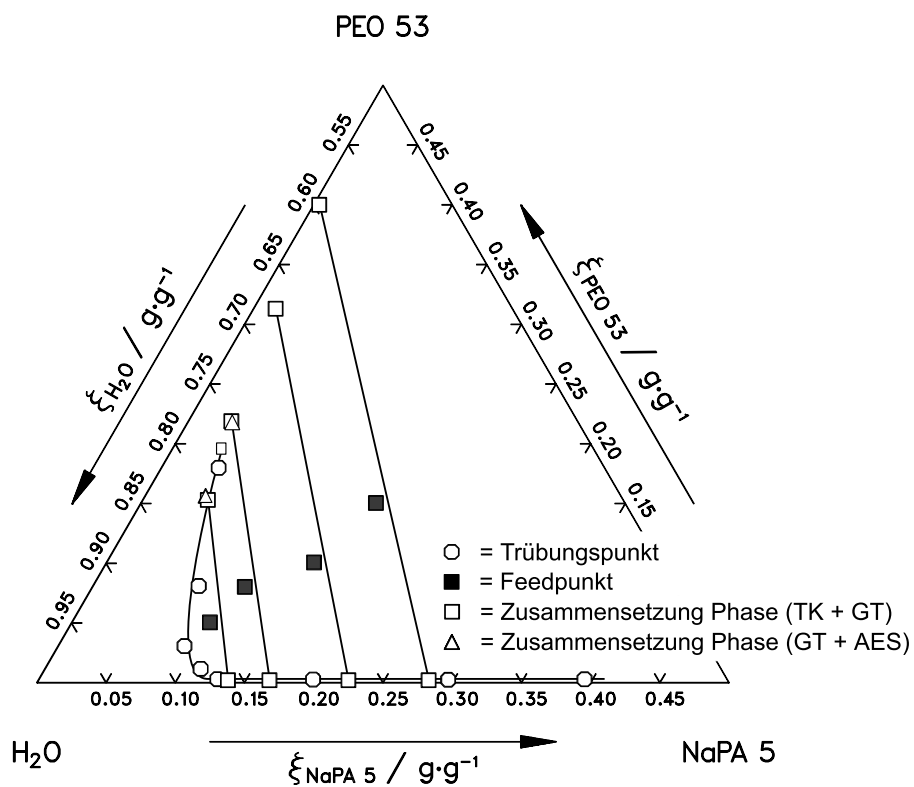


Abbildung B.3: Messwerte im System NaPA 5 / PEO 53 / Wasser bei 25 °C



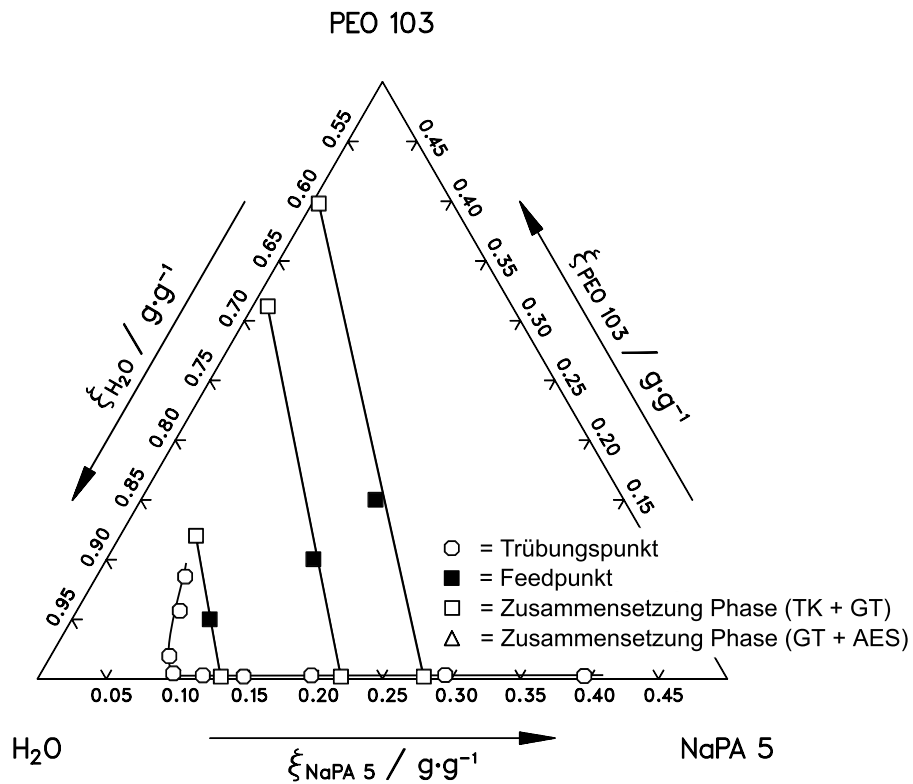


Abbildung B.4: Messwerte im System NaPA 5 / PEO 103 / Wasser bei 25 °C

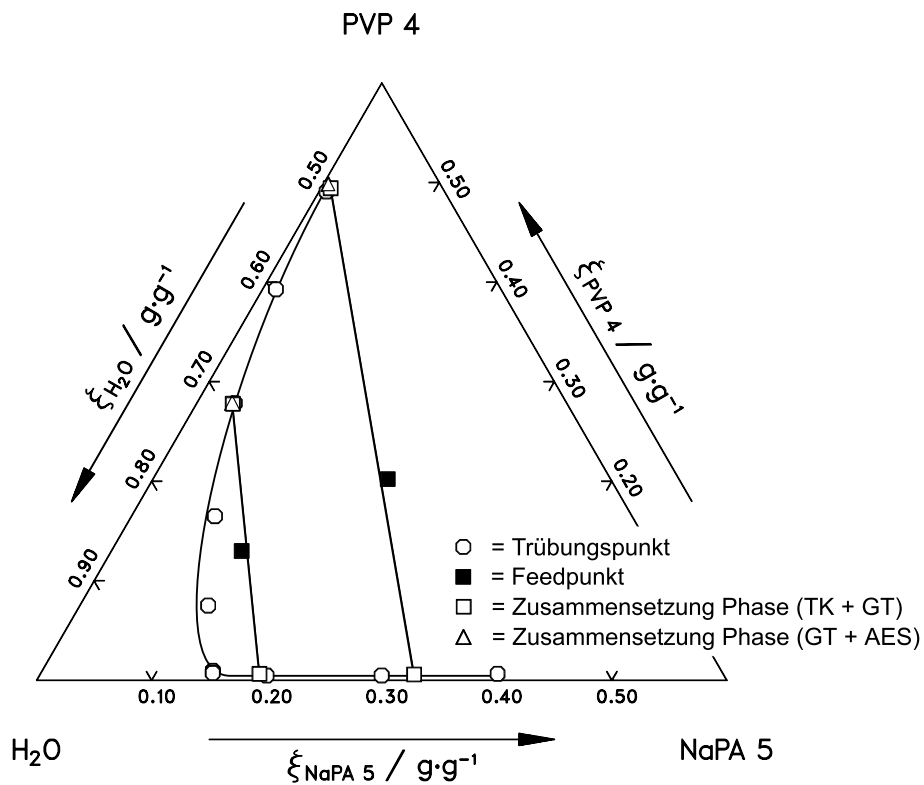


Abbildung B.5: Messwerte im System NaPA 5 / PVP 4 / Wasser bei 25 °C

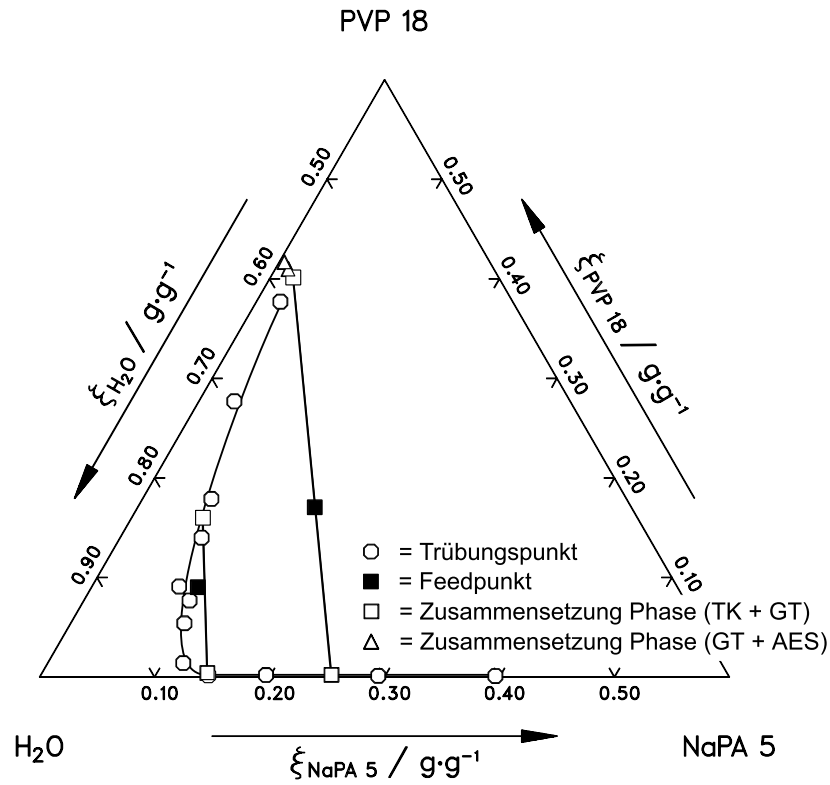


Abbildung B.6: Messwerte im System NaPA 5 / PVP 18 / Wasser bei 25 °C

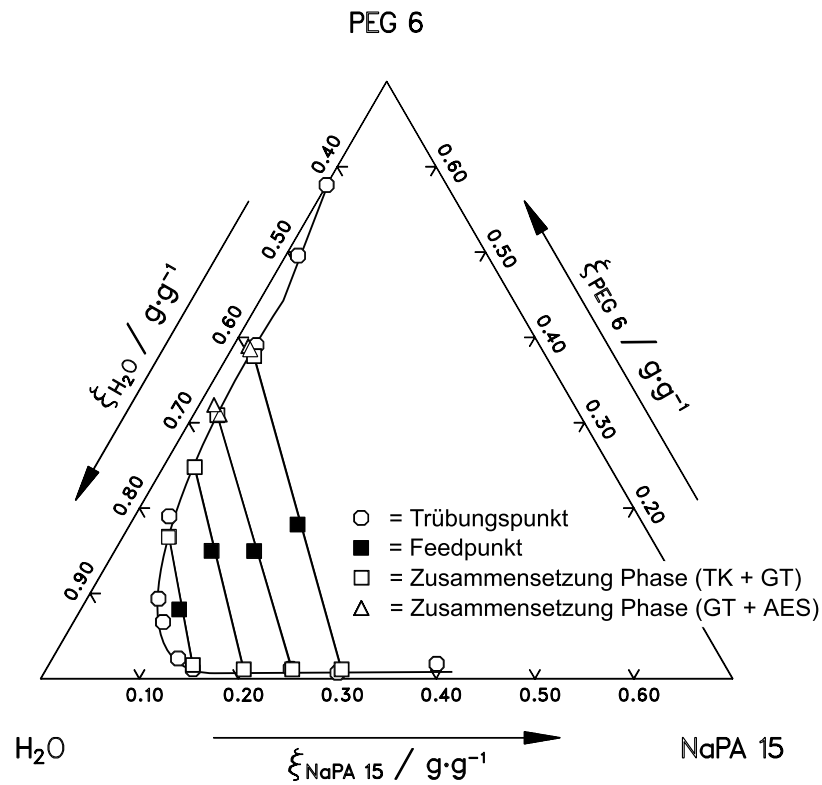


Abbildung B.7: Messwerte im System NaPA 15 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

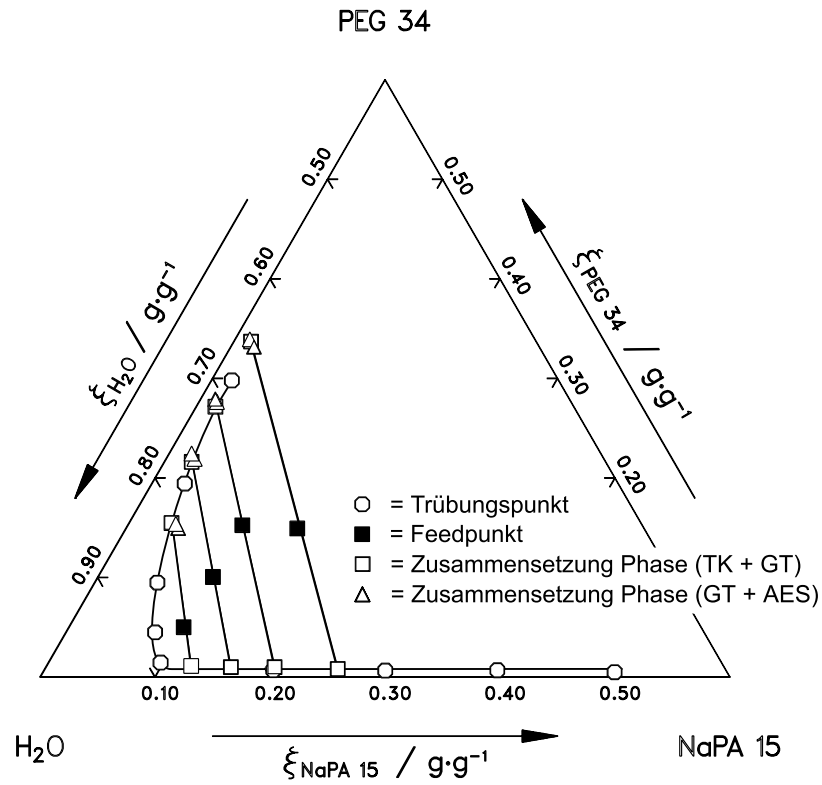


Abbildung B.8: Messwerte im System NaPA 15 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C

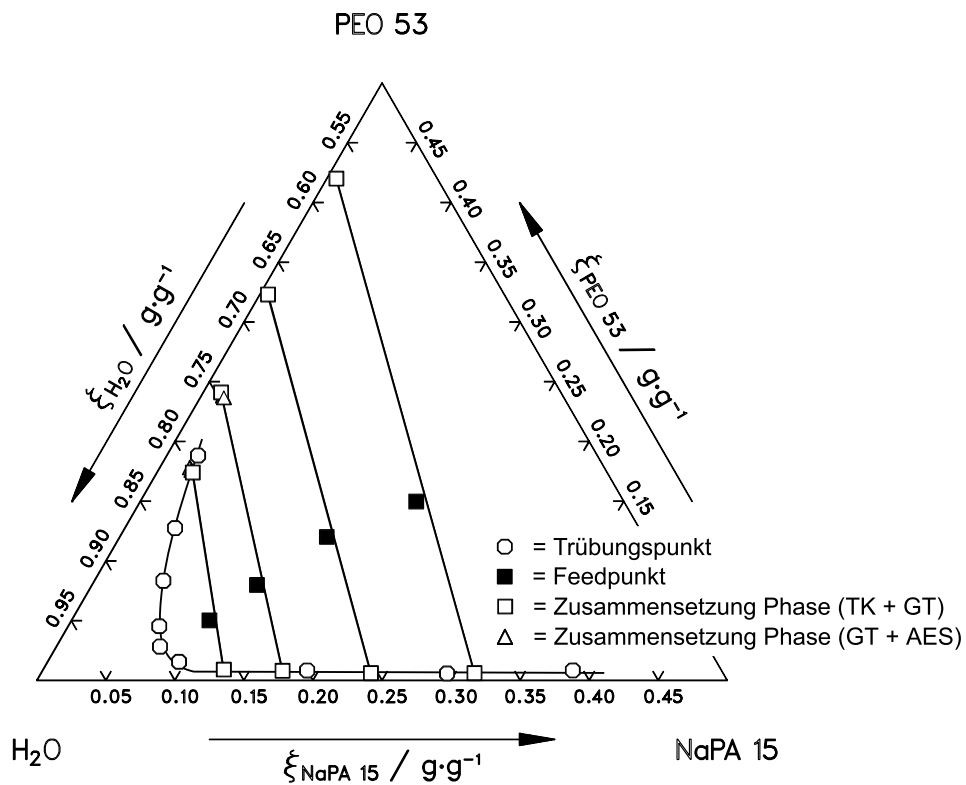


Abbildung B.9: Messwerte im System NaPA 15 / PEO 53 / Wasser bei 25 °C

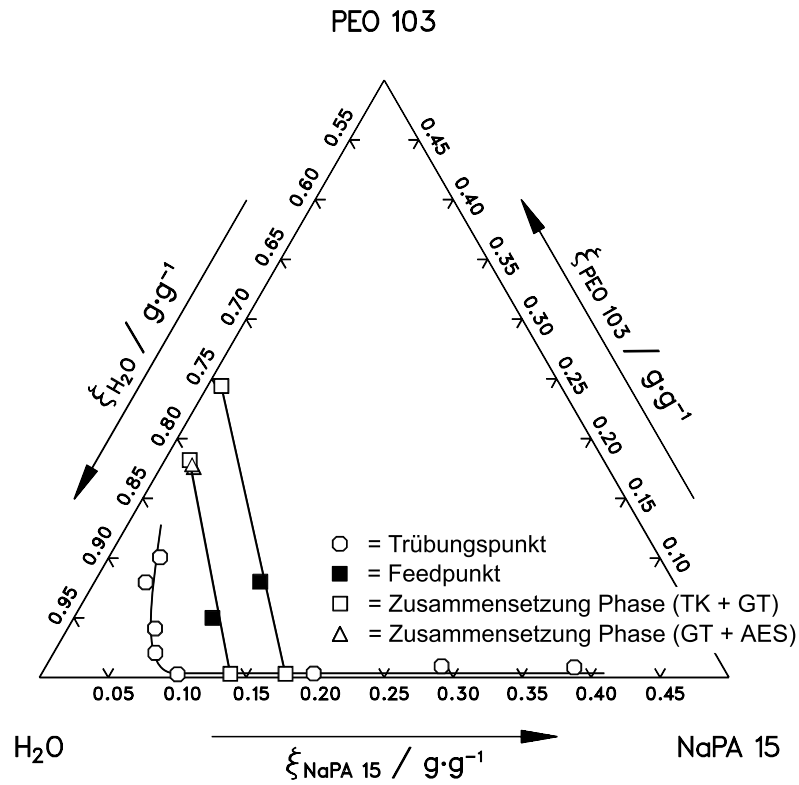


Abbildung B.10: Messwerte im System NaPA 15 / PEO 103 / Wasser bei 25 °C

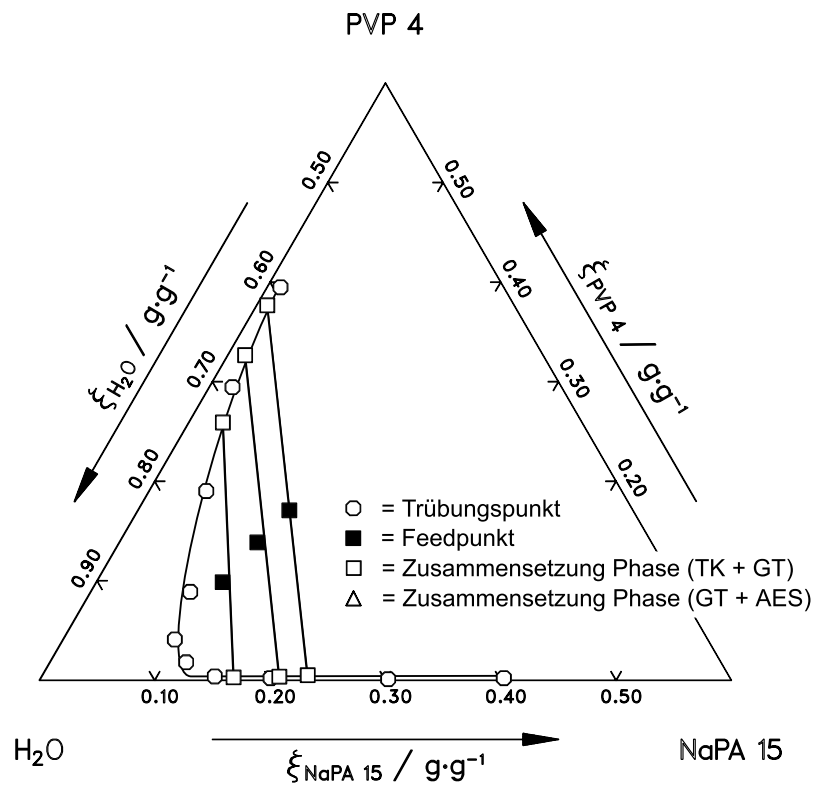


Abbildung B.11: Messwerte im System NaPA 15 / PVP 4 / Wasser bei 25 °C

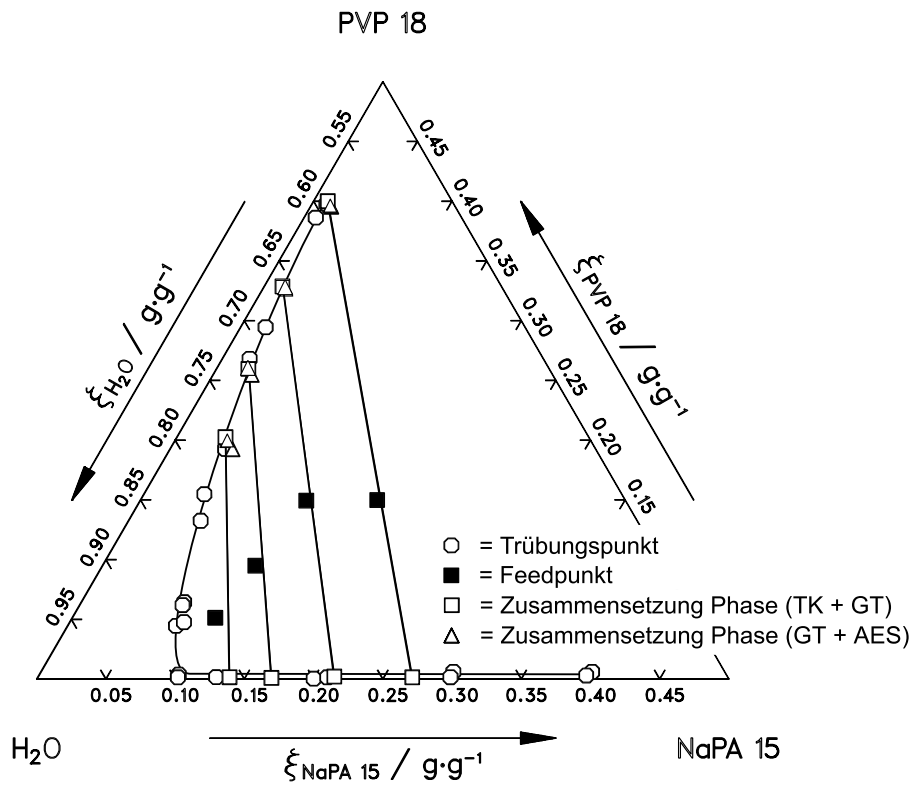


Abbildung B.12: Messwerte im System NaPA 15 / PVP 18 / Wasser bei 25 °C

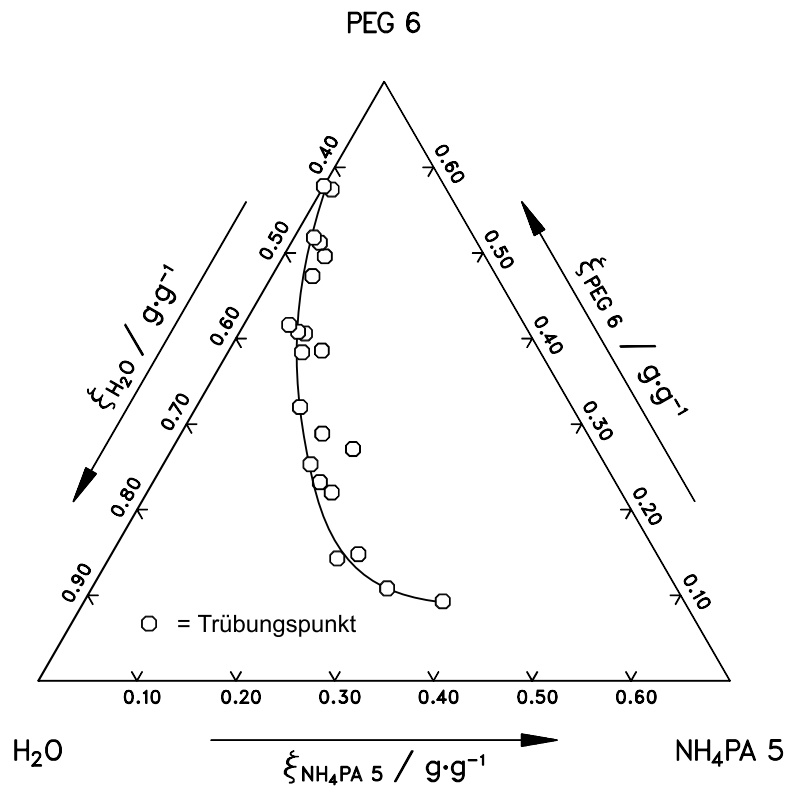


Abbildung B.13: Messwerte im System NH<sub>4</sub>PA 5 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

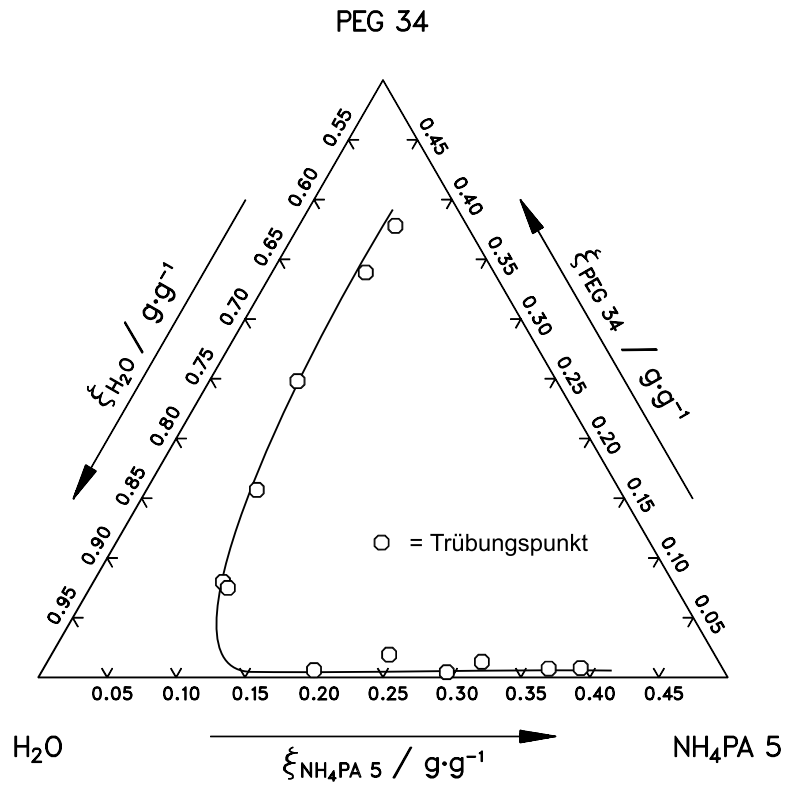


Abbildung B.14: Messwerte im System NH<sub>4</sub>PA 5 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C

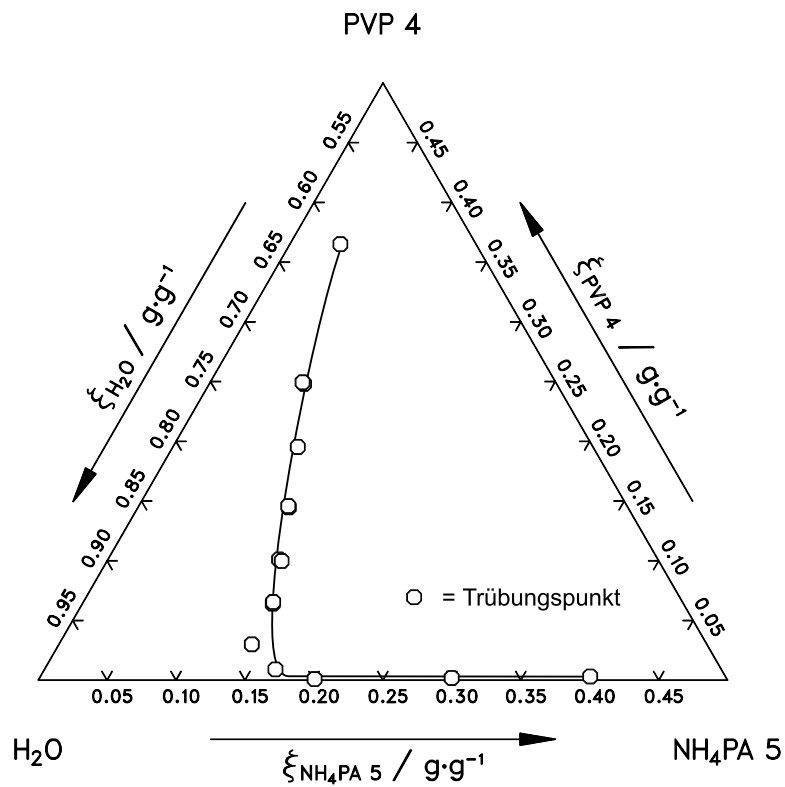


Abbildung B.15: Messwerte im System NH<sub>4</sub>PA 5 / PVP 4 / Wasser bei 25 °C

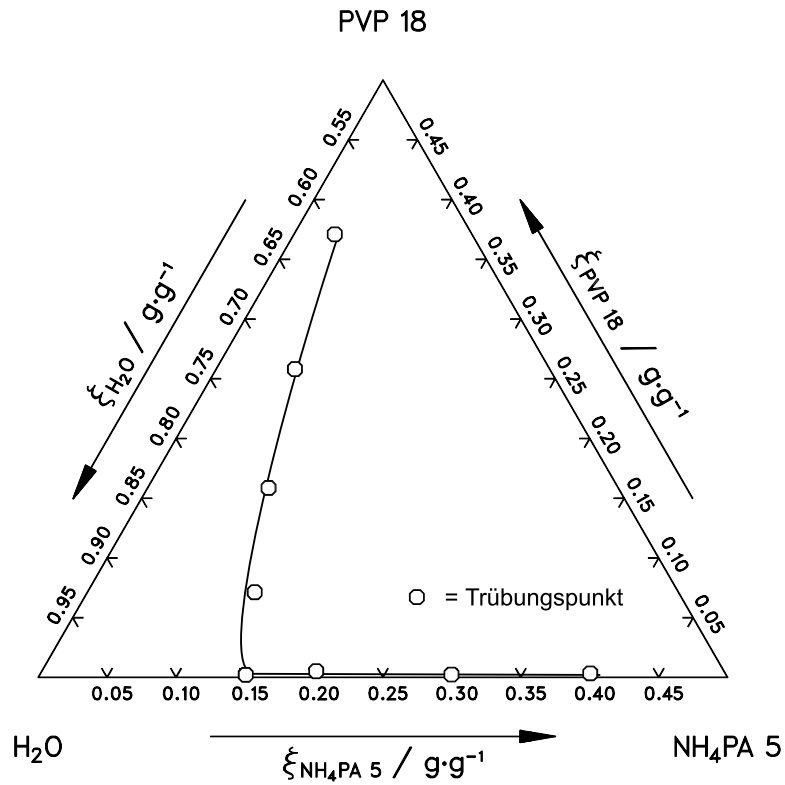


Abbildung B.16: Messwerte im System  $\text{NH}_4\text{PA 5}$  / PVP 18 / Wasser bei 25 °C

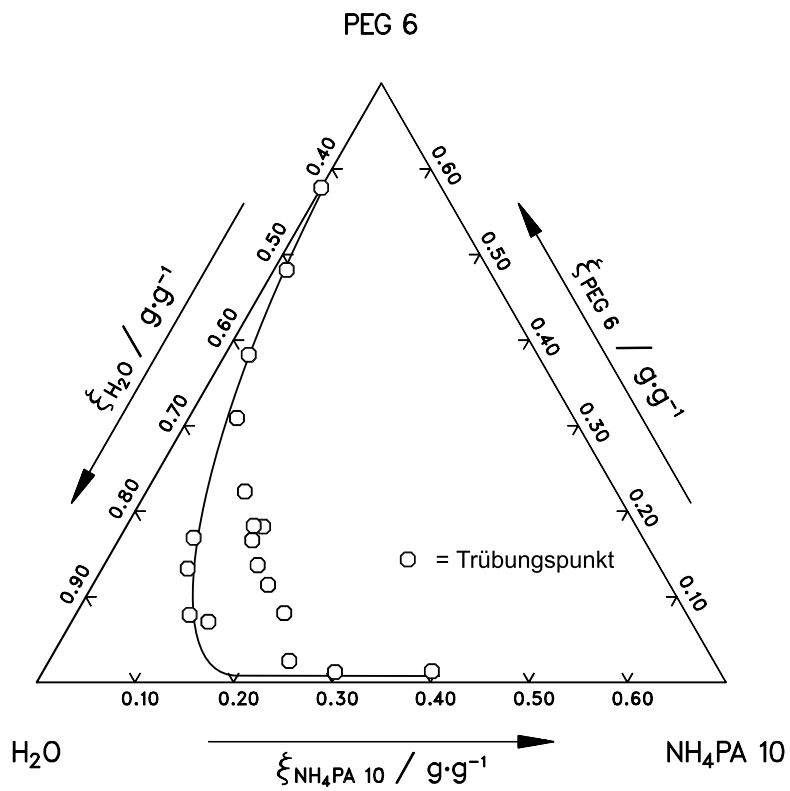


Abbildung B.17: Messwerte im System  $\text{NH}_4\text{PA 10}$  / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

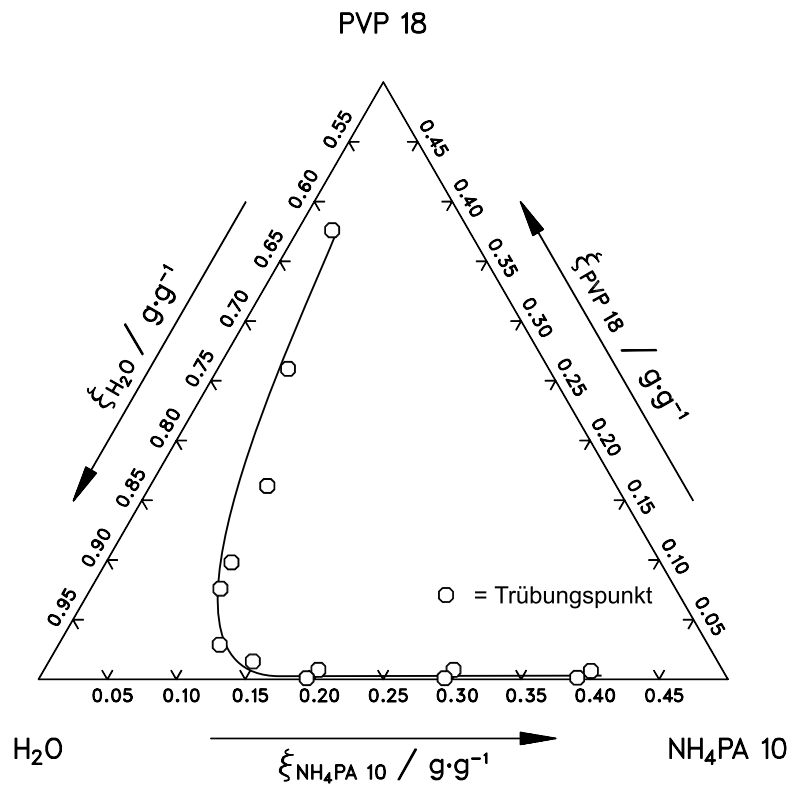


Abbildung B.18: Messwerte im System  $\text{NH}_4\text{PA 10}$  / PVP 18 / Wasser bei 25 °C

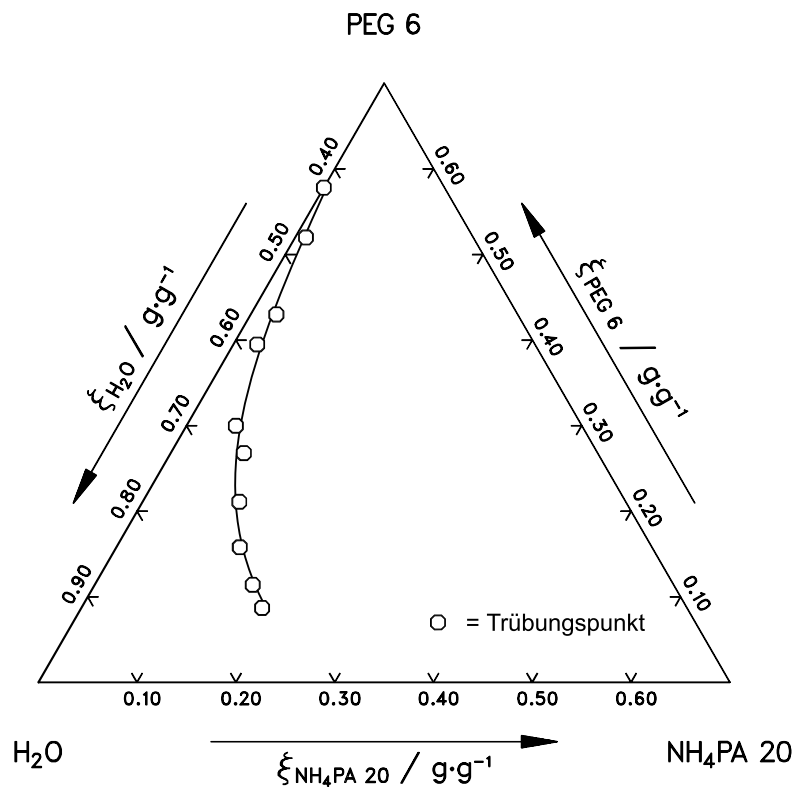


Abbildung B.19: Messwerte im System  $\text{NH}_4\text{PA 20}$  / PEG 6 / Wasser bei 25 °C



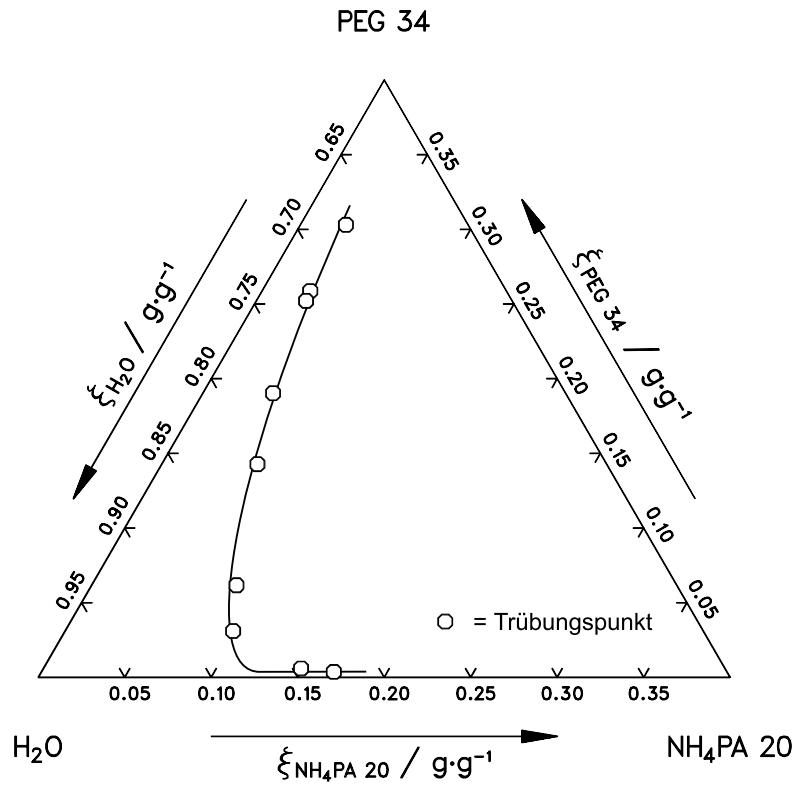


Abbildung B.20: Messwerte im System  $\text{NH}_4\text{PA 20}$  / PEG 34 / Wasser bei 25 °C

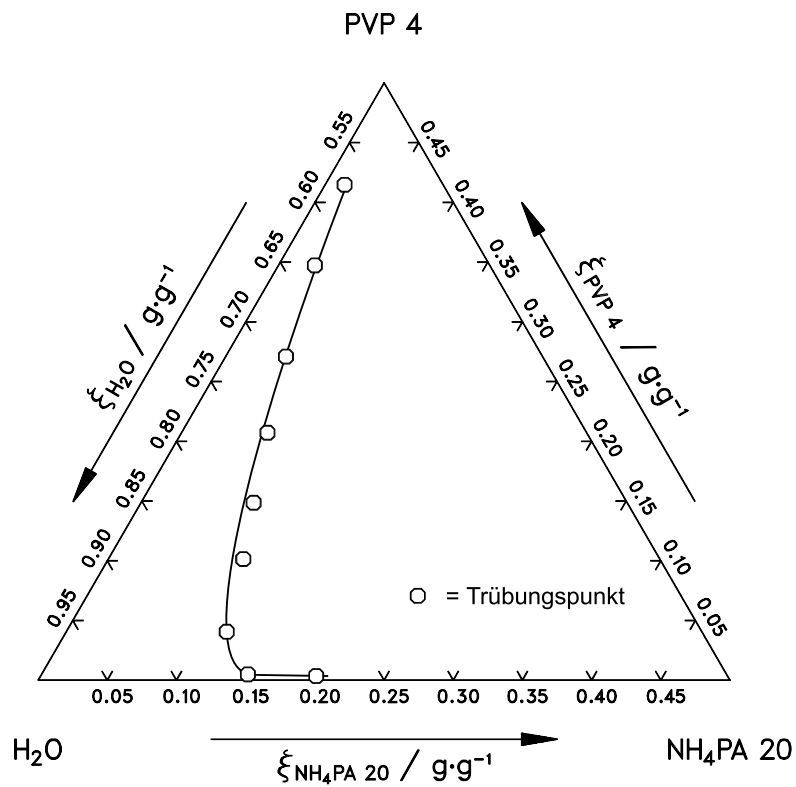


Abbildung B.21: Messwerte im System  $\text{NH}_4\text{PA 20}$  / PVP 4 / Wasser bei 25 °C

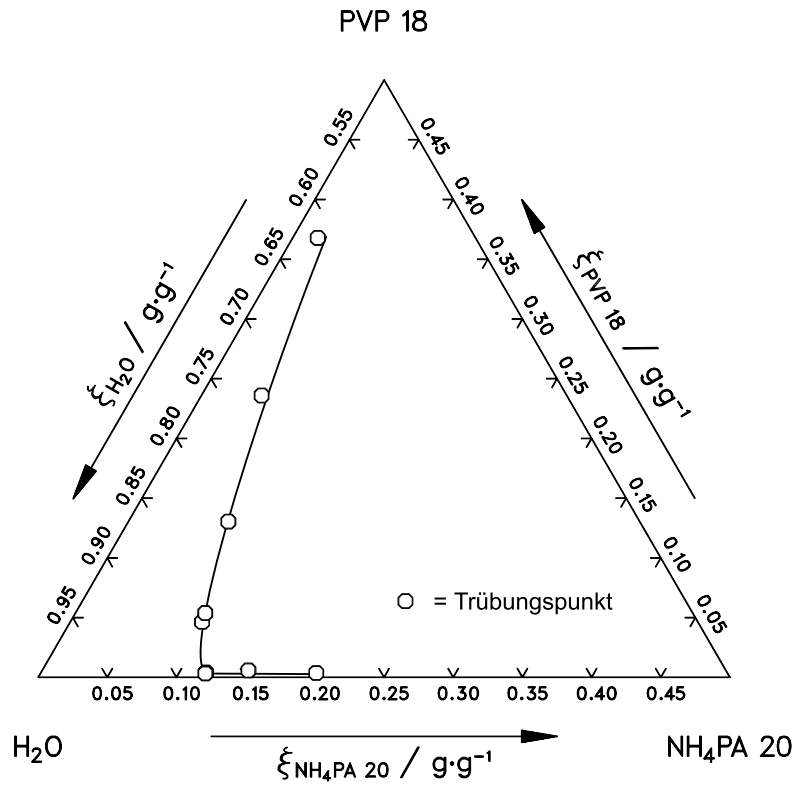


Abbildung B.22: Messwerte im System  $\text{NH}_4\text{PA 20}$  / PVP 18 / Wasser bei 25 °C

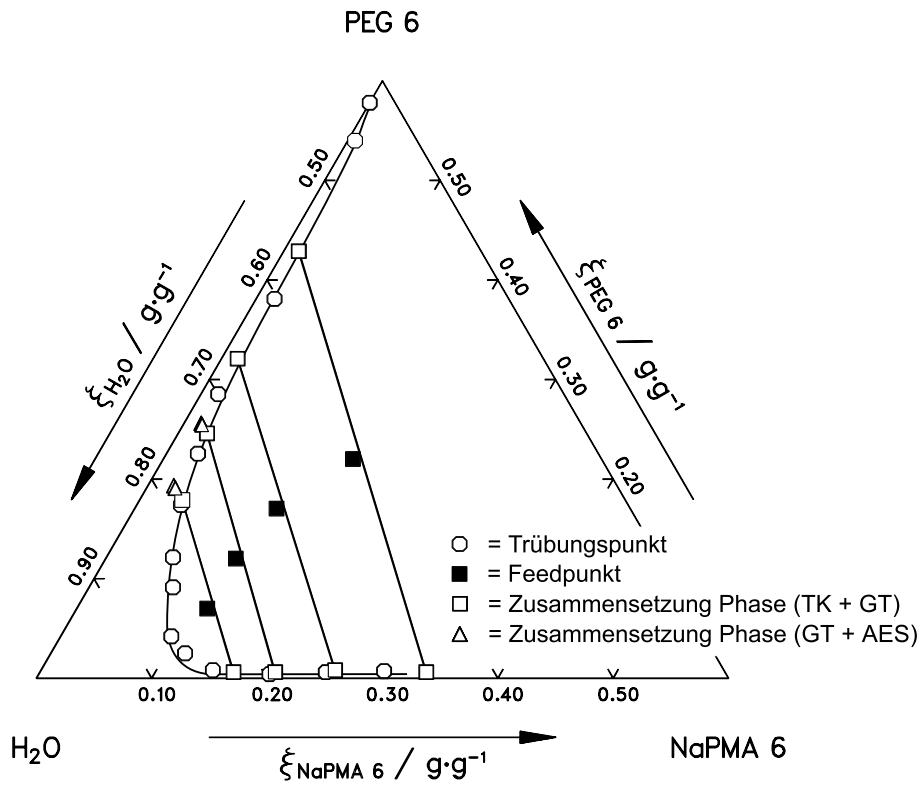


Abbildung B.23: Messwerte im System NaPMA 6 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

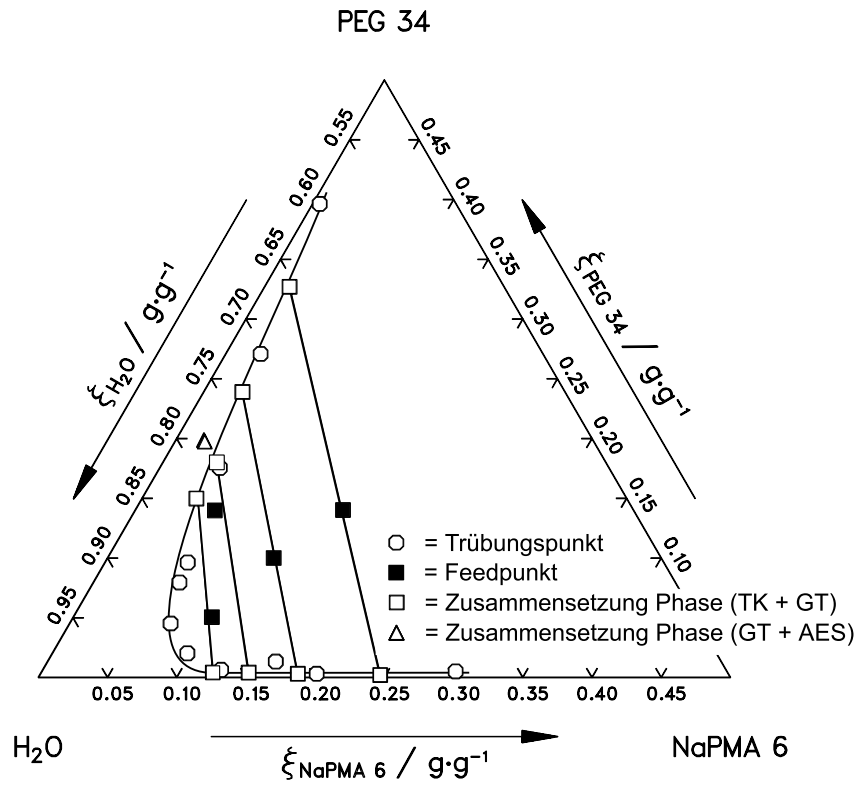


Abbildung B.24: Messwerte im System NaPMA 6 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C

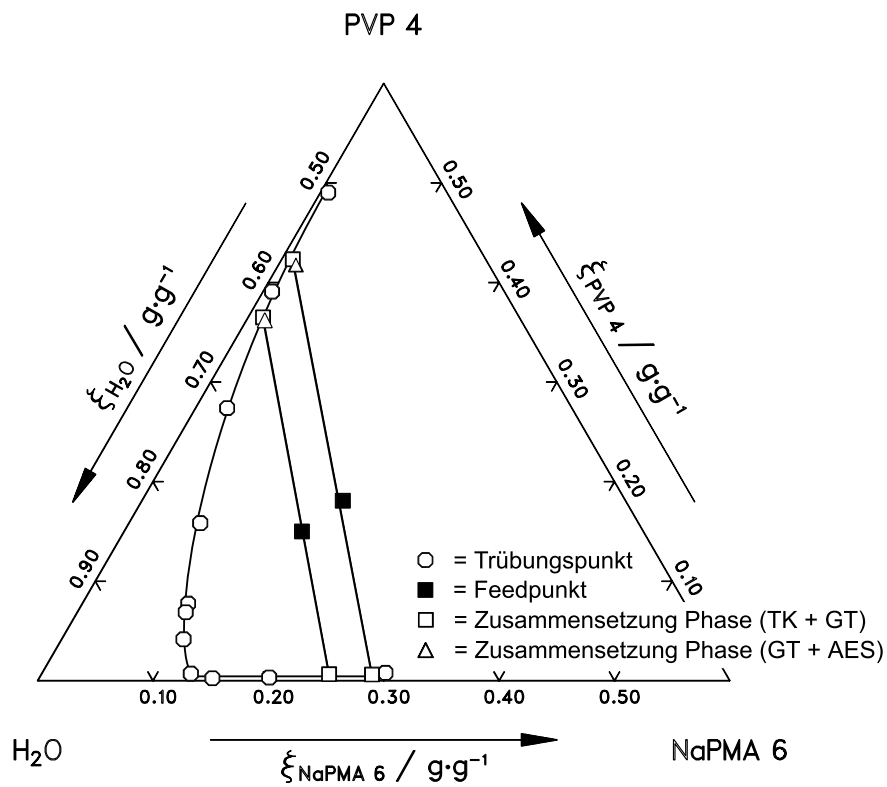


Abbildung B.25: Messwerte im System NaPMA 6 / PVP 4 / Wasser bei 25 °C

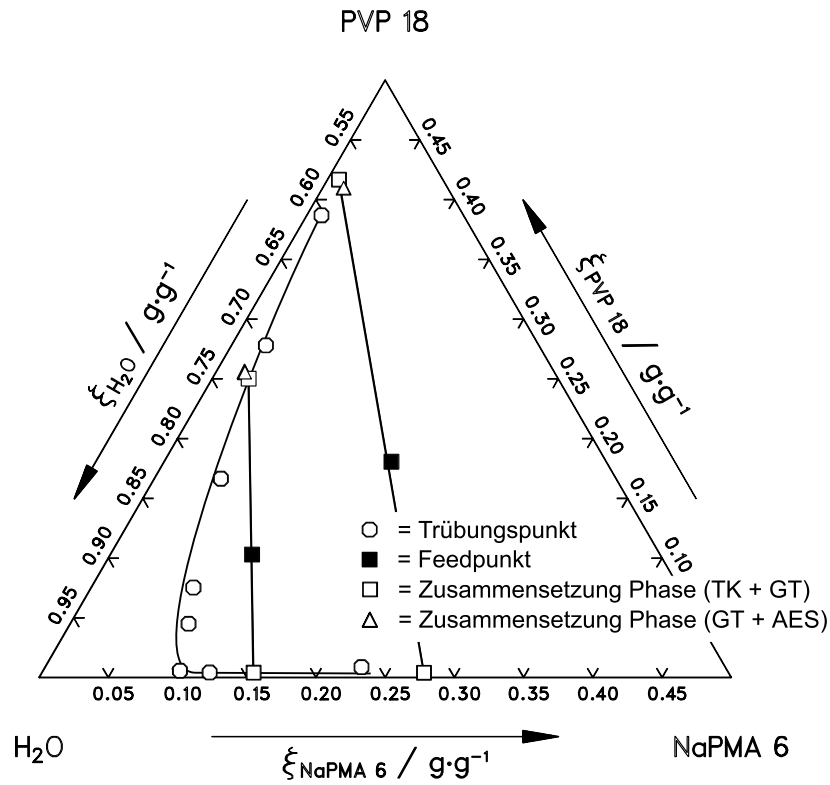


Abbildung B.26: Messwerte im System NaPMA 6 / PVP 18 / Wasser bei 25 °C

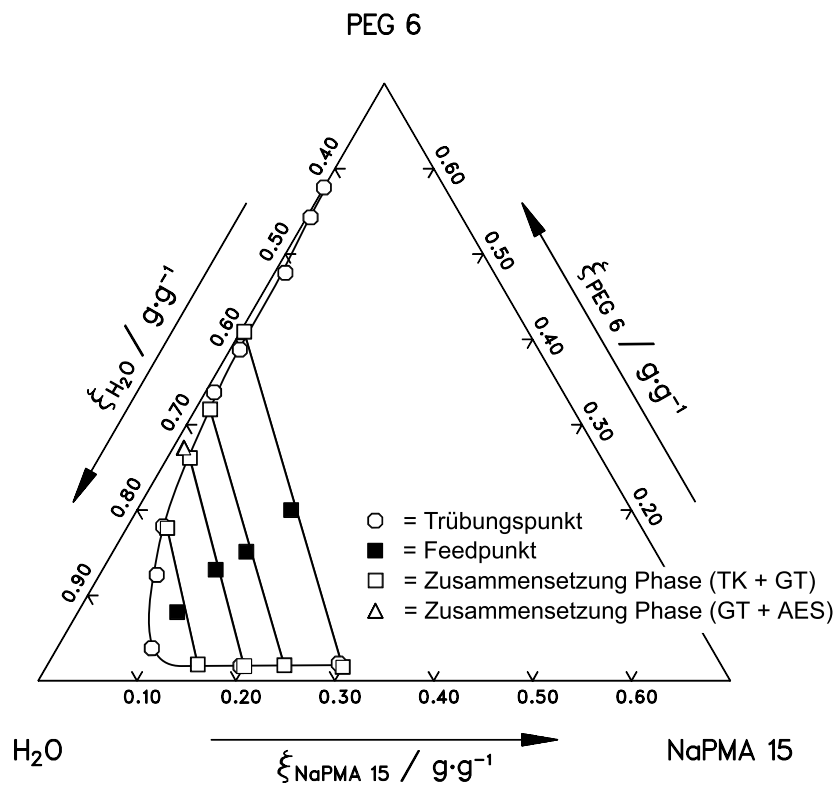


Abbildung B.27: Messwerte im System NaPMA 15 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

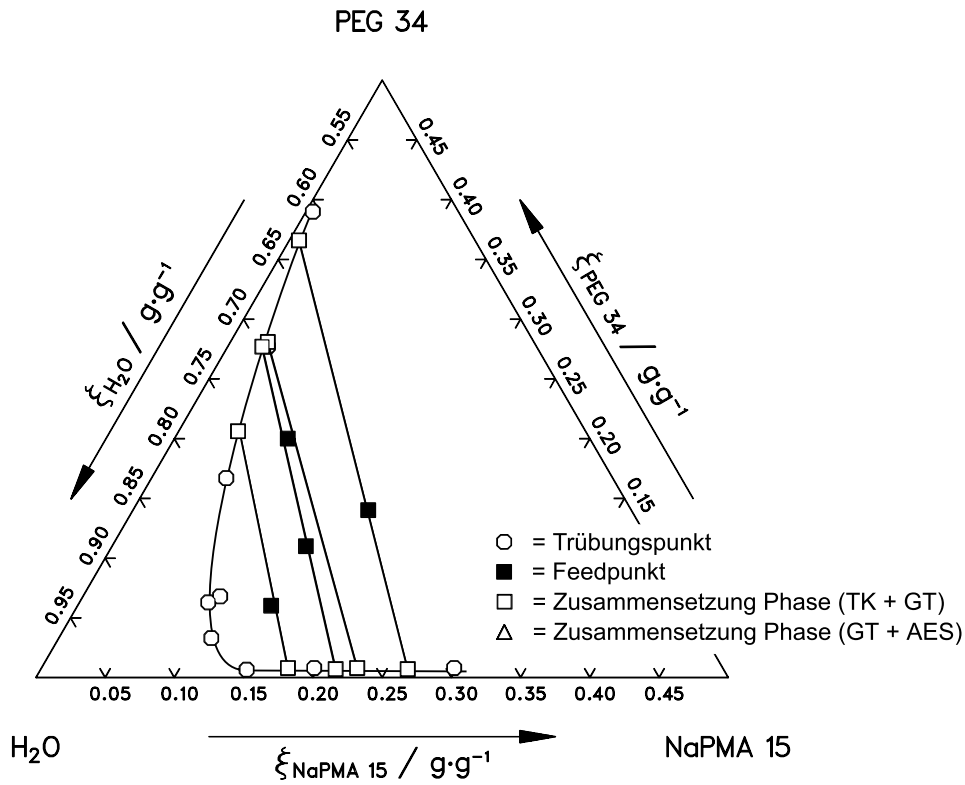


Abbildung B.28: Messwerte im System NaPMA 15 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C

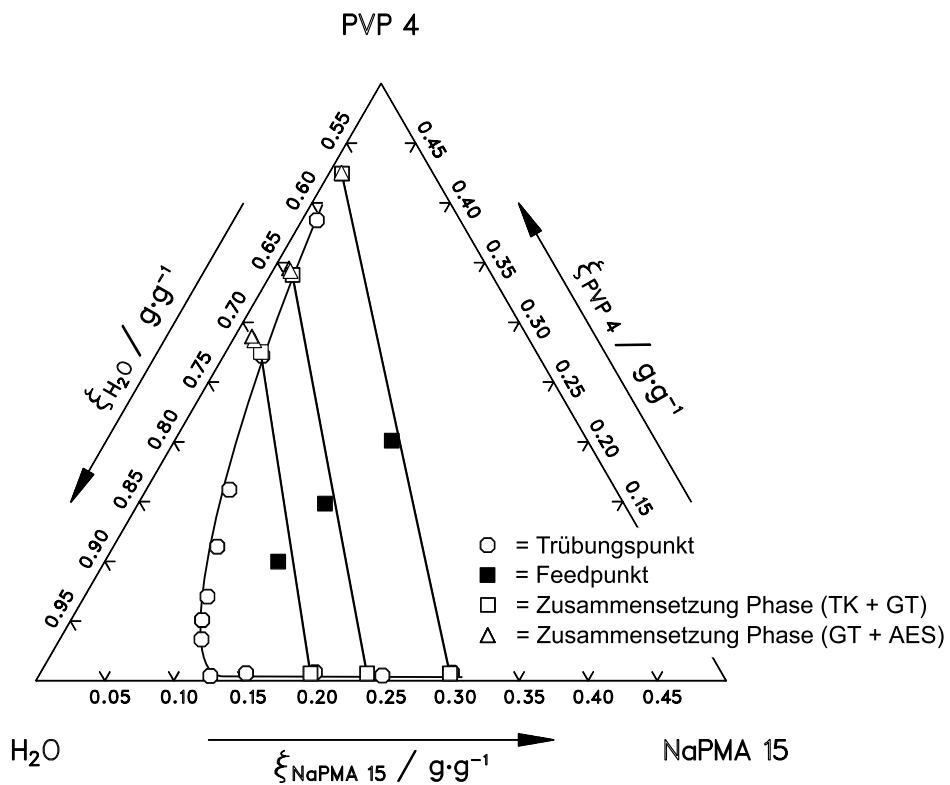


Abbildung B.29: Messwerte im System NaPMA 15 / PVP 4 / Wasser bei 25 °C

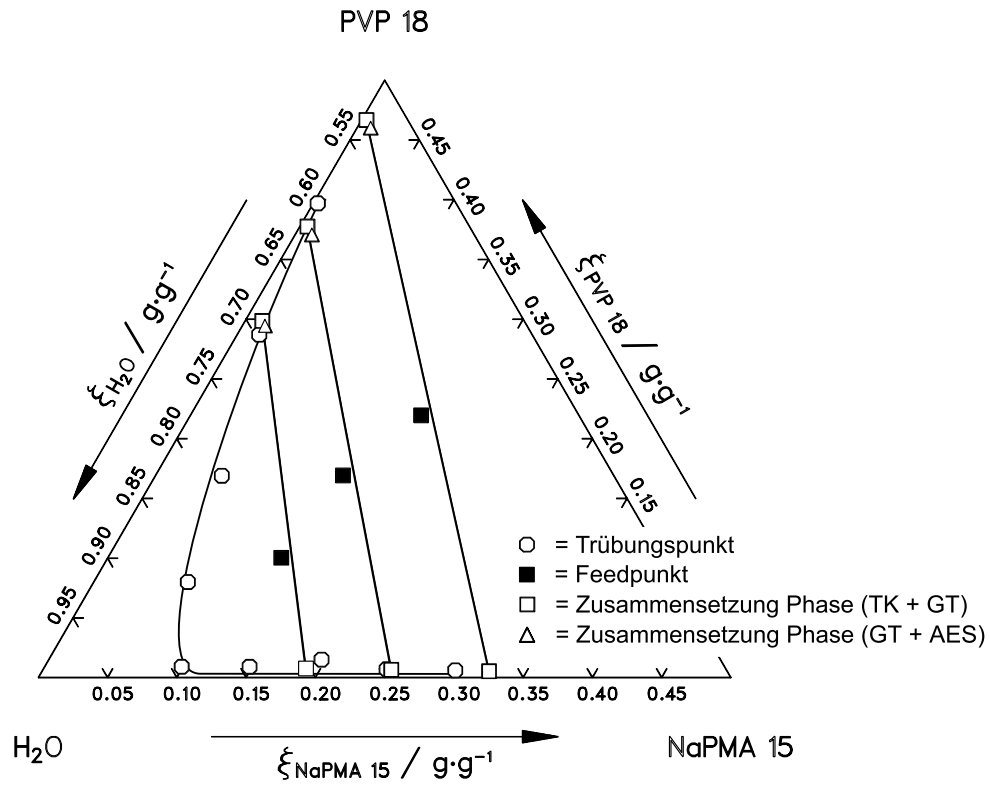


Abbildung B.30: Messwerte im System NaPMA 15 / PVP 18 / Wasser bei 25 °C

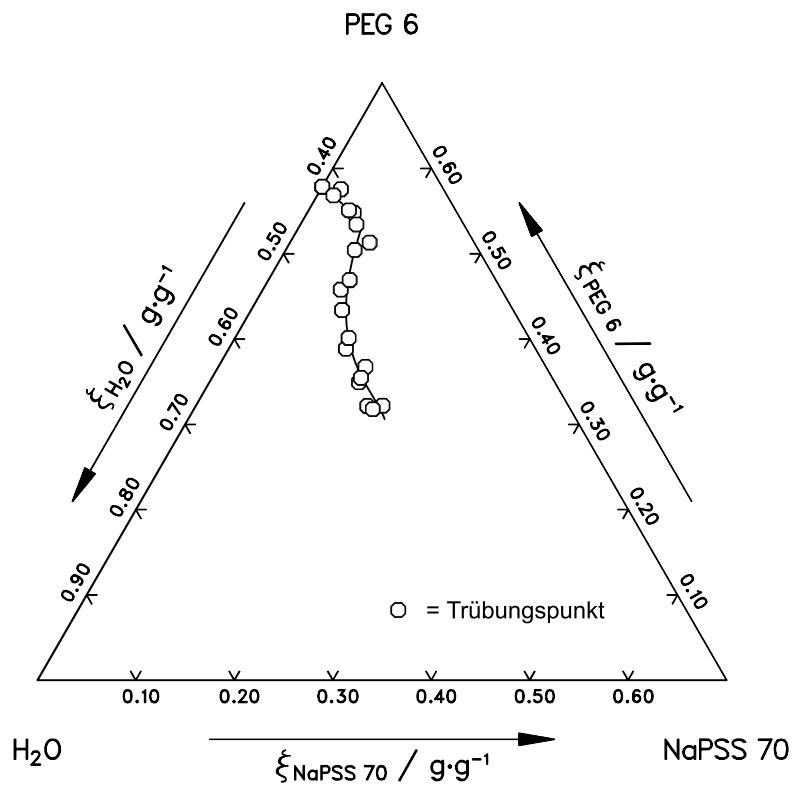


Abbildung B.31: Messwerte im System NaPSS 70 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

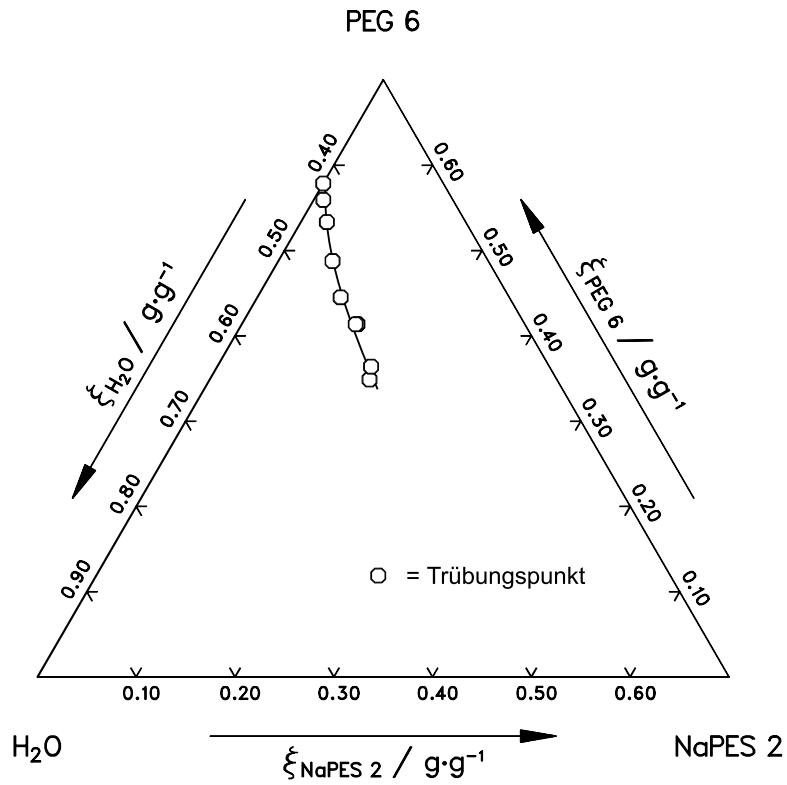


Abbildung B.32: Messwerte im System NaPES 2 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

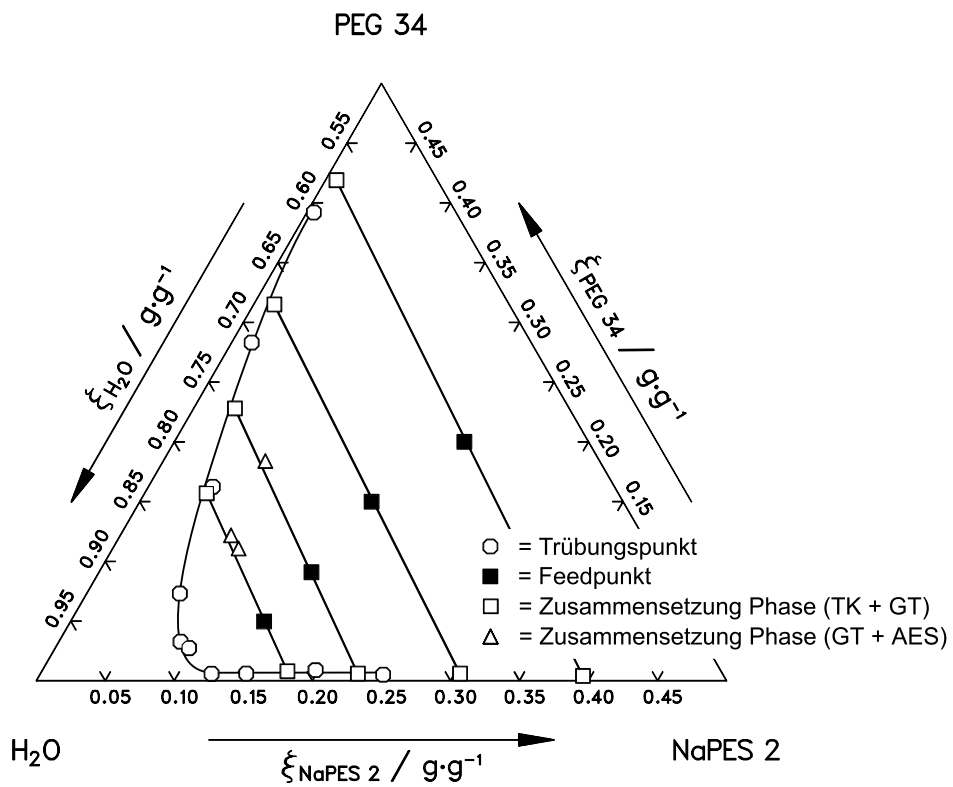


Abbildung B.33: Messwerte im System NaPES 2 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C

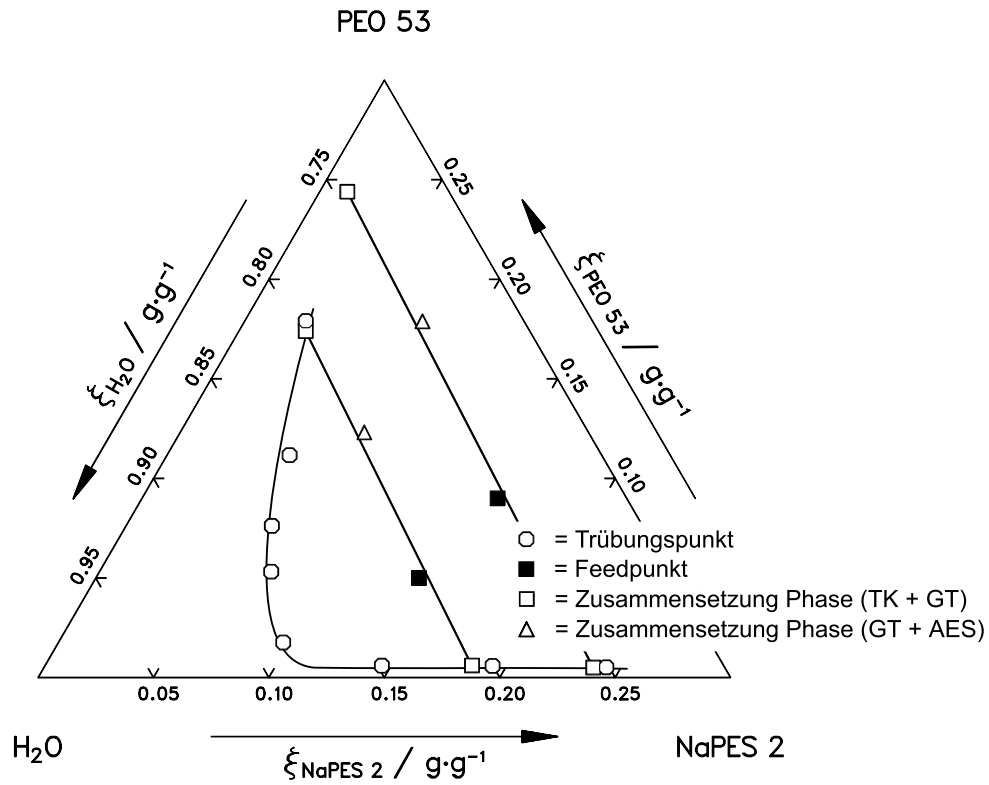


Abbildung B.34: Messwerte im System NaPES 2 / PEO 53 / Wasser bei 25 °C

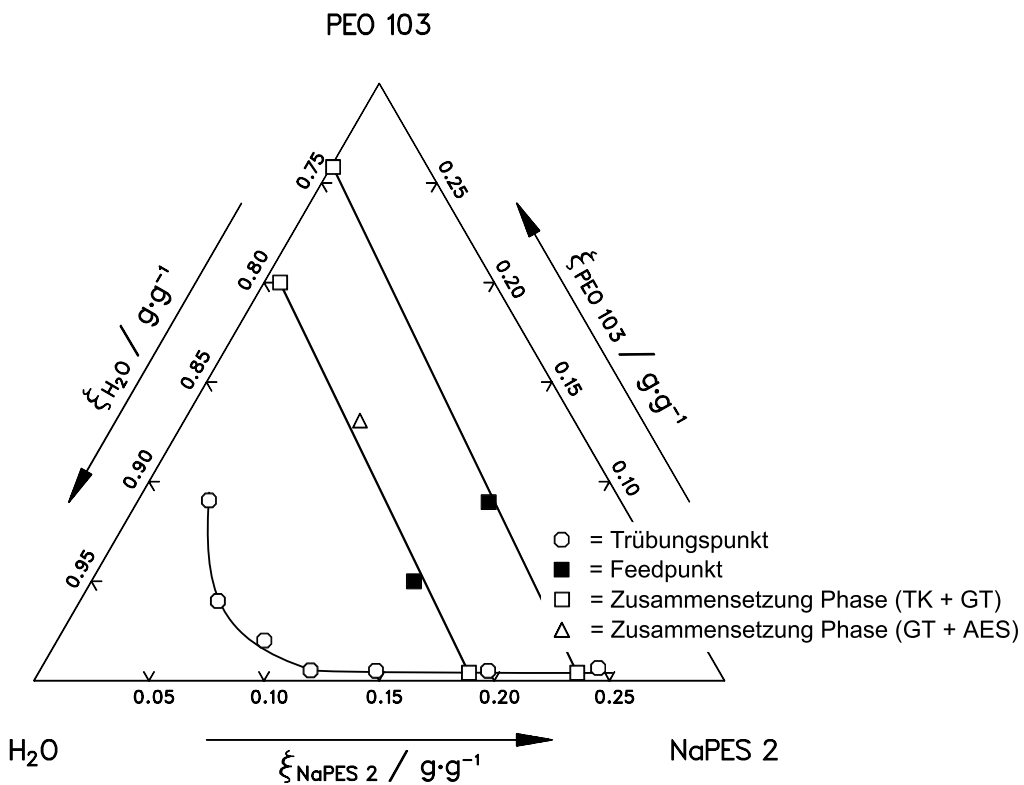


Abbildung B.35: Messwerte im System NaPES 2 / PEO 103 / Wasser bei 25 °C



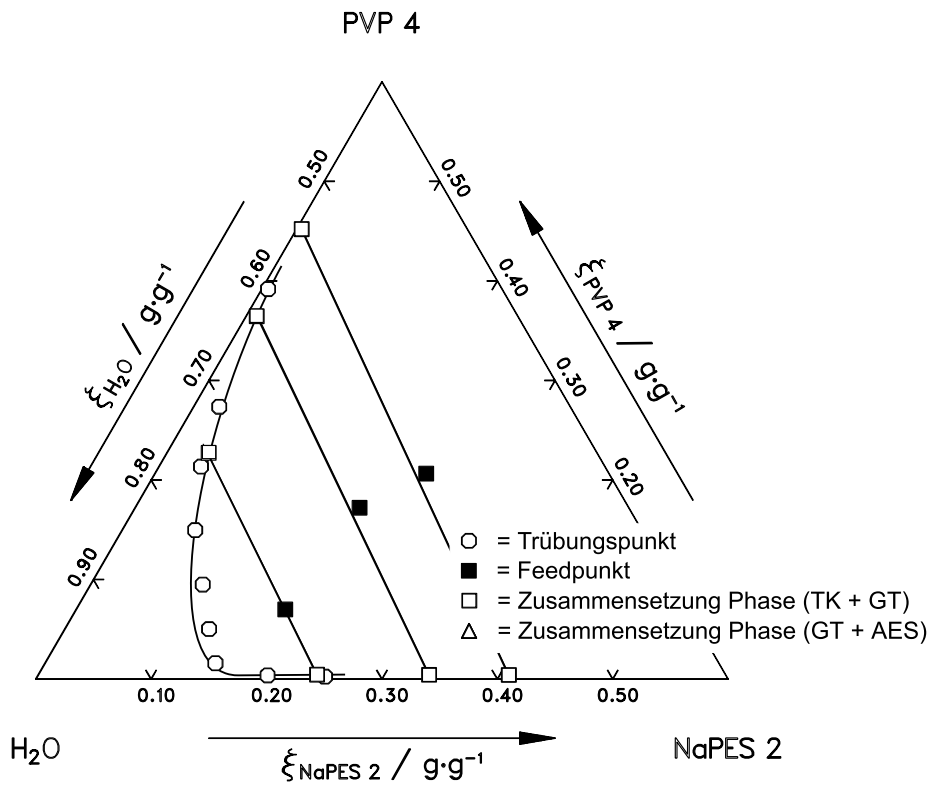


Abbildung B.36: Messwerte im System NaPES 2 / PVP 4 / Wasser bei 25 °C

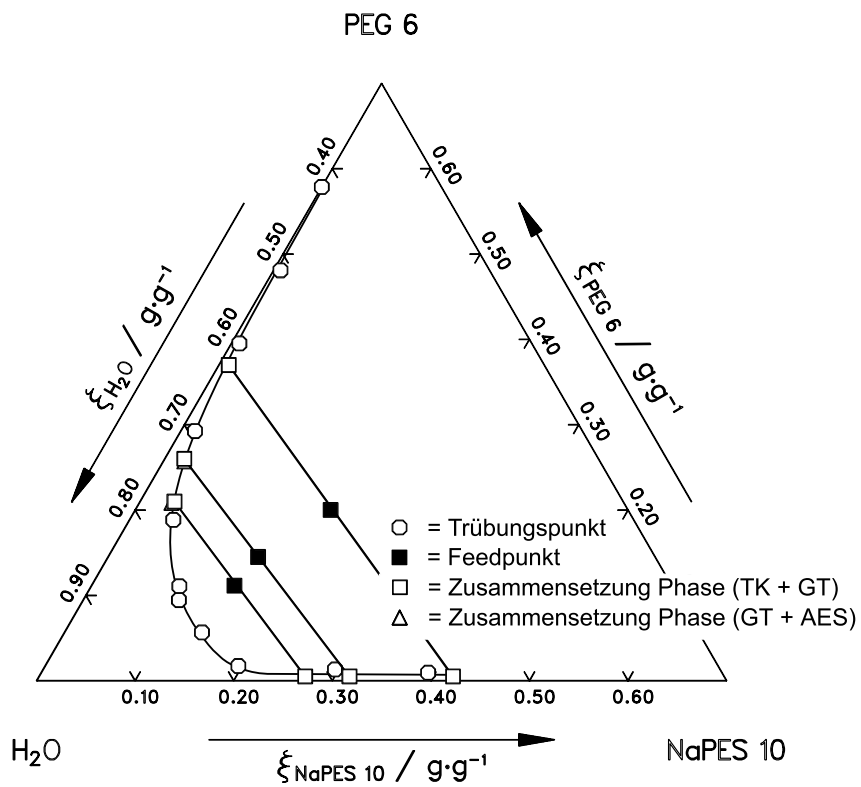


Abbildung B.37: Messwerte im System NaPES 10 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

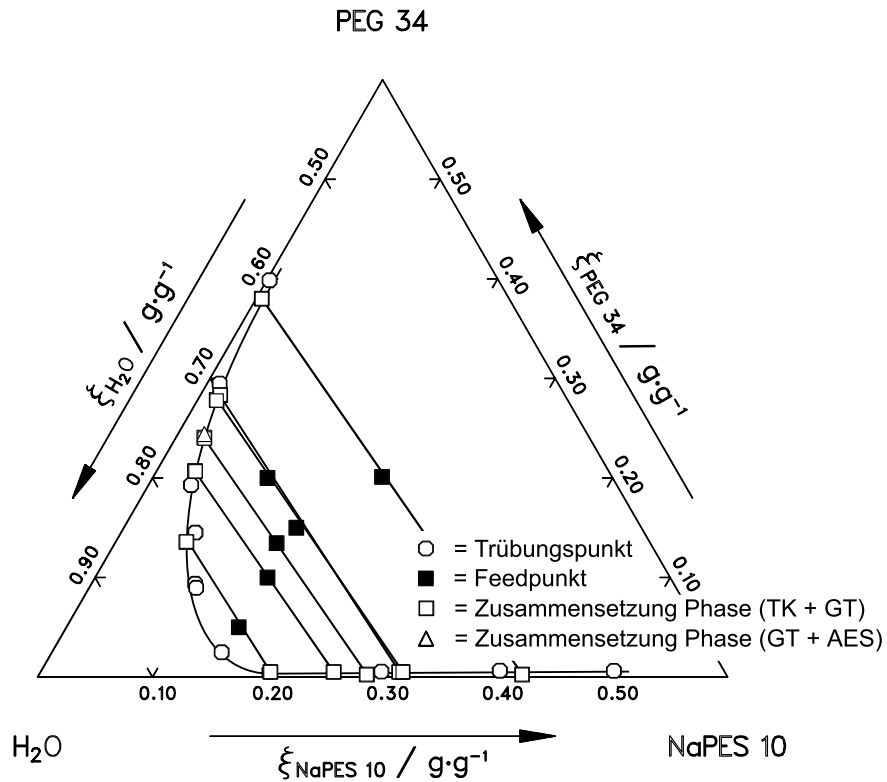


Abbildung B.38: Messwerte im System NaPES 10 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C

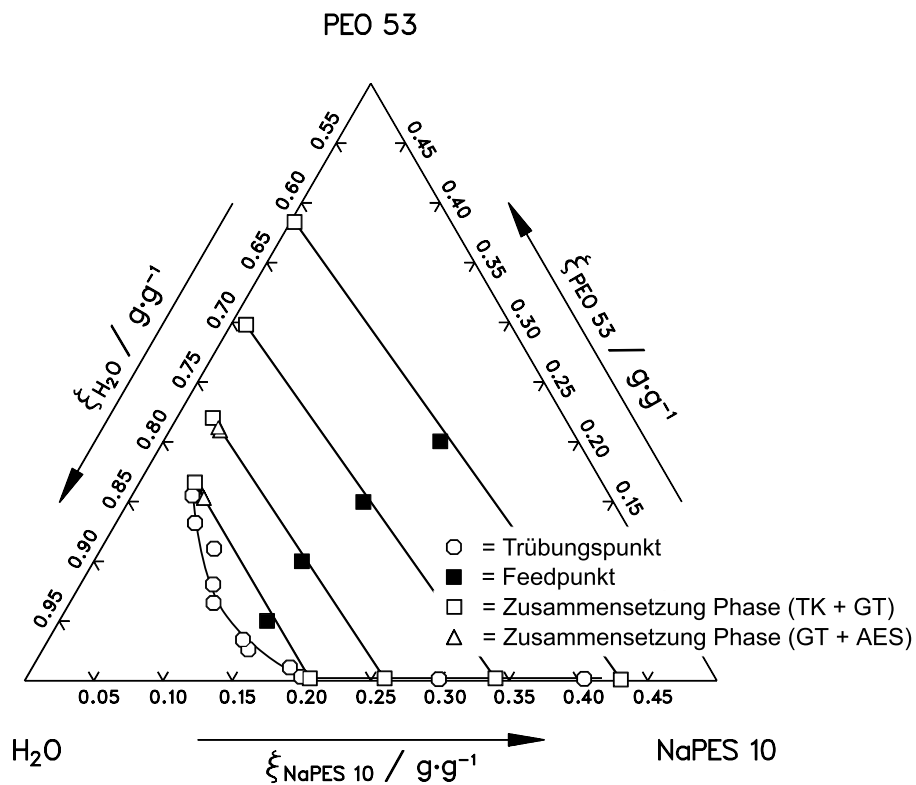


Abbildung B.39: Messwerte im System NaPES 10 / PEO 53 / Wasser bei 25 °C

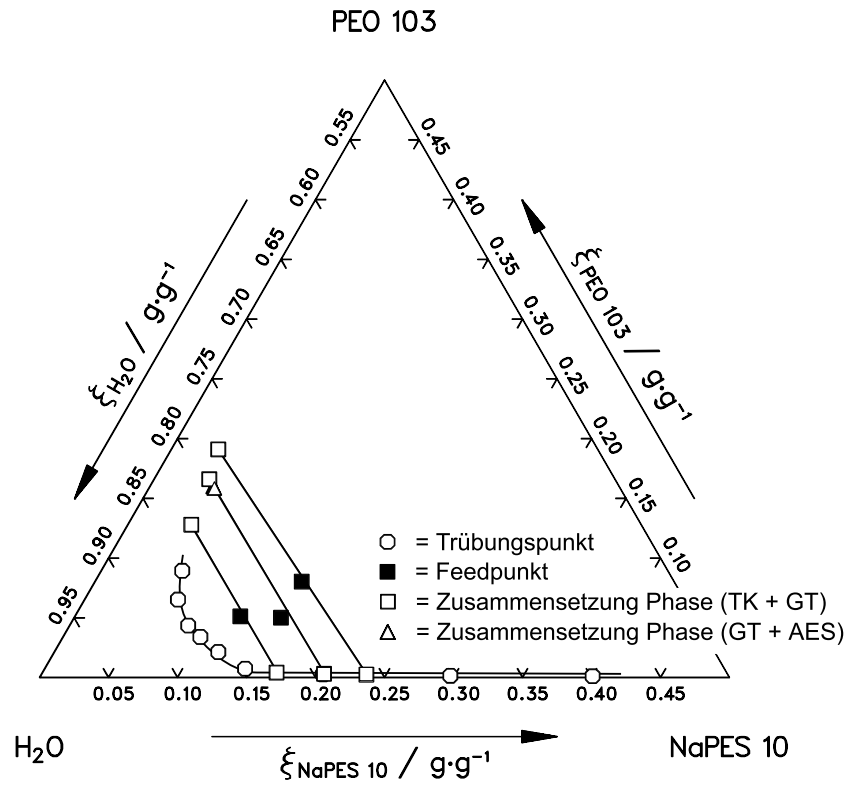


Abbildung B.40: Messwerte im System NaPES 10 / PEO 103 / Wasser bei 25 °C

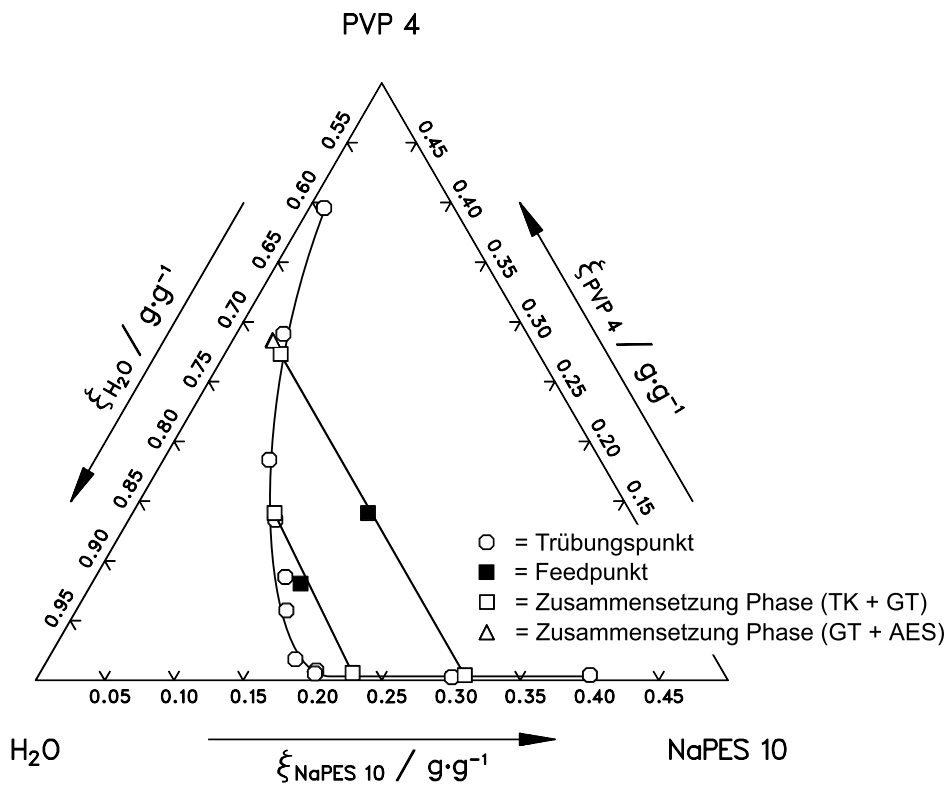


Abbildung B.41: Messwerte im System NaPES 10 / PVP 4 / Wasser bei 25 °C

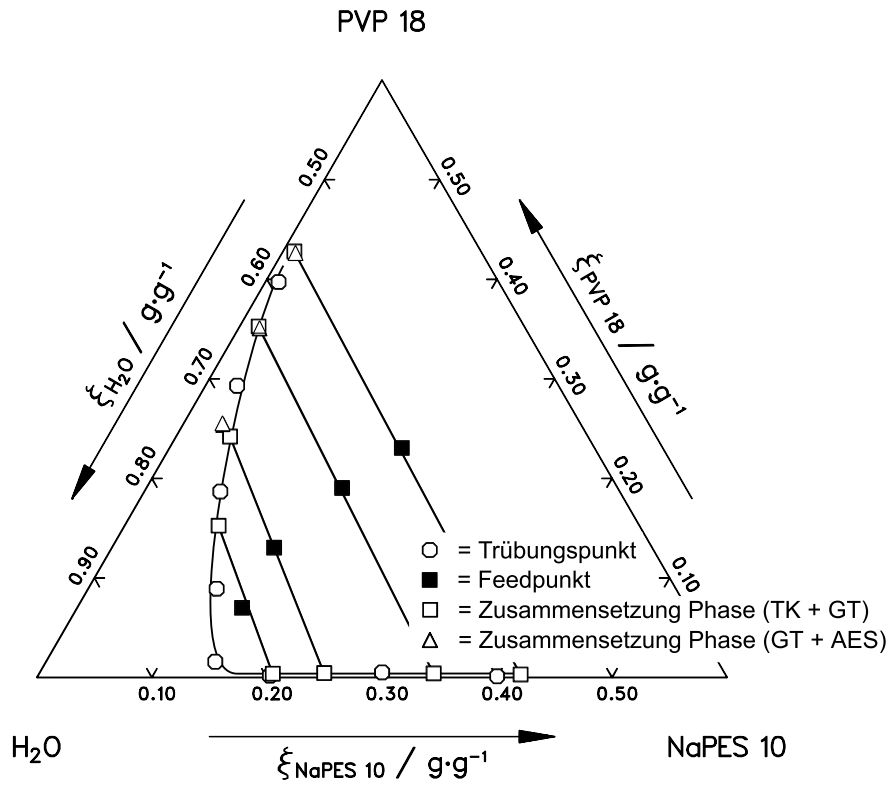


Abbildung B.42: Messwerte im System NaPES 10 / PVP 18 / Wasser bei 25 °C

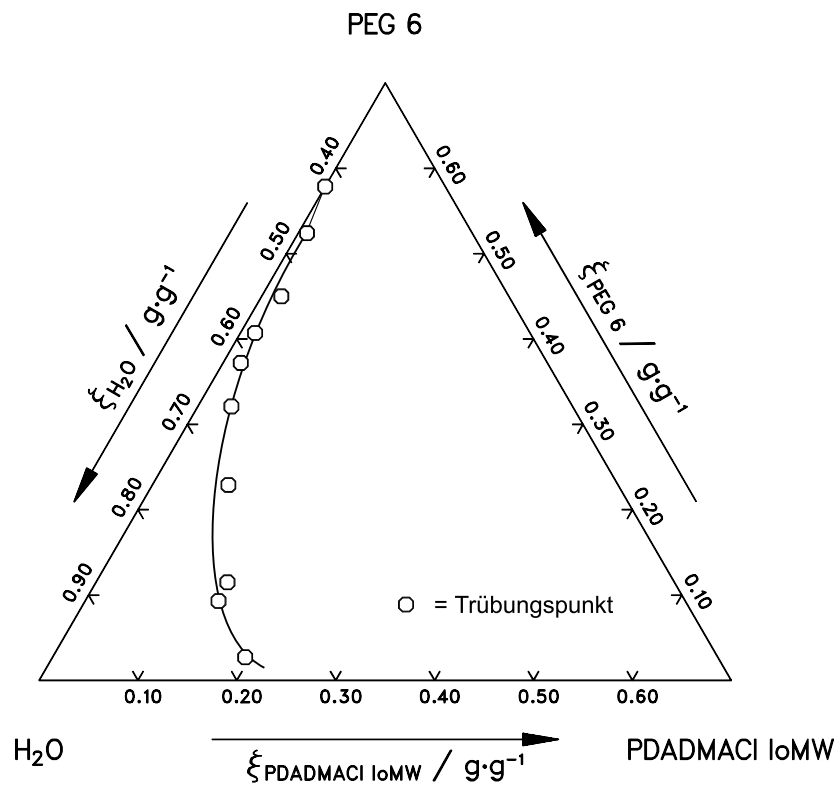


Abbildung B.43: Messwerte im System PDADMACI 10MW / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

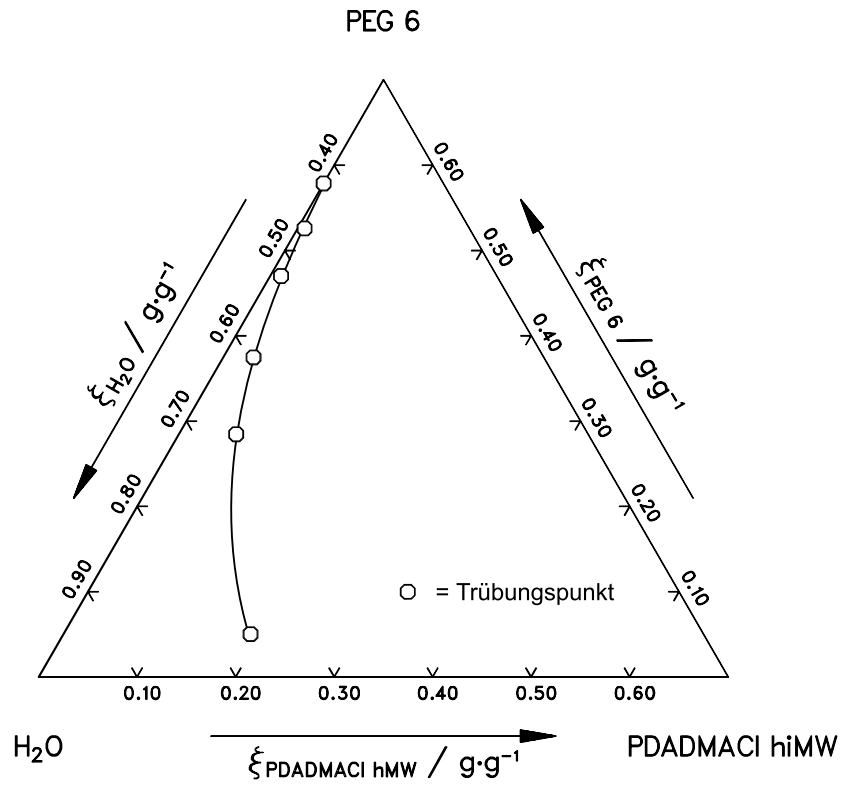


Abbildung B.44: Messwerte im System PDADMACI hiMW / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

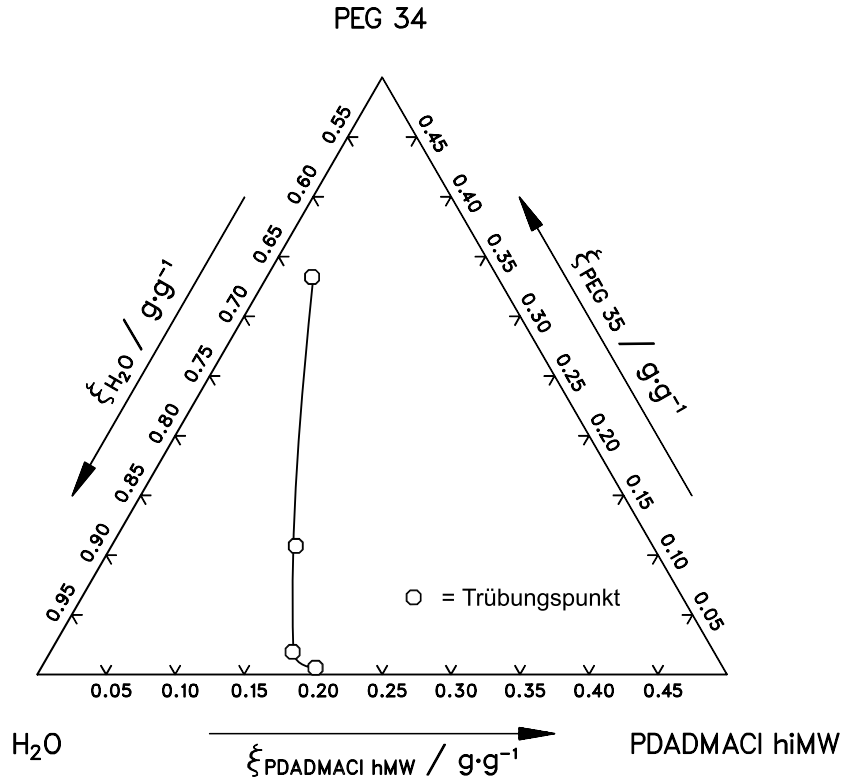


Abbildung B.45: Messwerte im System PDADMACI hiMW / PEG 34 / Wasser bei 25 °C

### B.2.2 Versuchstemperatur 50 °C

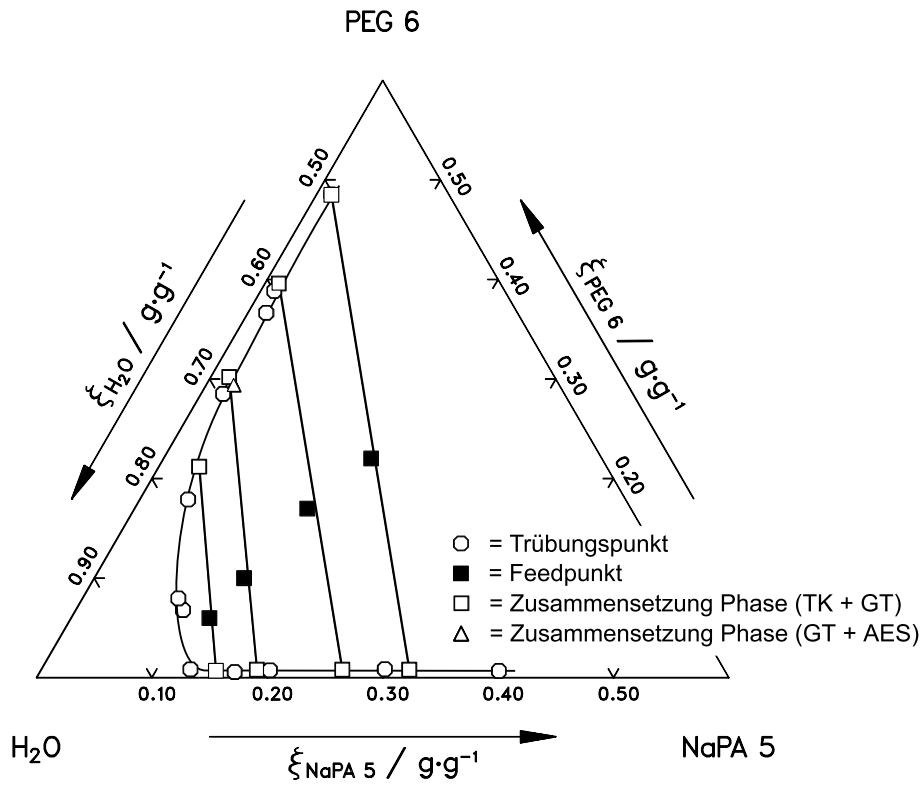


Abbildung B.46: Messwerte im System NaPA 5 / PEG 6 / Wasser bei 50 °C

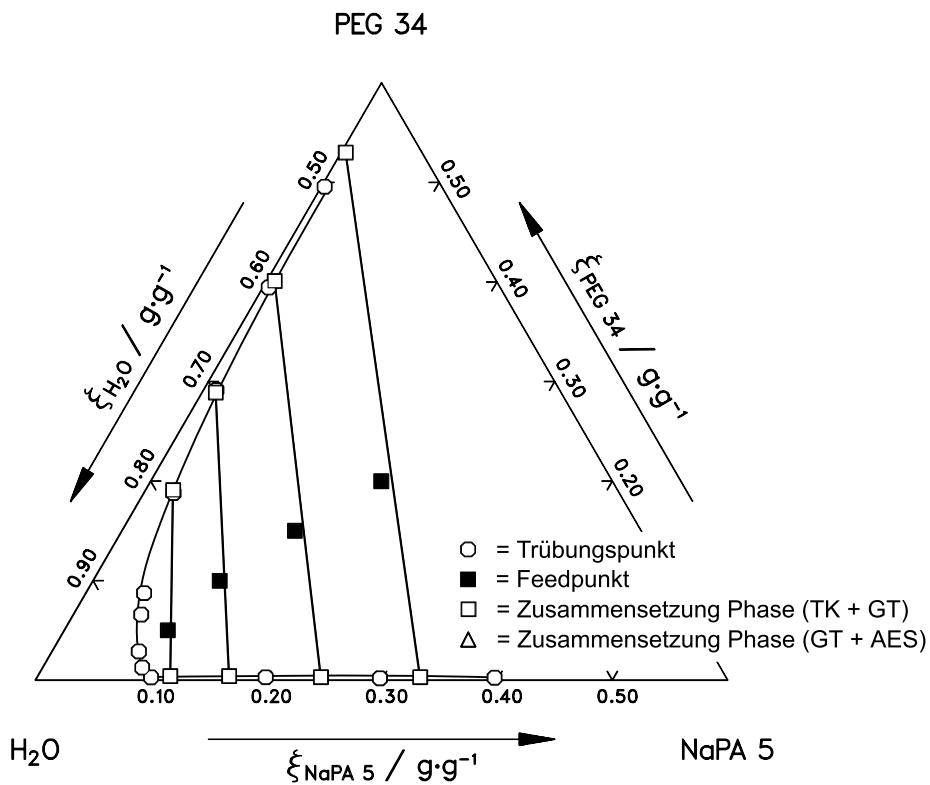


Abbildung B.47: Messwerte im System NaPA 5 / PEG 34 / Wasser bei 50 °C

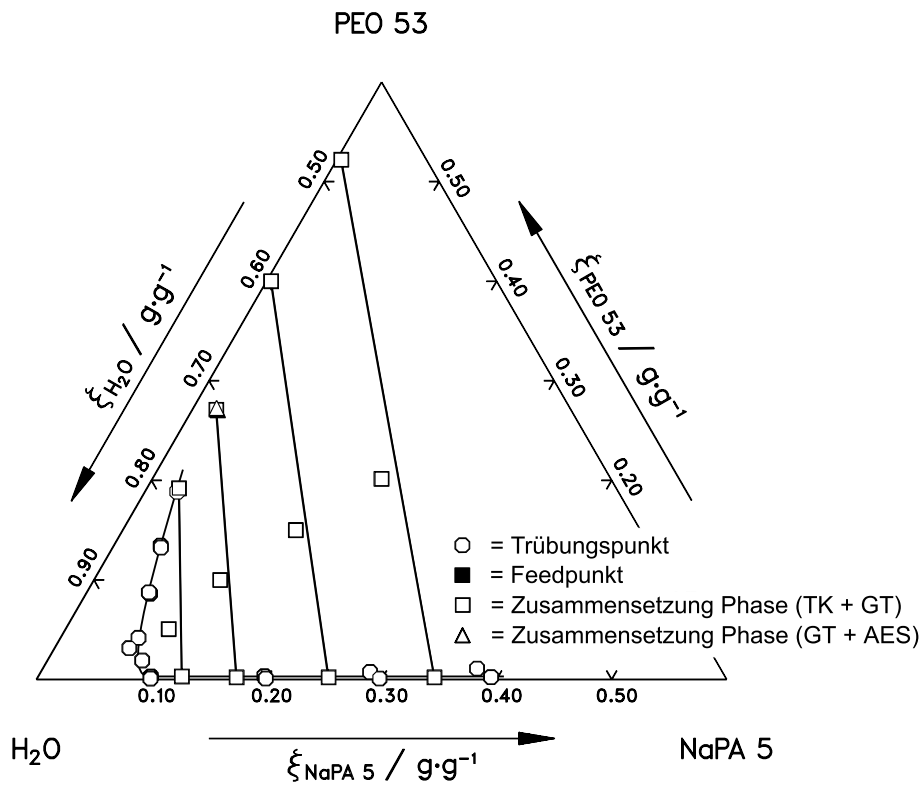


Abbildung B.48: Messwerte im System NaPA 5 / PEO 53 / Wasser bei 50 °C

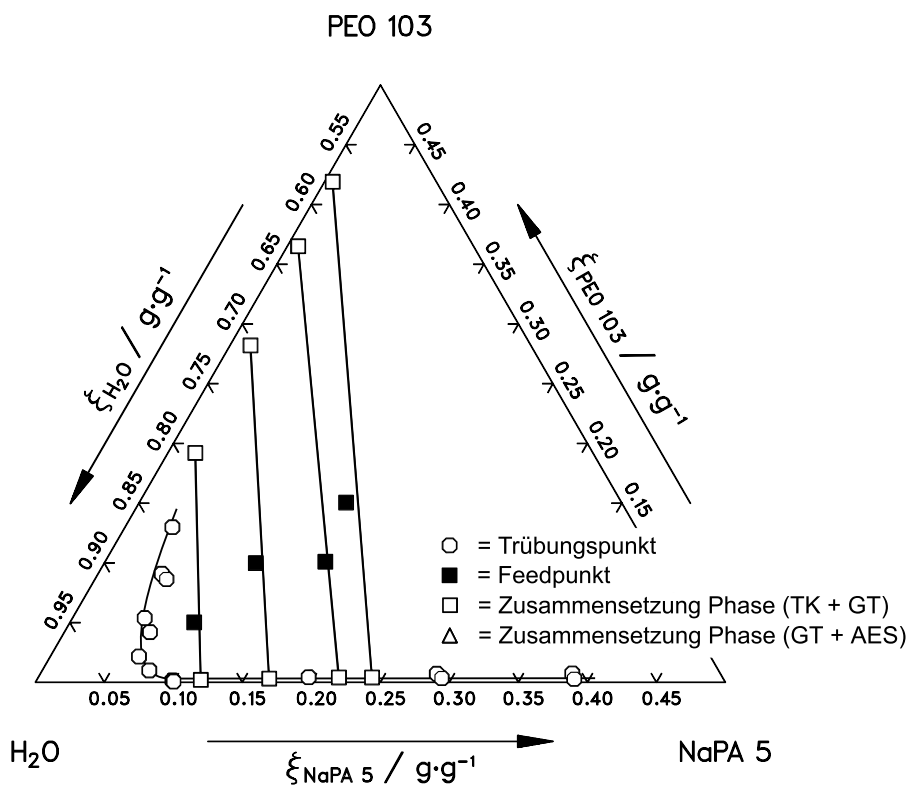


Abbildung B.49: Messwerte im System NaPA 5 / PEO 103 / Wasser bei 50 °C

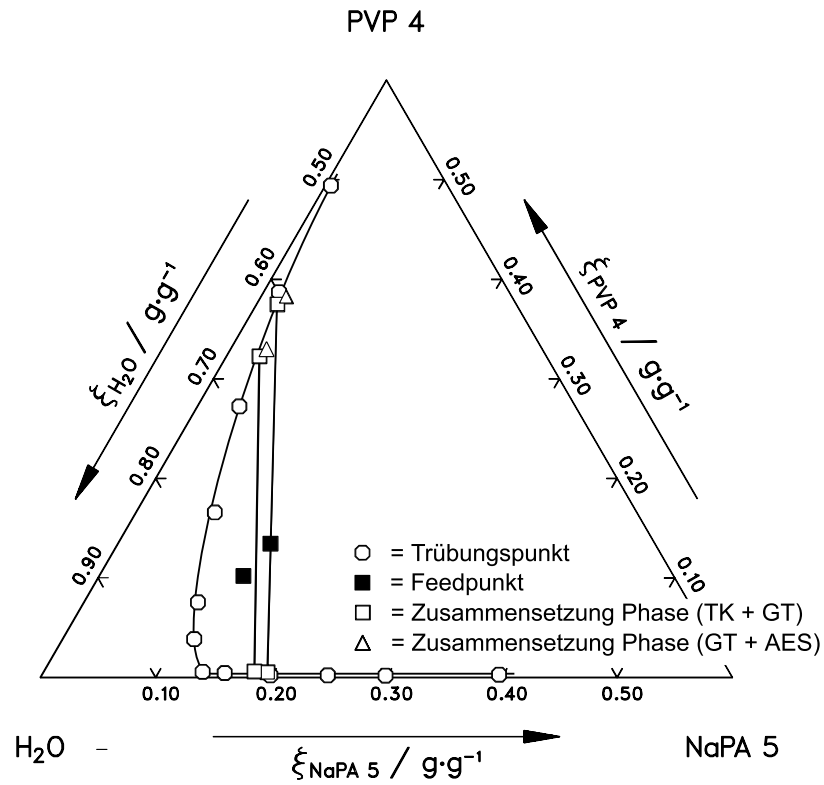


Abbildung B.50: Messwerte im System NaPA 5 / PVP 4 / Wasser bei 50 °C

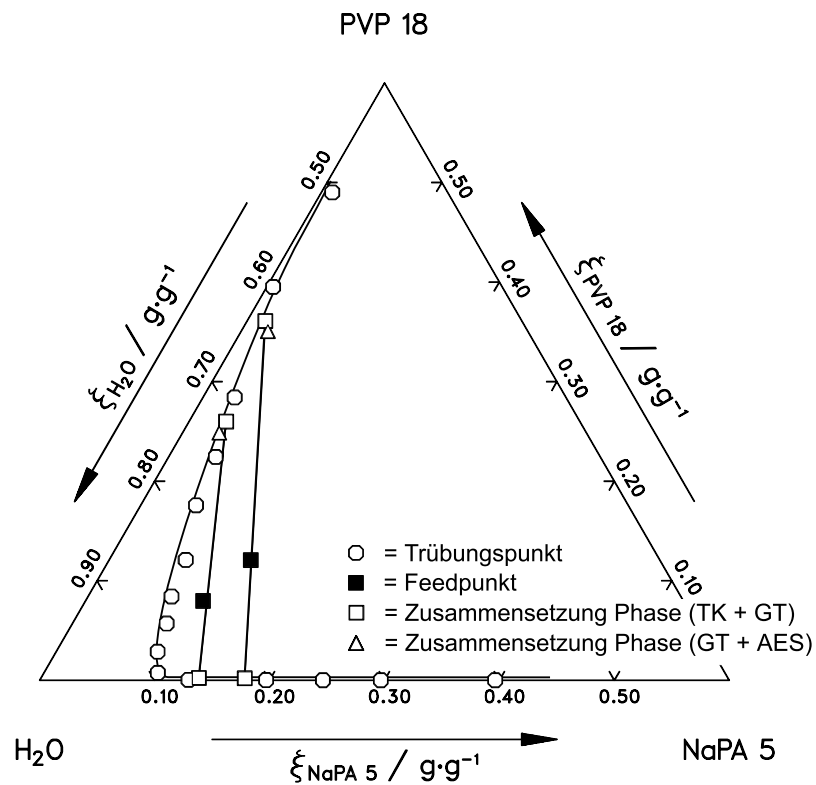


Abbildung B.51: Messwerte im System NaPA 5 / PVP 18 / Wasser bei 50 °C



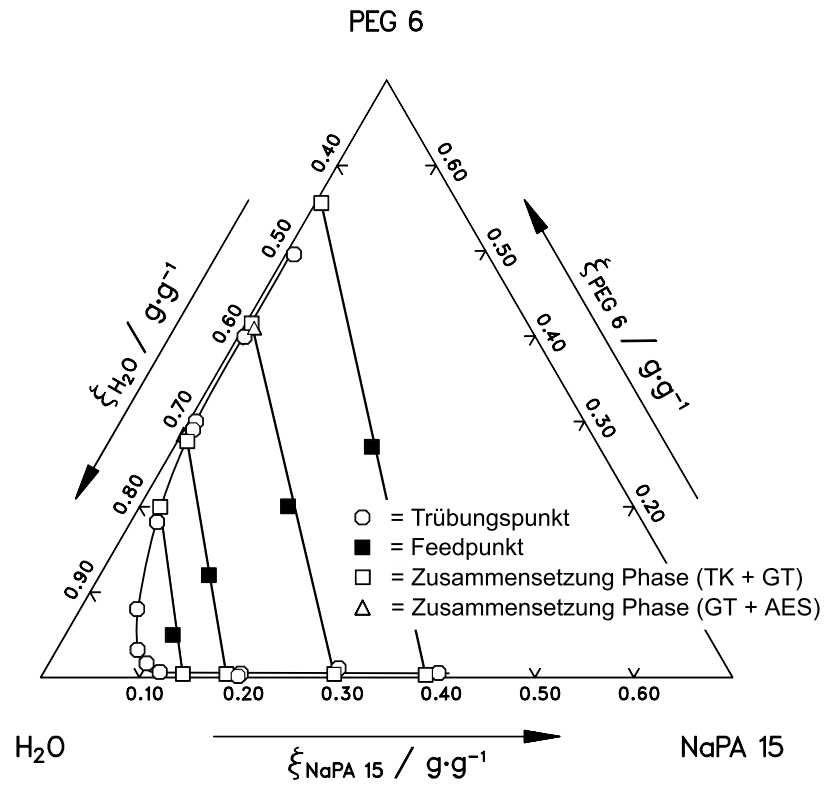


Abbildung B.52: Messwerte im System NaPA 15 / PEG 6 / Wasser bei 50 °C

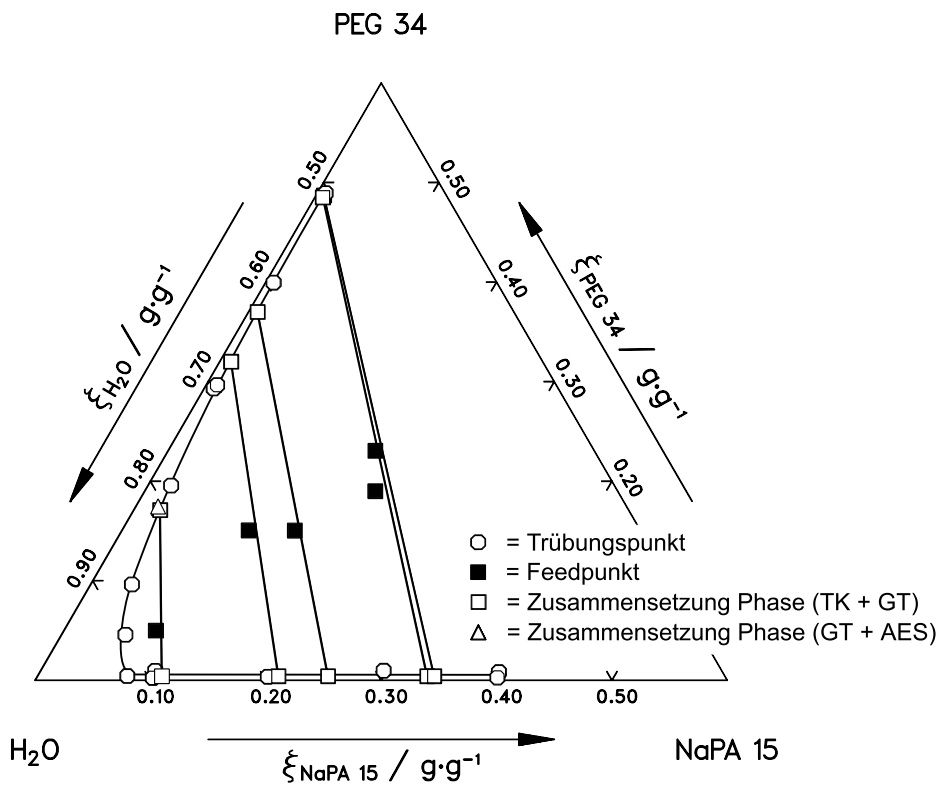


Abbildung B.53: Messwerte im System NaPA 15 / PEG 34 / Wasser bei 50 °C

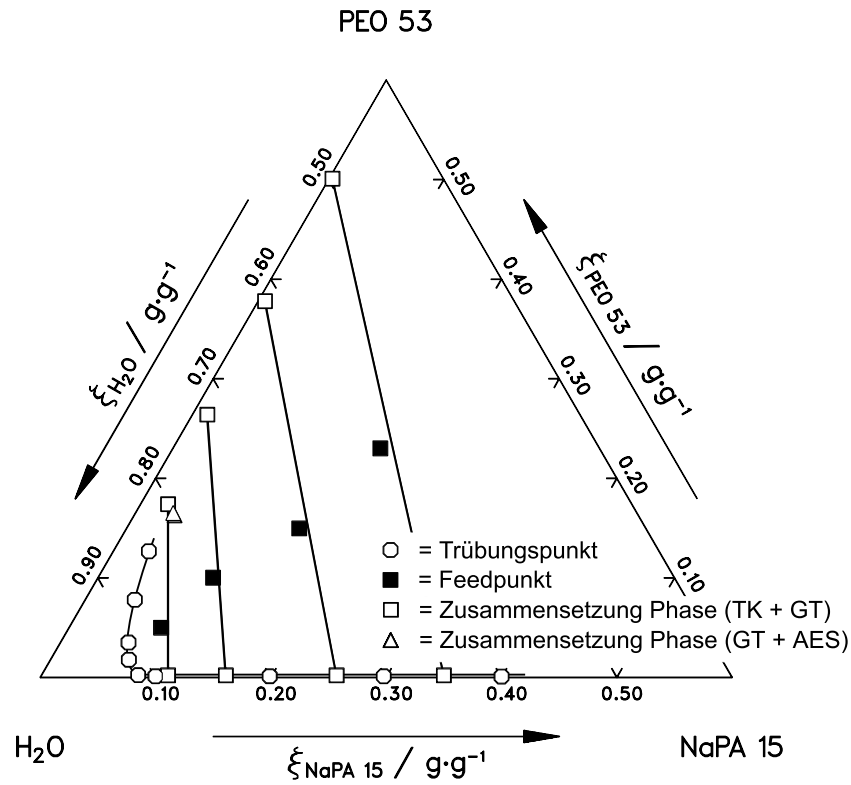


Abbildung B.54: Messwerte im System NaPA 15 / PEO 53 / Wasser bei 50 °C

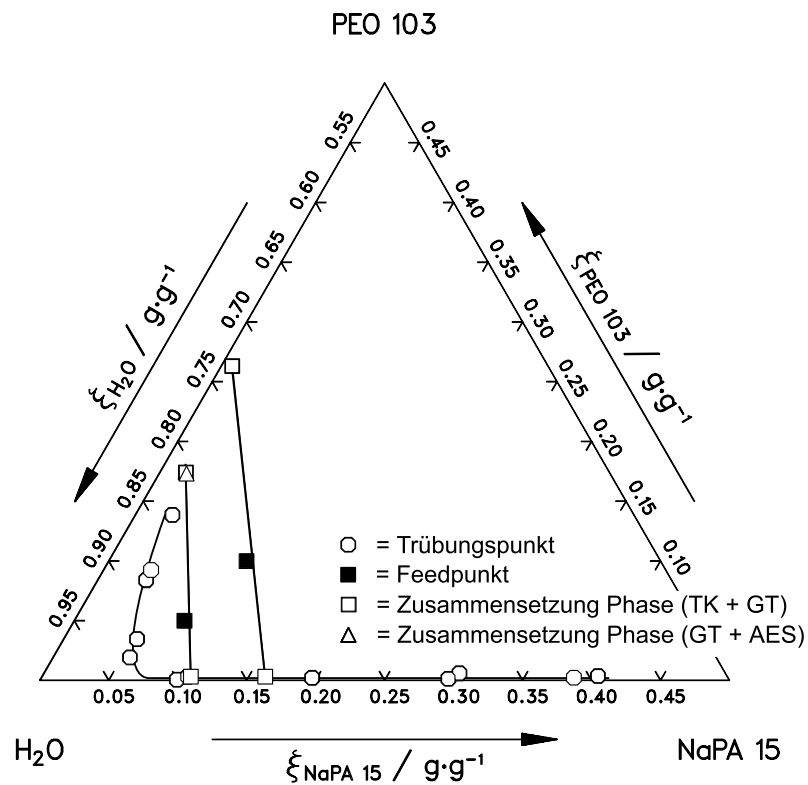


Abbildung B.55: Messwerte im System NaPA 15 / PEO 103 / Wasser bei 50 °C

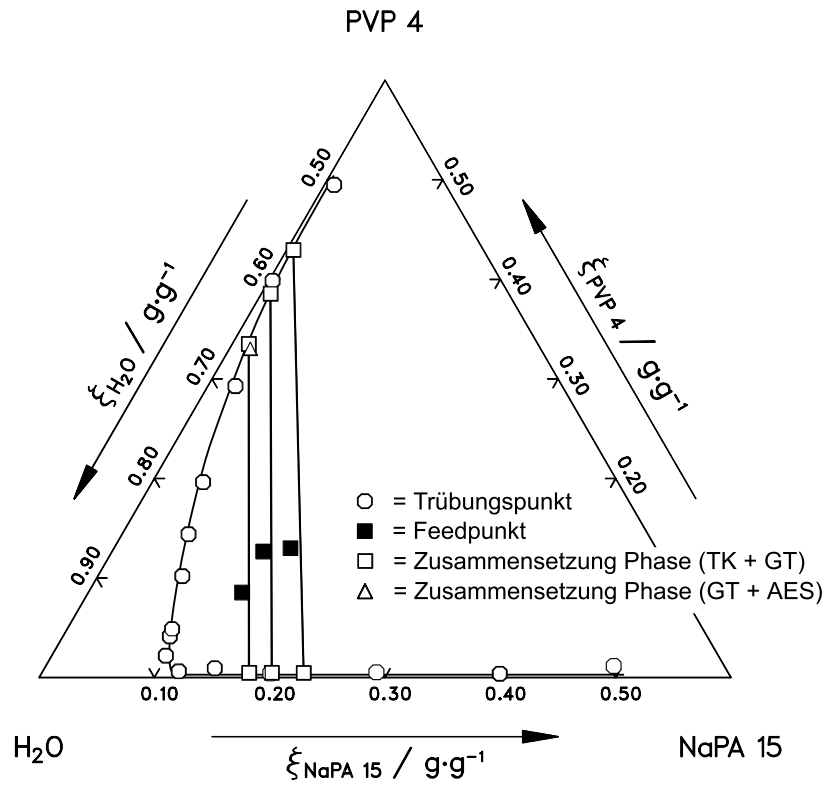


Abbildung B.56: Messwerte im System NaPA 15 / PVP 4 / Wasser bei 50 °C

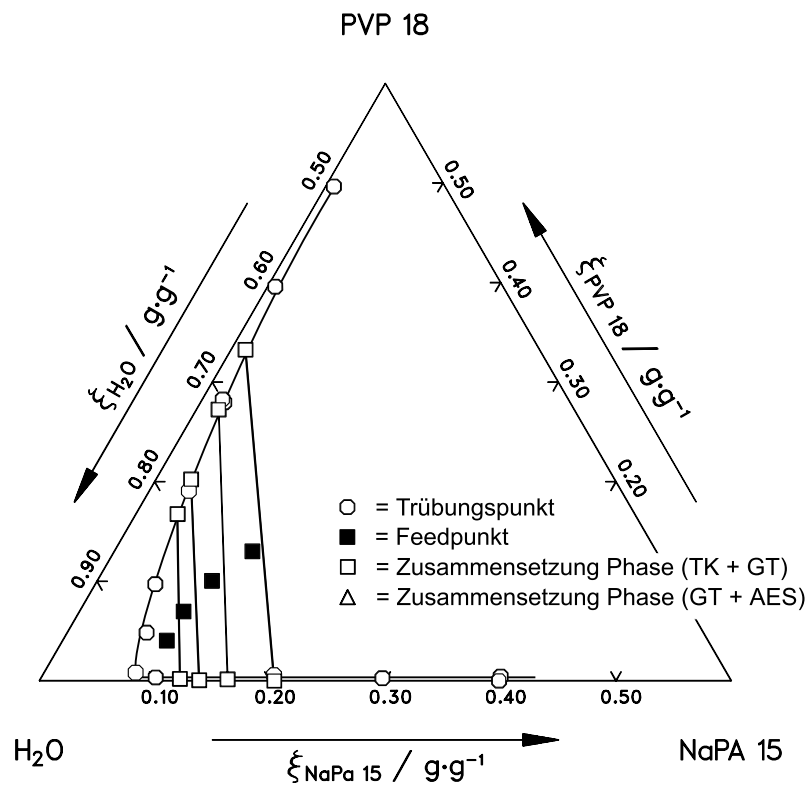


Abbildung B.57: Messwerte im System NaPA 15 / PVP 18 / Wasser bei 50 °C

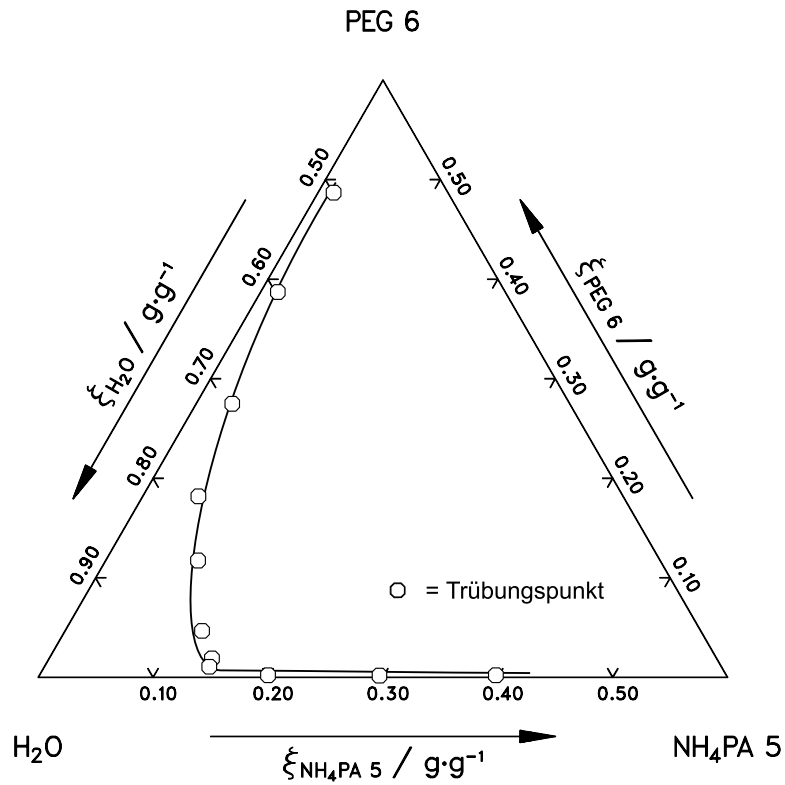


Abbildung B.58: Messwerte im System  $\text{NH}_4\text{PA 5}$  / PEG 6 / Wasser bei 50 °C

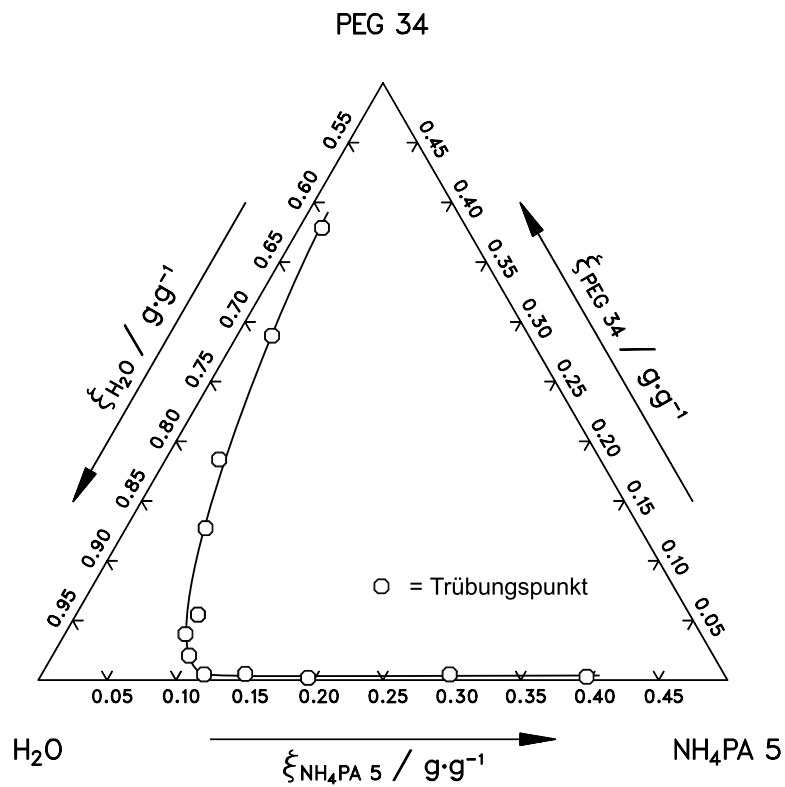


Abbildung B.59: Messwerte im System  $\text{NH}_4\text{PA 5}$  / PEG 34 / Wasser bei 50 °C

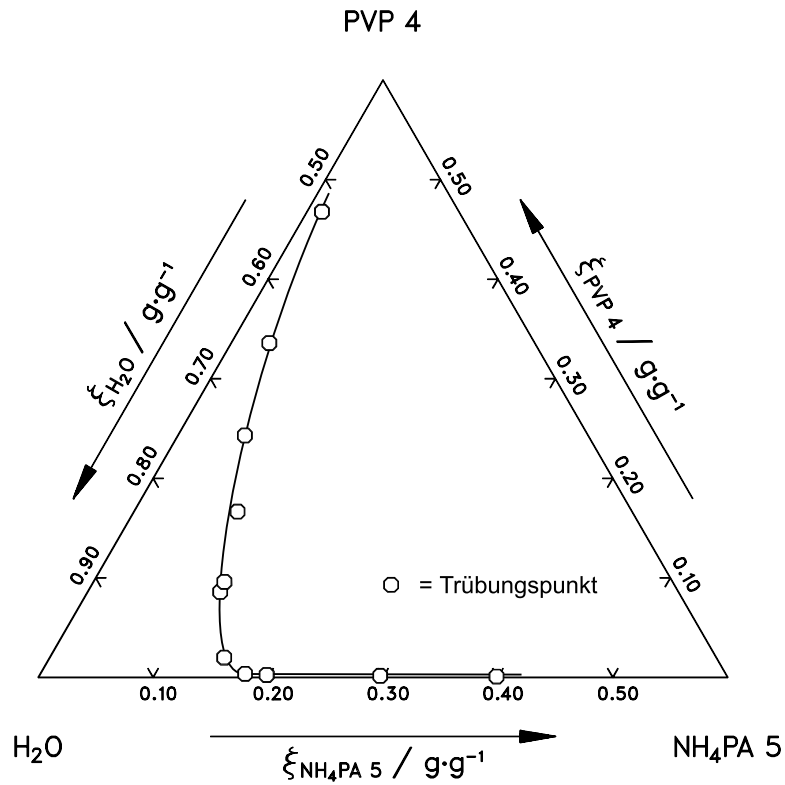


Abbildung B.60: Messwerte im System  $\text{NH}_4\text{PA 5}$  / PVP 4 / Wasser bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$

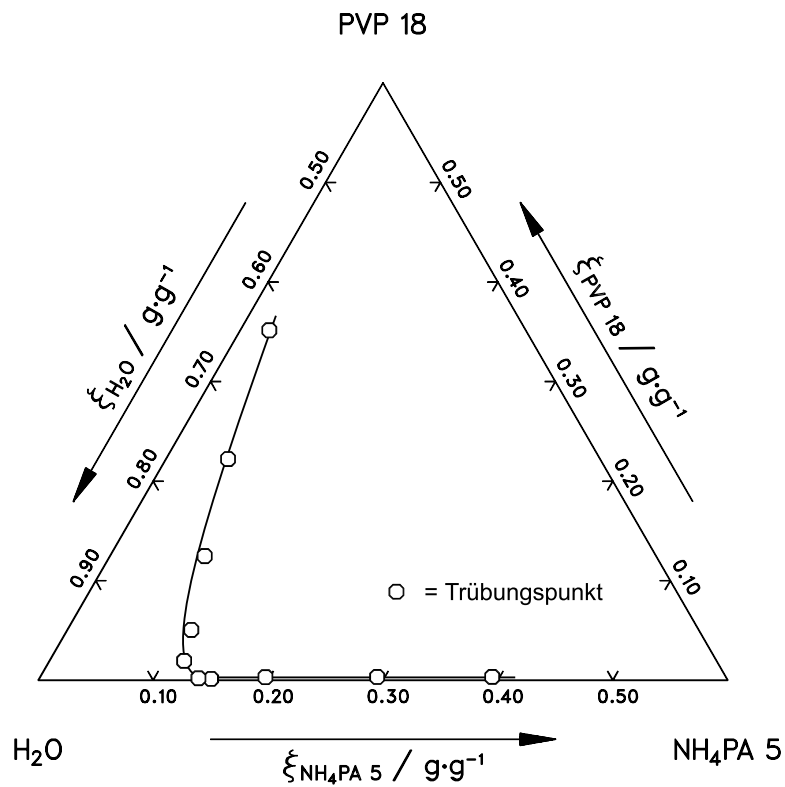


Abbildung B.61: Messwerte im System  $\text{NH}_4\text{PA 5}$  / PVP 18 / Wasser bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$

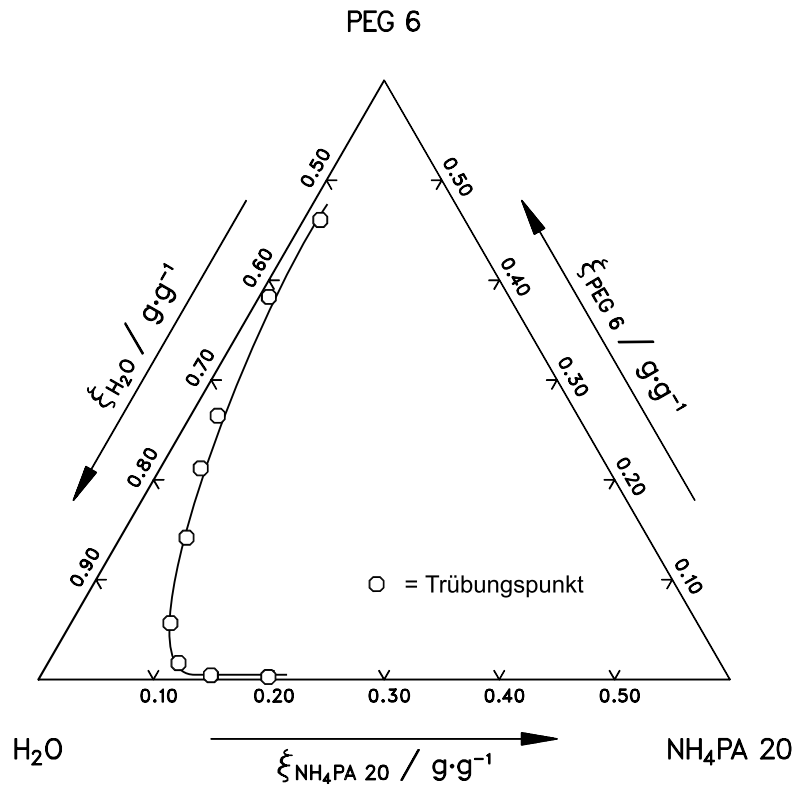


Abbildung B.62: Messwerte im System  $\text{NH}_4\text{PA 20}$  / PEG 6 / Wasser bei 50 °C

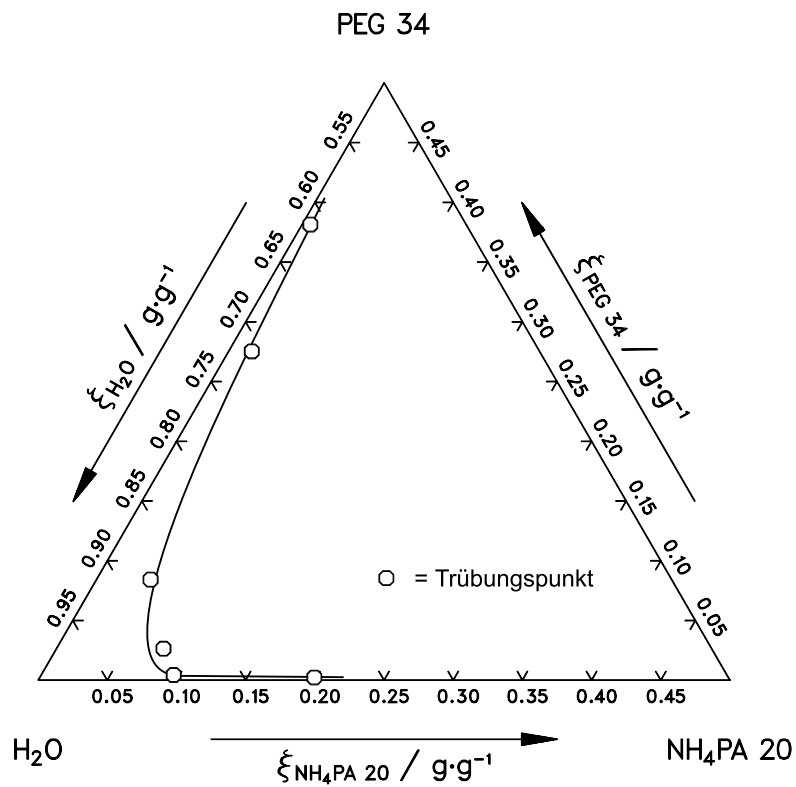


Abbildung B.63: Messwerte im System  $\text{NH}_4\text{PA 20}$  / PEG 34 / Wasser bei 50 °C

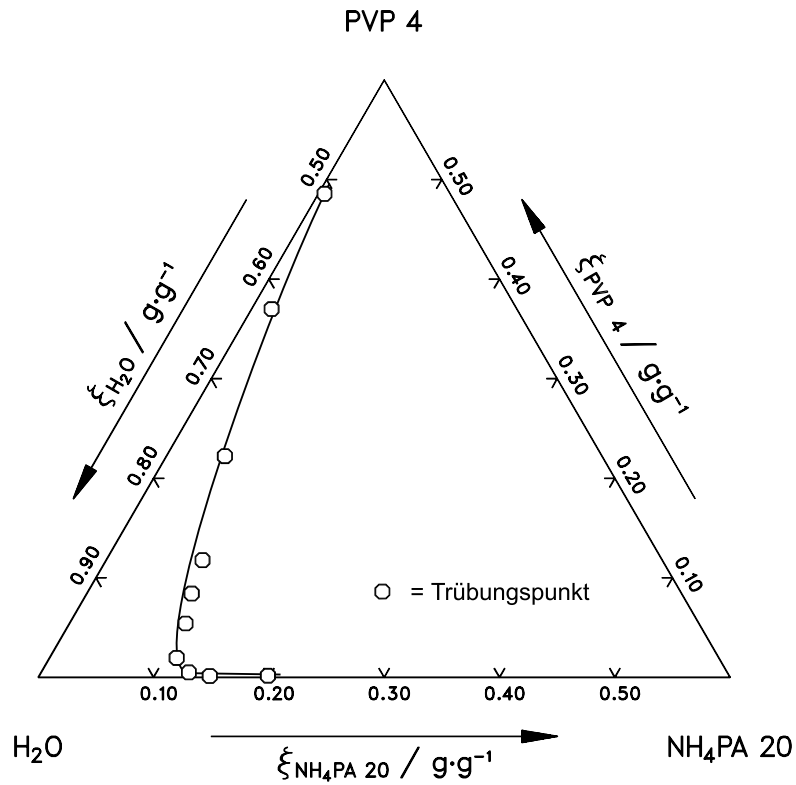


Abbildung B.64: Messwerte im System NH<sub>4</sub>PA 20 / PVP 4 / Wasser bei 50 °C

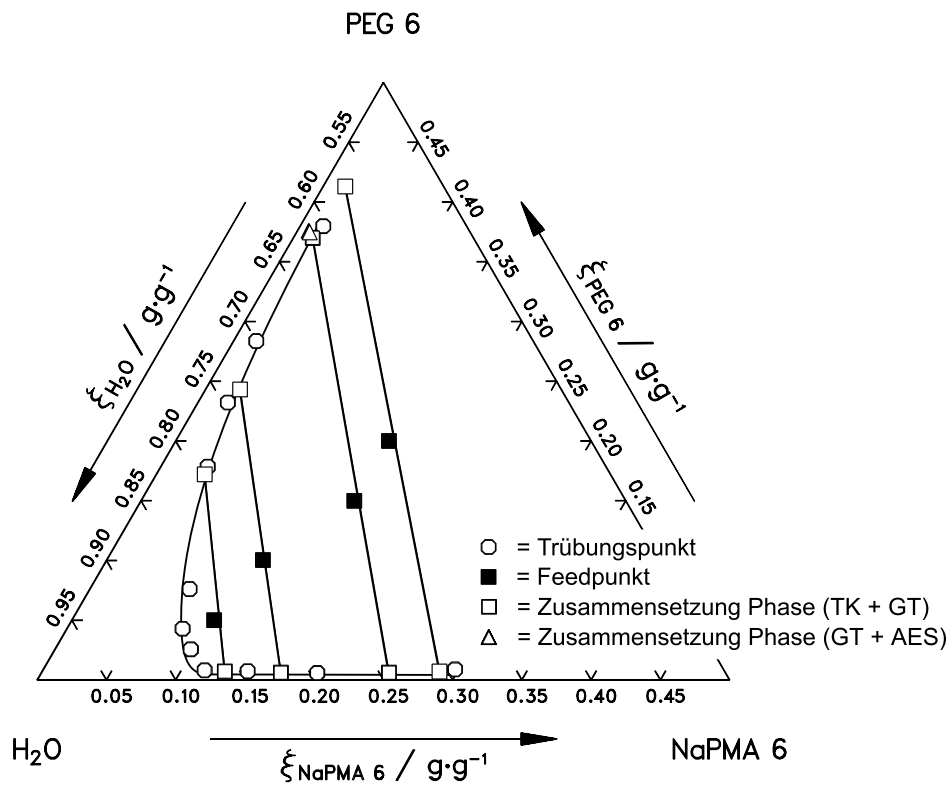


Abbildung B.65: Messwerte im System NaPMA 6 / PEG 6 / Wasser bei 50 °C

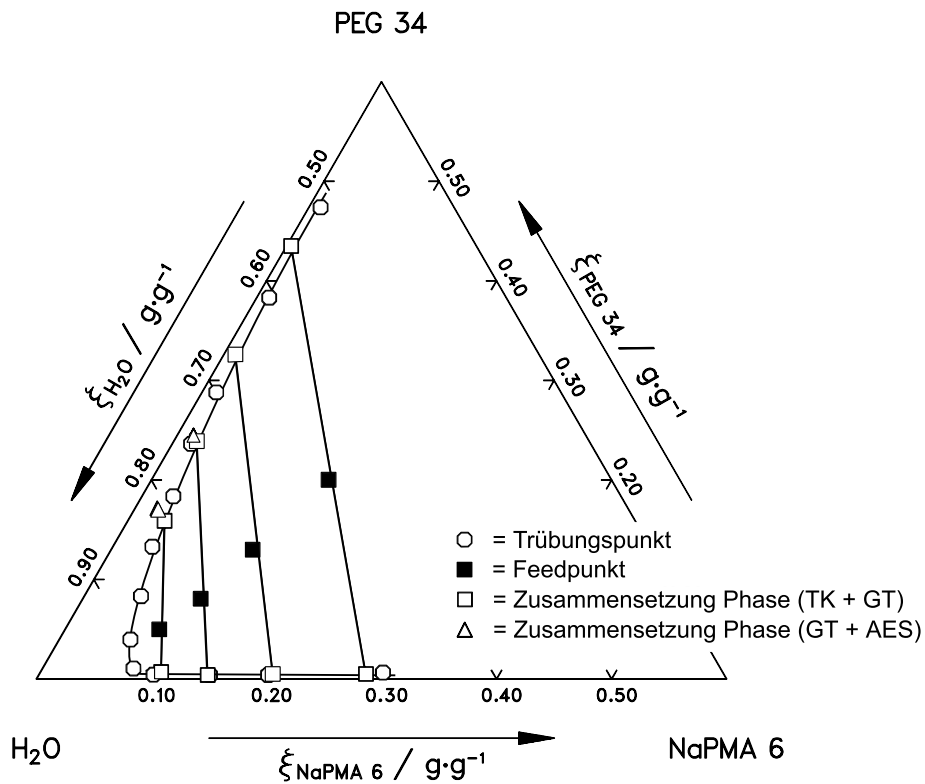


Abbildung B.66: Messwerte im System NaPMA 6 / PEG 34 / Wasser bei 50 °C

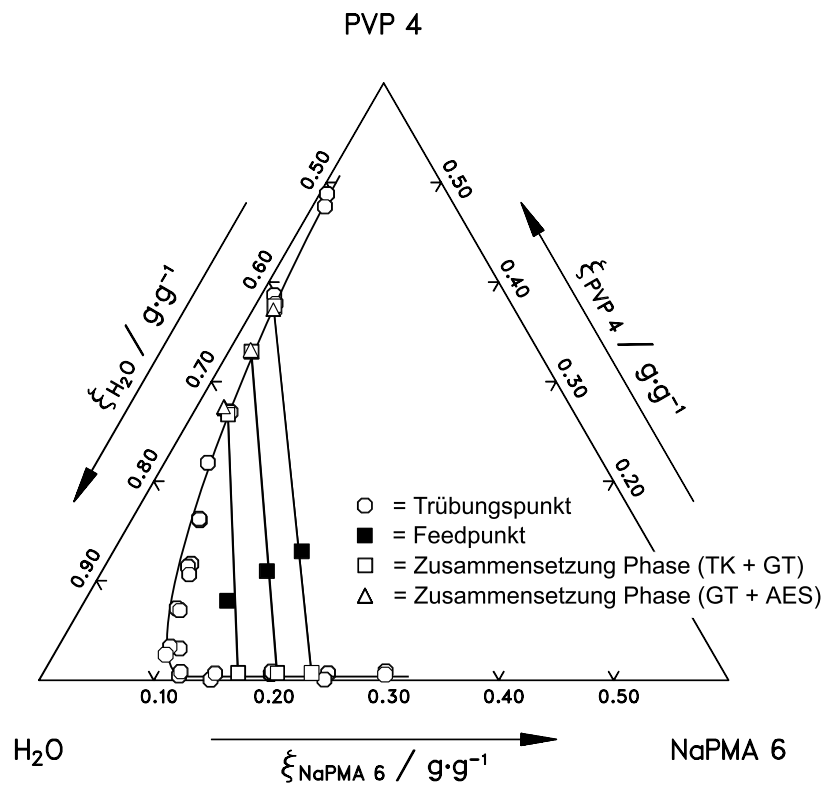


Abbildung B.67: Messwerte im System NaPMA 6 / PVP 4 / Wasser bei 50 °C



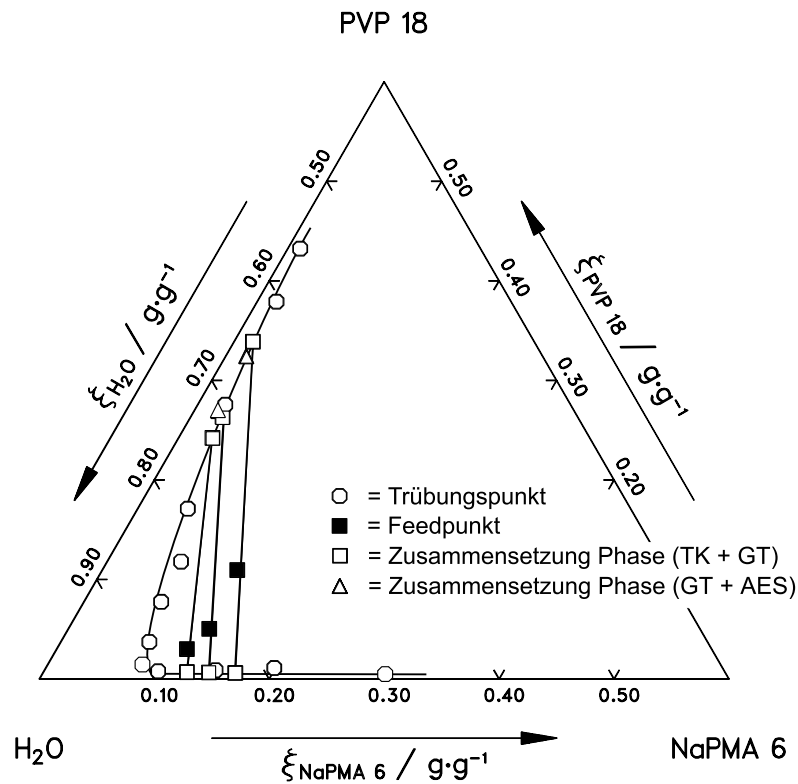


Abbildung B.68: Messwerte im System NaPMA 6 / PVP 18 / Wasser bei 50 °C

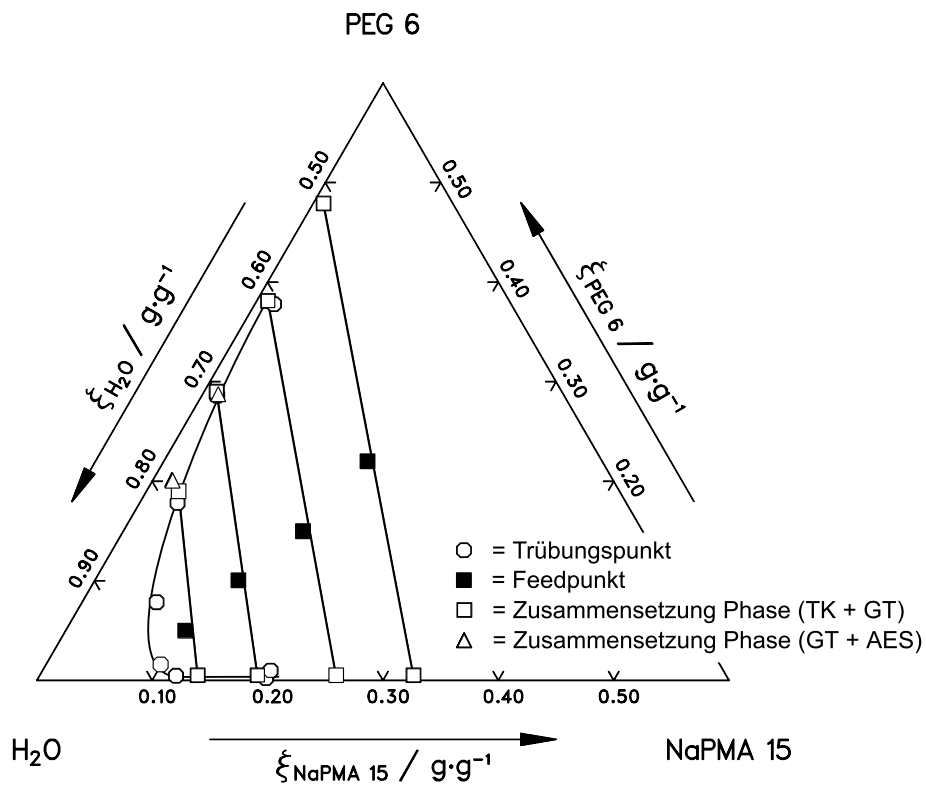


Abbildung B.69: Messwerte im System NaPMA 15 / PEG 6 / Wasser bei 50 °C

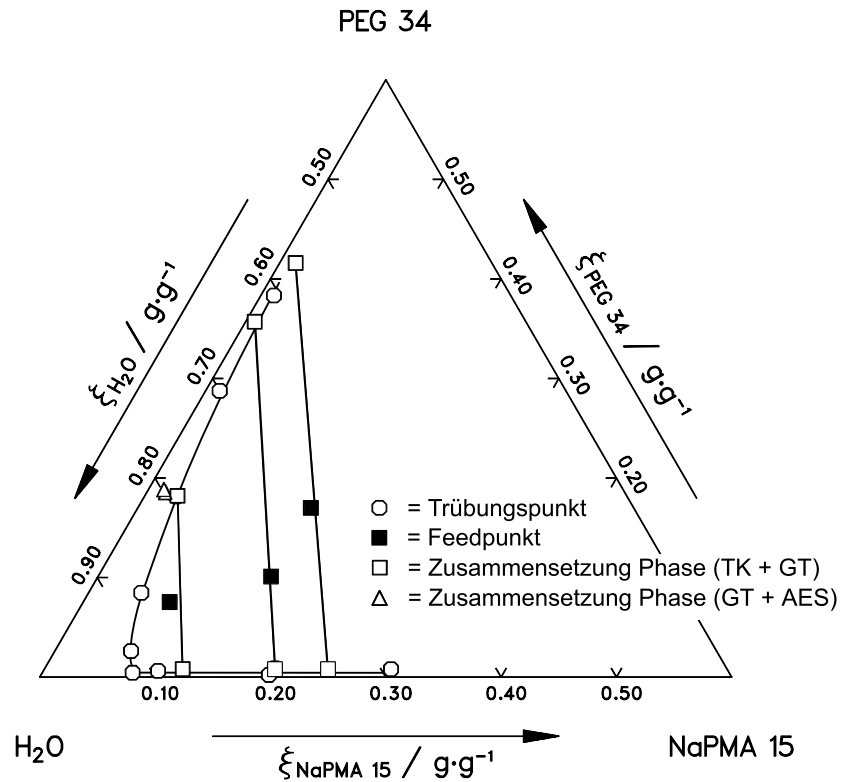


Abbildung B.70: Messwerte im System NaPMA 15 / PEG 34 / Wasser bei 50 °C

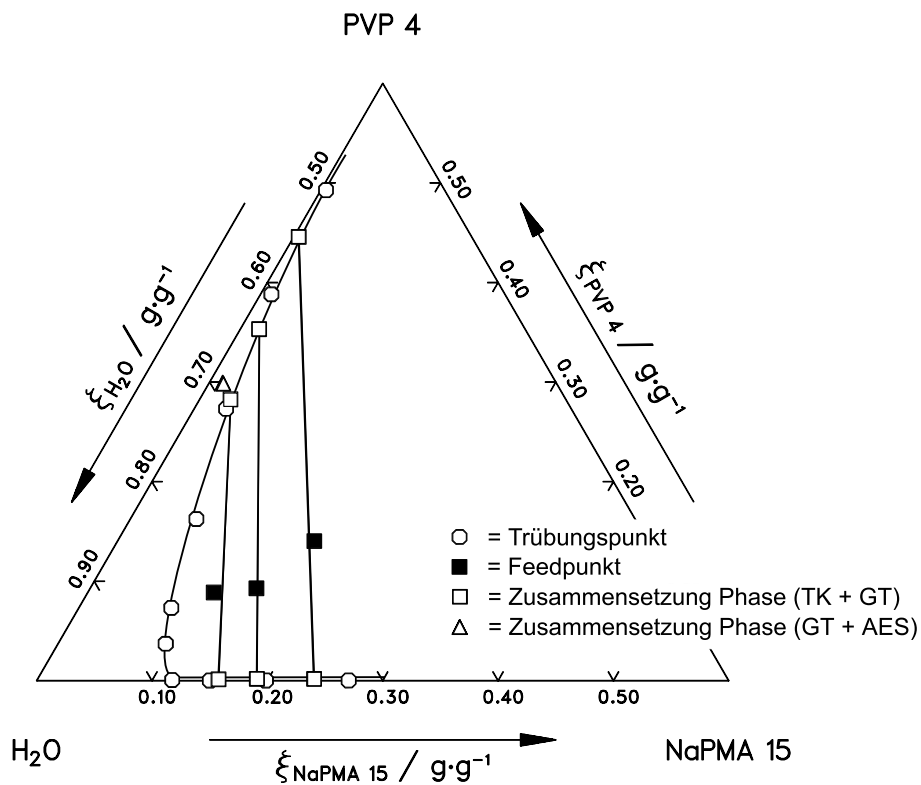


Abbildung B.71: Messwerte im System NaPMA 15 / PVP 4 / Wasser bei 50 °C

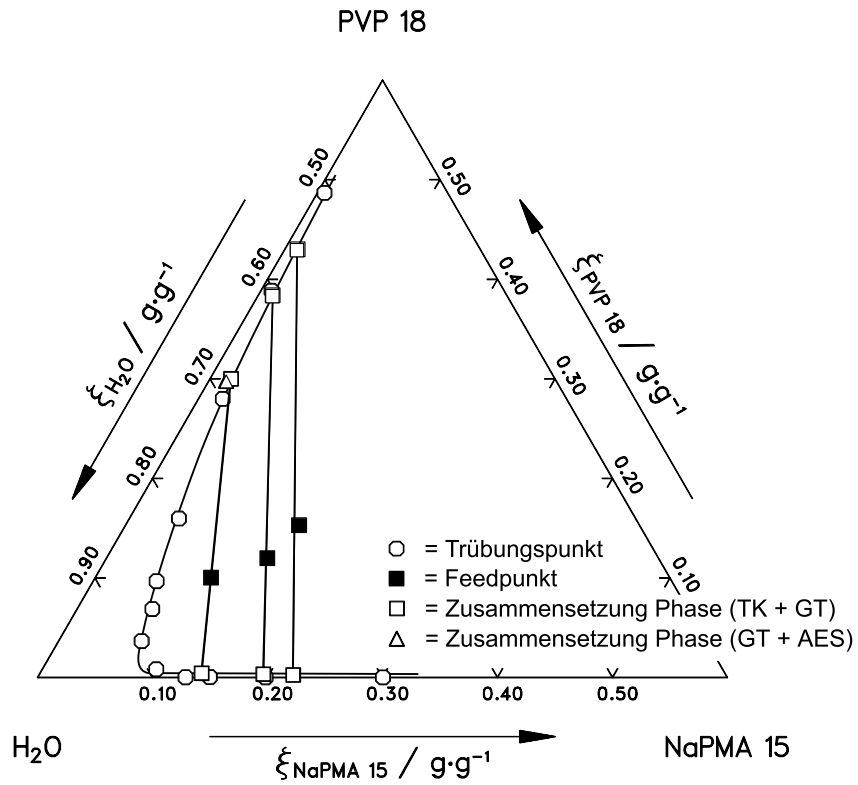


Abbildung B.72: Messwerte im System NaPMA 15 / PVP 18 / Wasser bei 50 °C

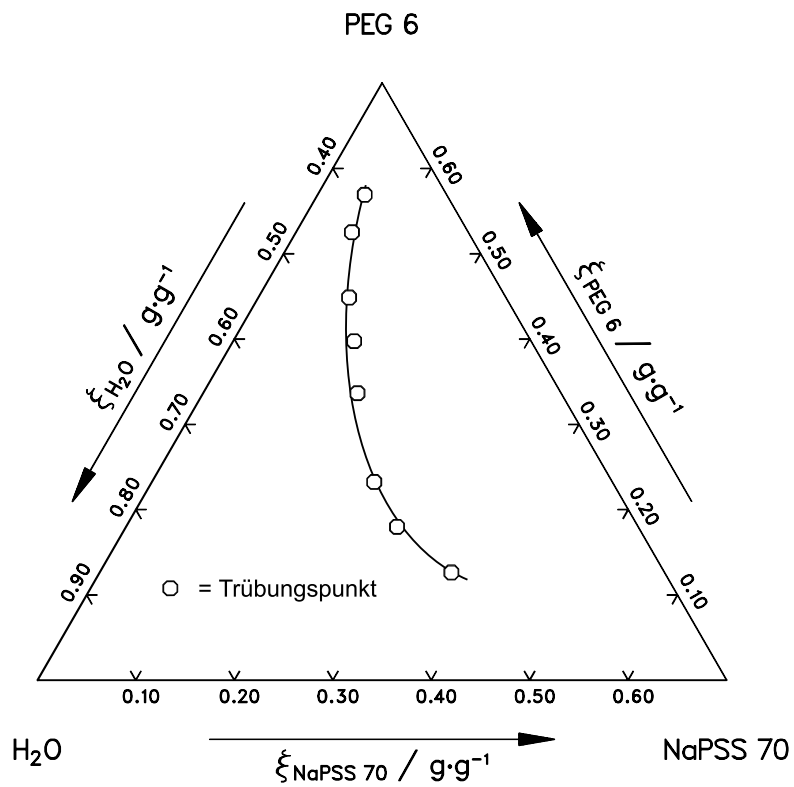


Abbildung B.73: Messwerte im System NaPSS 70 / PEG 6 / Wasser bei 50 °C

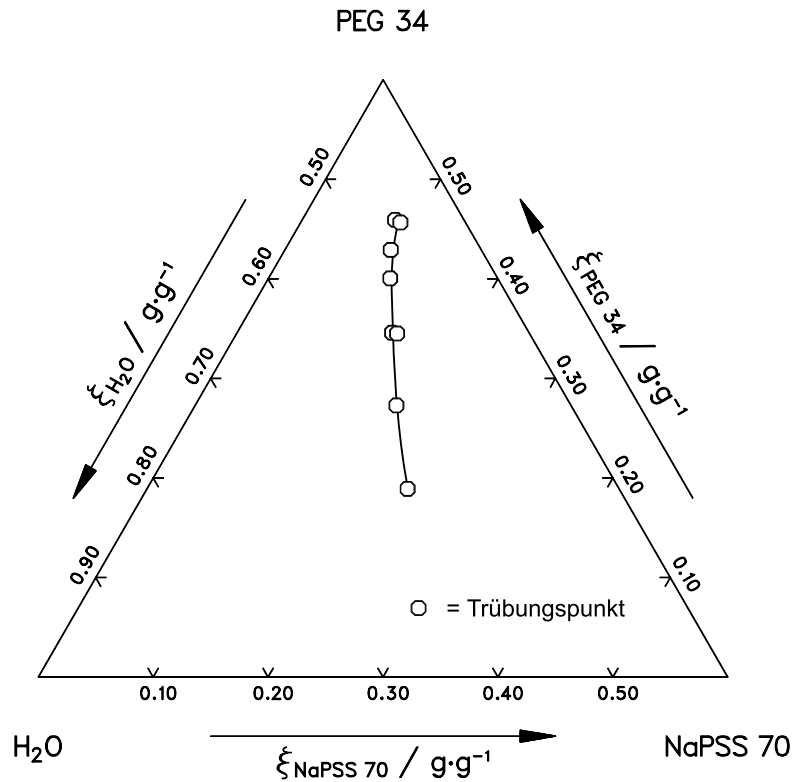


Abbildung B.74: Messwerte im System NaPSS 70 / PEG 34 / Wasser bei 50 °C

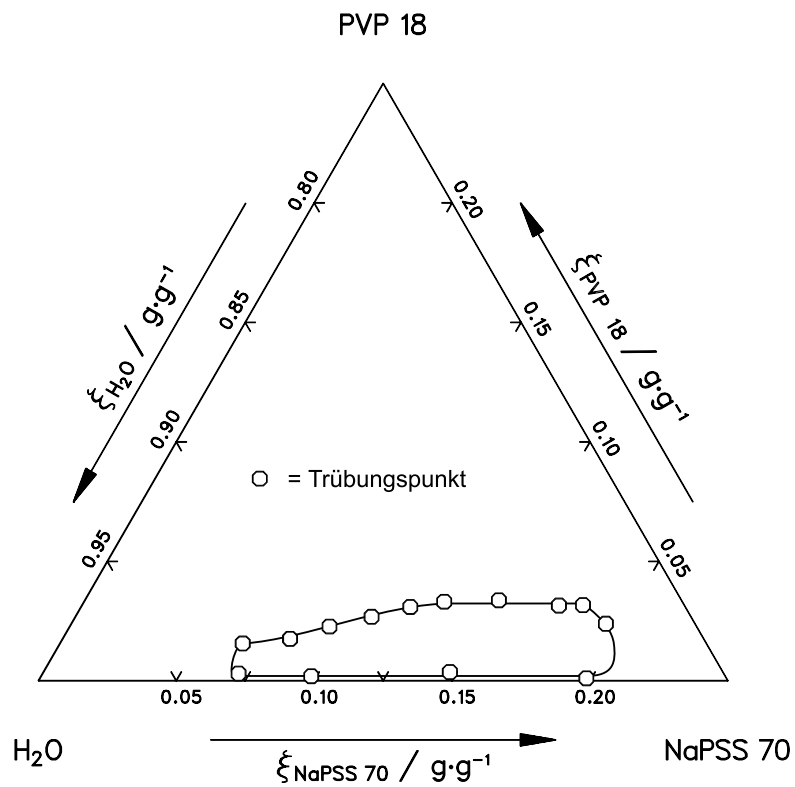


Abbildung B.75: Messwerte im System NaPSS 70 / PVP 18 / Wasser bei 50 °C

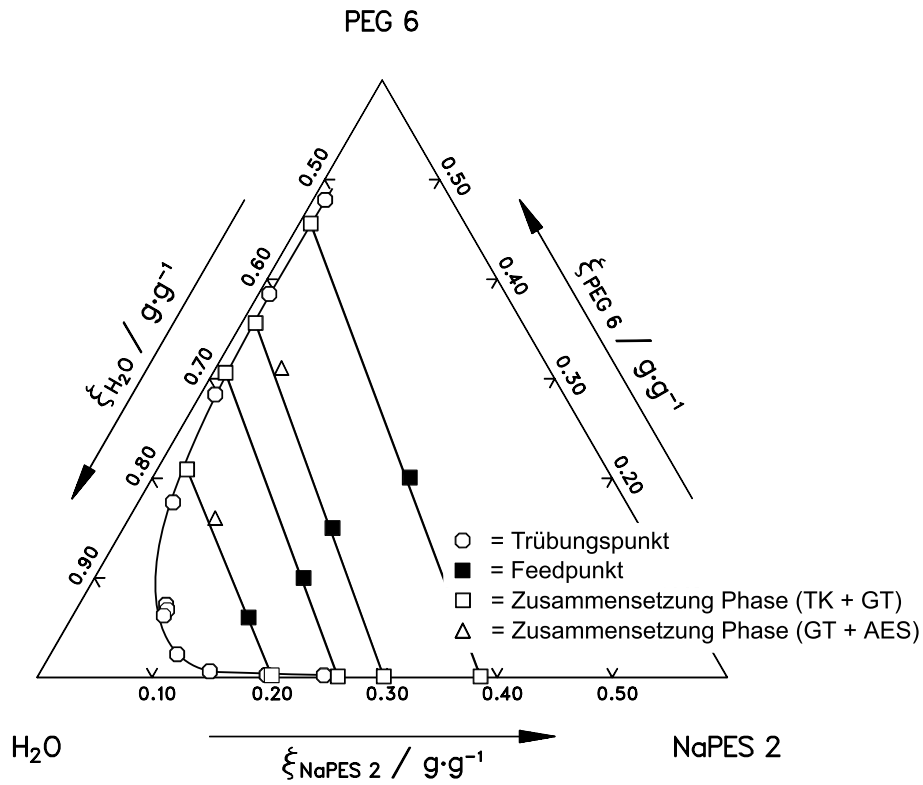


Abbildung B.76: Messwerte im System NaPES 2 / PEG 6 / Wasser bei 50 °C

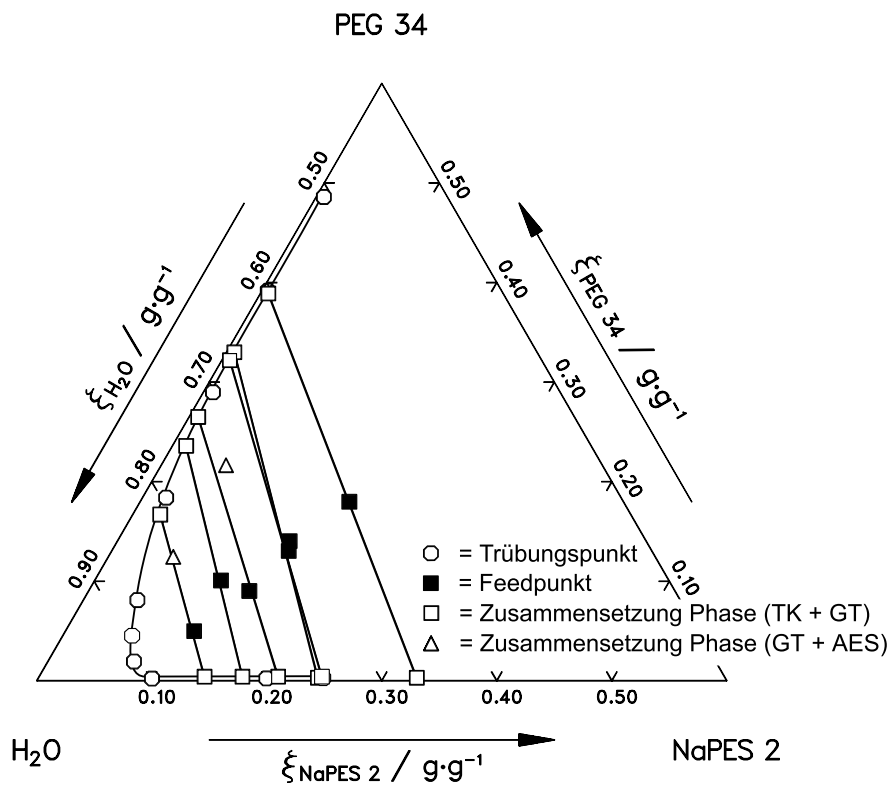


Abbildung B.77: Messwerte im System NaPES 2 / PEG 34 / Wasser bei 50 °C

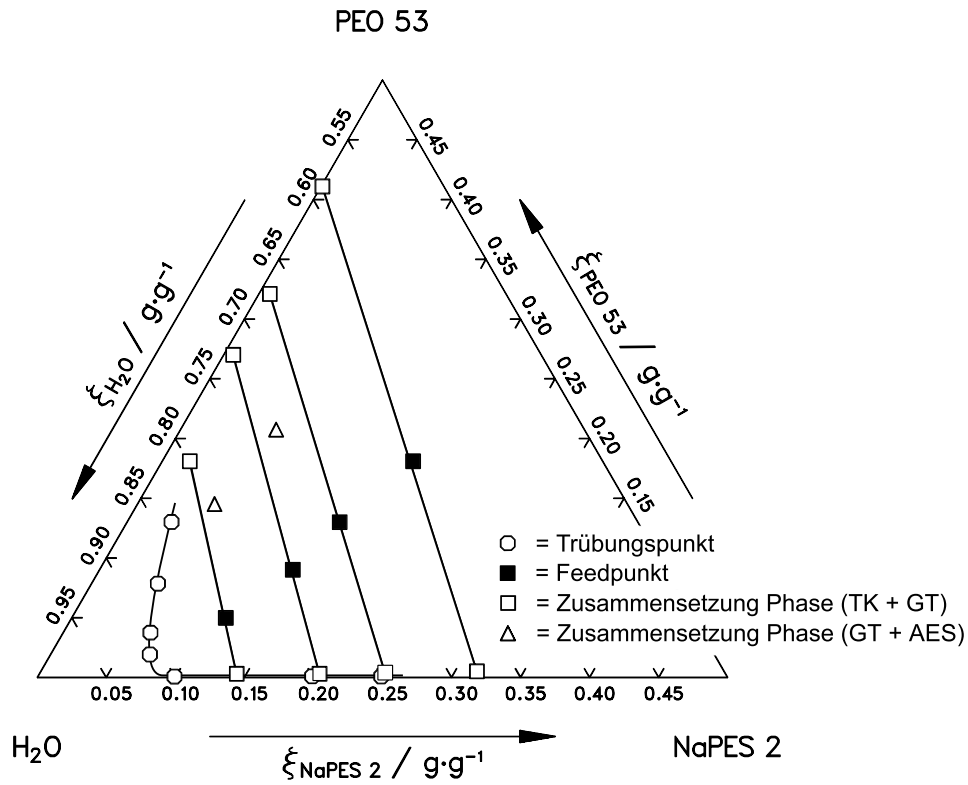


Abbildung B.78: Messwerte im System NaPES 2 / PEO 53 / Wasser bei 50 °C

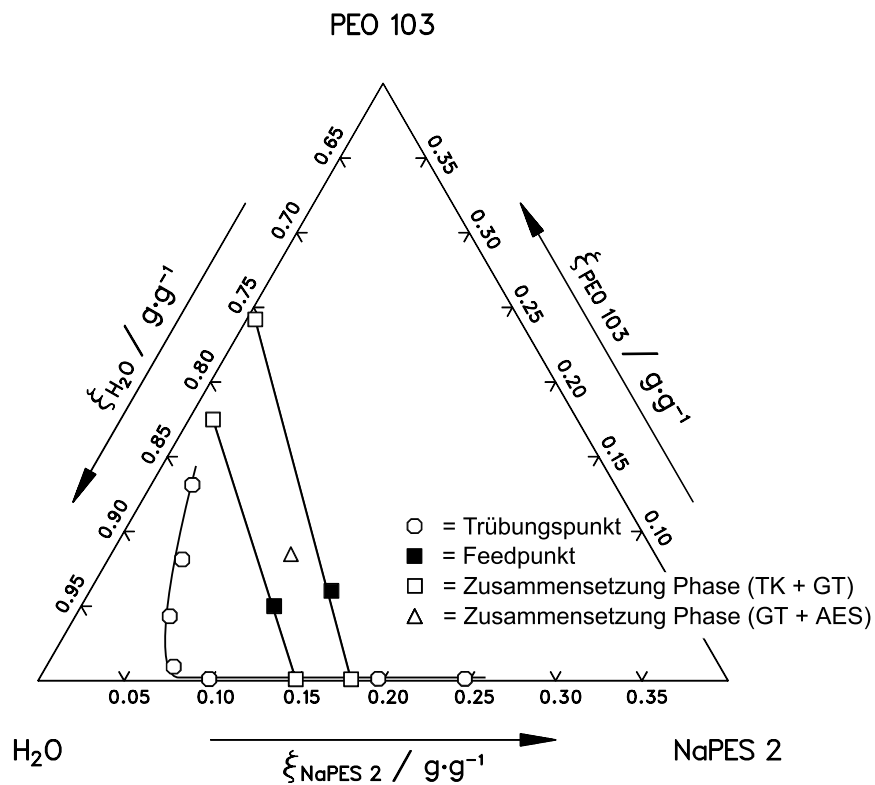


Abbildung B.79: Messwerte im System NaPES 2 / PEO 103 / Wasser bei 50 °C

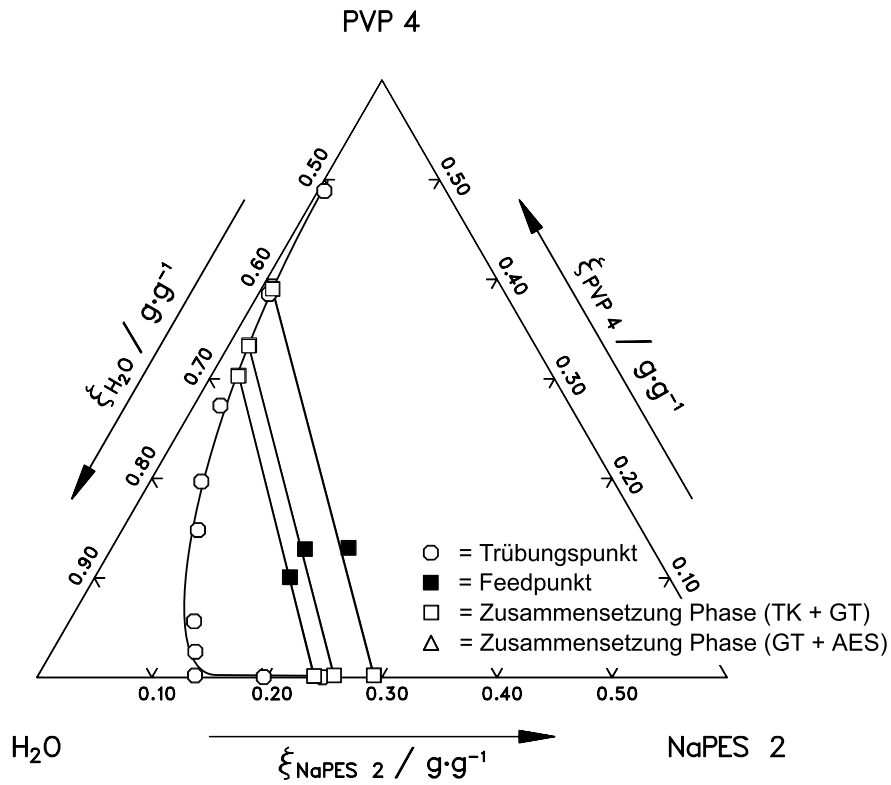


Abbildung B.80: Messwerte im System NaPES 2 / PVP 4 / Wasser bei 50 °C

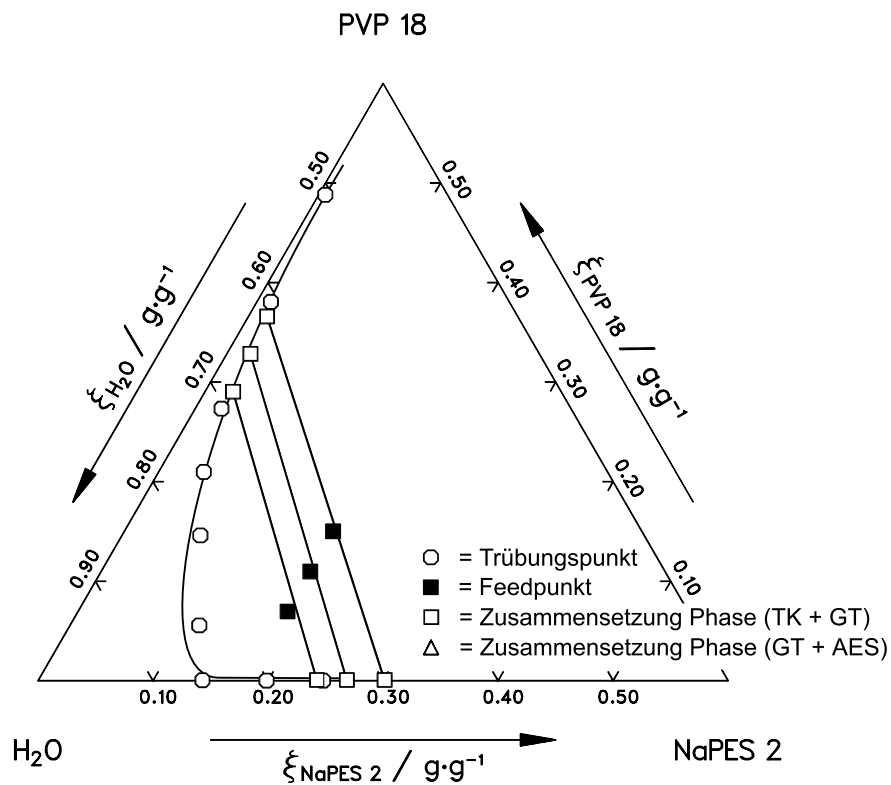


Abbildung B.81: Messwerte im System NaPES 2 / PVP 18 / Wasser bei 50 °C

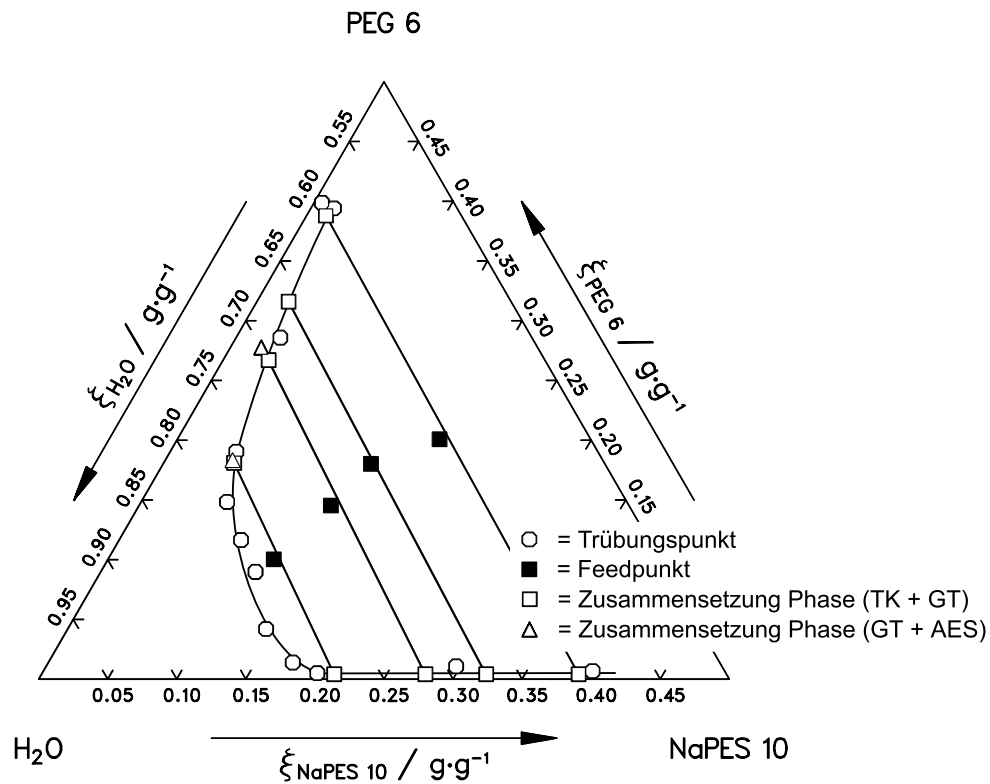


Abbildung B.82: Messwerte im System NaPES 10 / PEG 6 / Wasser bei 50 °C

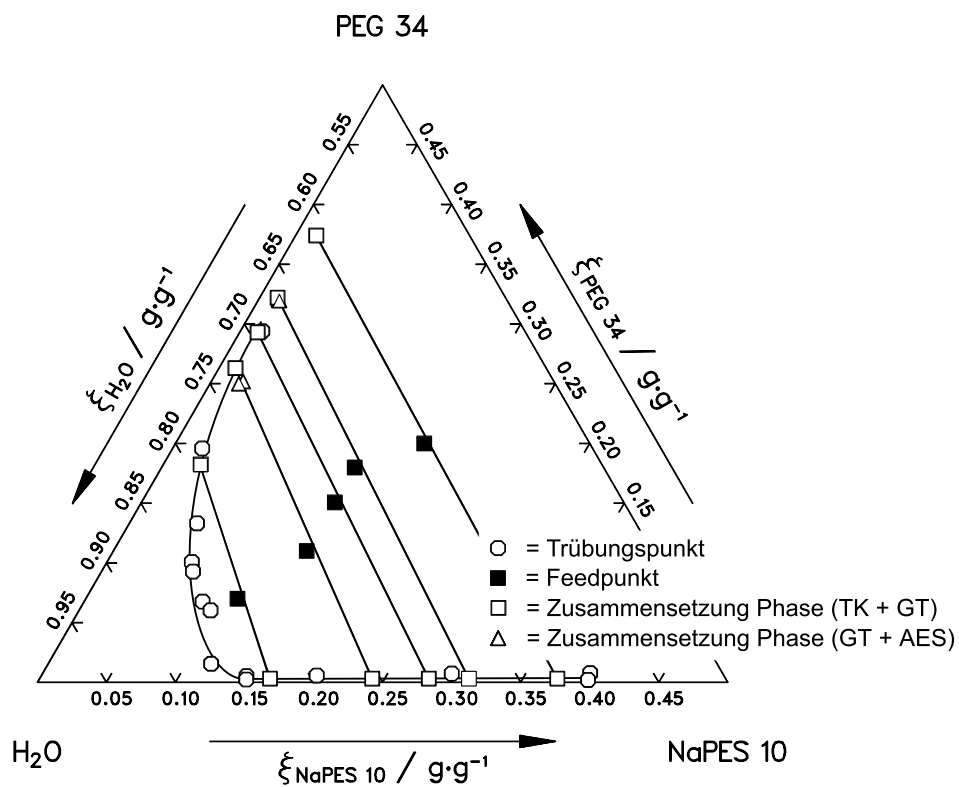


Abbildung B.83: Messwerte im System NaPES 10 / PEG 34 / Wasser bei 50 °C





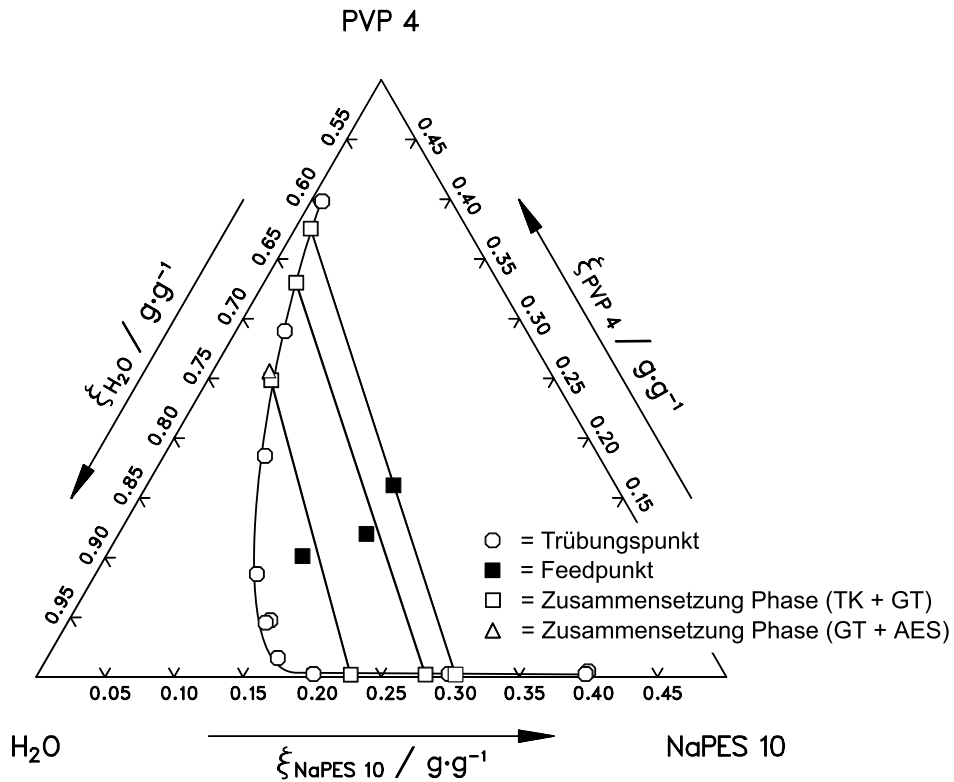


Abbildung B.86: Messwerte im System NaPES 10 / PVP 4 / Wasser bei 50 °C

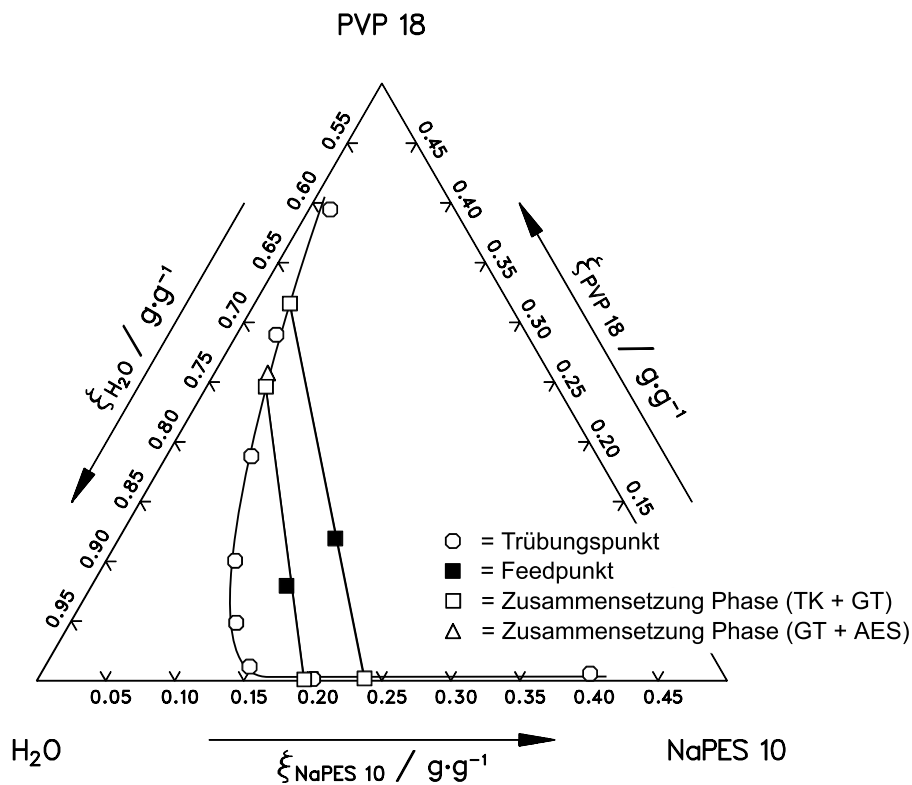


Abbildung B.87: Messwerte im System NaPES 10 / PVP 18 / Wasser bei 50 °C

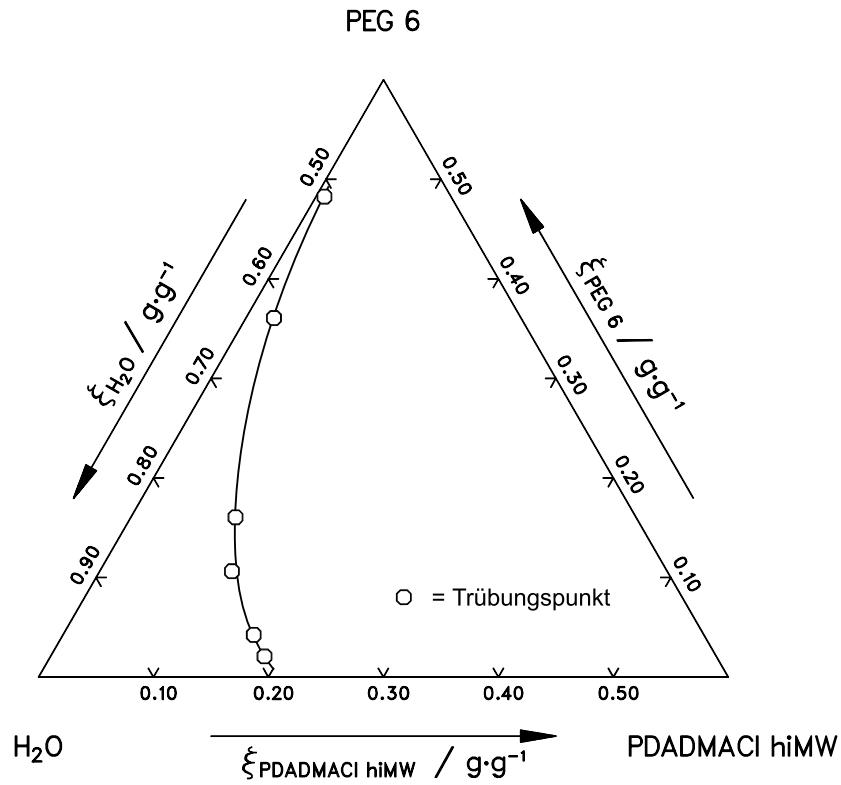


Abbildung B.88: Messwerte im System PDADMACI hiMW / PEG 6 / Wasser bei 50 °C

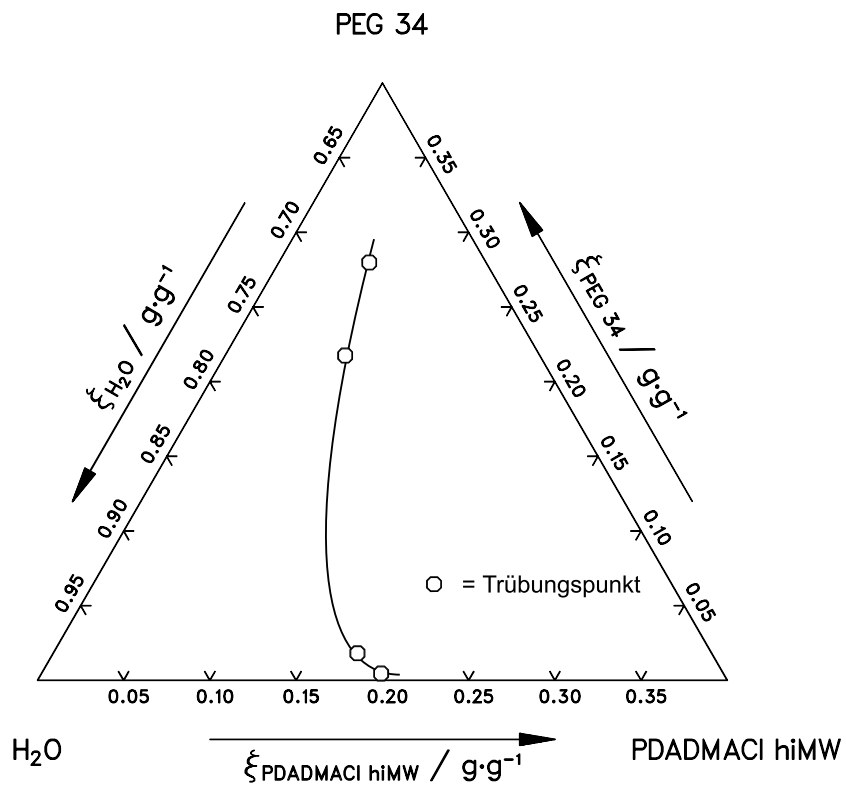


Abbildung B.89: Messwerte im System PDADMACI hiMW / PEG 34 / Wasser bei 50 °C

## C Ansätze auf der Basis des Flory-Huggins-Modells

### C.1 Flory-Huggins-Modell

Mit der Flory-Huggins-Theorie erhält man für die freie Enthalpie  $G$  einer Mischung im System Polymer / Polymer / Lösungsmittel:

$$G = \sum_{i=1}^3 n_i \mu_i^{\text{rein}} + RT \sum_{i=1}^3 n_i \ln \phi_i + RTZ(\phi_1 \phi_2 \chi_{12} + \phi_1 \phi_3 \chi_{13} + \phi_2 \phi_3 \chi_{23}) \quad (\text{C-1})$$

$\mu$  steht für das chemische Potential,  $\phi$  bezeichnet den Volumenanteil,  $n$  ist die Molzahl einer Komponente. Der Index  $i$  ( $i = 1$  für Wasser, 2 für das ungeladene Polymer, 3 für den Polyelektrolyten) ist die Laufvariable für die Komponenten.  $\chi_{ij}$  ist der Flory-Parameter, der die Wechselwirkungen zwischen der Komponente  $i$  und  $j$  ausdrückt.  $Z$  bezeichnet die Gesamtzahl der Gitterplätze in der Einheit mol:

$$Z = \sum_{i=1}^3 n_i P_i \quad (\text{C-2})$$

$P_i$  bezeichnet hier den Gitterplatzbedarf eines Moleküls der Sorte  $i$  und wird häufig näherungsweise der Anzahl der Monomereinheiten gleichgesetzt.

Mit dem Flory-Huggins-Modell lassen sich in der Regel Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte bei Verwendung ungeladener Polymere und organischer Lösungsmittel, insbesondere nach Einführung von konzentrationsabhängigen Flory-Parametern [54], gut beschreiben. In wässrigen Lösungen von polaren Polymeren und insbesondere bei Lösungen von Polyelektrolyten liefert das Flory-Huggins-Modell allerdings meist keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Die Gründe liegen in der Dissoziation der Polyelektrolyte und der dadurch hervorgerufenen Erhöhung der Anzahl der gelösten Teilchen in der Lösung sowie der auftretenden elektrostatischen Wechselwirkungen.

Das Flory-Huggins-Modell muss deshalb zur Beschreibung von polyelektrolythaltigen Lösungen um Beiträge, die diese Effekte berücksichtigen, erweitert werden:

$$G = G^{\text{FH}} + \Delta G^{\text{fr GI}} + \Delta G^{\text{el}} \quad (\text{C-3})$$

In der Literatur werden Ansätze zur Berücksichtigung des entropischen Beitrags der freien Gegenionen ( $\Delta G^{\text{fr GI}}$ ) und der elektrostatischen Wechselwirkungen ( $\Delta G^{\text{el}}$ ) beschrieben, die in den folgenden Abschnitten kurz erläutert werden.

## C.2 Freie Gegenionen

Der Einfluss von freien Gegenionen auf die freie Enthalpie der Lösung lässt sich mit dem Flory-Huggins-Modell beschreiben, wenn man annimmt, dass die abgespaltenen Gegenionen eine vierte Mischungskomponente ohne Wechselwirkungen mit sich oder anderen Komponenten darstellen. Durch diese Modifikation wird also lediglich die (kombinatorische) Mischungsentropie verändert. Um das Gittervolumen konstant zu halten, wird angenommen, dass der Platzbedarf des Polyelektrolyten durch jedes abgespaltene Gegenion um einen Gitterplatz verringert wird. Zweckmäßigerweise weist man deshalb der Monomereinheit des Polyelektrolyten zwei Gitterplätze zu, je einen für das Gegenion und den verbleibenden Rest. Khokhlov und Nyrkova [49] berechneten die Mischungsentropie für die vollständige Dissoziation eines nur zu einem geringen Anteil dissoziierbare Gruppen enthaltenden Copolymers im binären System Copolymer / Wasser. Überträgt man die Überlegungen von Khokhlov und Nyrkova auf ternäre Systeme Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser mit unvollständiger Dissoziation, so erhält man:

$$\Delta G_{\text{KN}}^{\text{fr GI}} = RT \left( \frac{\alpha n_3 P_3^*}{2} \ln \frac{\alpha n_3 P_3^*}{2Z} + n_3 \ln \frac{2-\alpha}{2} \right) - RT \left( \frac{\alpha n_1 n_3 P_1 P_3^*}{2Z} \chi_{13} + \frac{\alpha n_2 n_3 P_2 P_3^*}{2Z} \chi_{23} \right) \quad (\text{C-4})$$

Zusätzlich zu den bereits im Flory-Huggins-Ansatz beschriebenen Parametern tritt nur der Dissoziationsgrad des Polyelektrolyten  $\alpha$  auf. Der Gitterplatzbedarf des Polyions  $P_3$ , der in die Gleichung C-4 eingesetzt werden muss, wird in Abhängigkeit des Dissoziationsgrades ausgedrückt:

$$P_3 = P_3^* (2 - \alpha) \quad (\text{C-5})$$

$P_3^*$  gibt die Anzahl der Gitterplätze pro vollständig dissoziiertem Polyelektrolytmolekül, d. h. ohne Gegenionen, an.

## C.3 Elektrostatische Wechselwirkungen

Zahlreiche Veröffentlichungen befassen sich mit dem Einfluss der elektrostatischen Wechselwirkungen auf das Verhalten von Polyelektrolyten in Lösung. Bisher wurden allerdings nur drei Ansätze gefunden, die sich in einen Ausdruck für die freie Enthalpie einbinden lassen.

### C.3.1 Zellenmodell von Lifson und Katchalsky

Die Struktur eines Polyions wird von zwei konkurrierenden Kräften bestimmt: Die elektrostatischen Wechselwirkungen sind bestrebt, das Polyion zu einem Zylinder zu strecken. Dies würde jedoch zu einer drastischen Abnahme der Entropie führen. Aus entropischen Überlegungen ist eine stark geknäulte Konformation günstiger. Die wahre Konformation liegt zwischen diesen beiden Extremen.

Bei der Entwicklung des Zellenmodells [58, 59, 73] gehen Lifson und Katchalsky davon aus, dass die Konformation eines Polyelektrolytmoleküls – zumindest in der Größenordnung, die der Reichweite der elektrostatischen Kräfte entspricht – näherungsweise durch einen zylindrischen Stab beschrieben werden kann. Diese Vereinfachung erscheint insbesondere für starke Polyelektrolyte mit hohem Dissoziationsgrad und somit hoher Ladung sinnvoll.

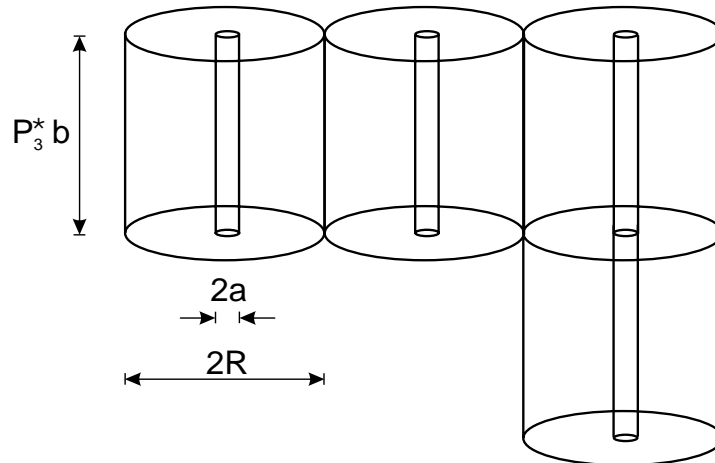


Abbildung C.1: Anordnung der Zellen im Zylindermodell von Lifson und Katchalsky

Lifson und Katchalsky gehen zur Ableitung von  $\Delta G^{\text{el}}$  von folgenden Vereinfachungen aus: Das in Lösung befindliche Polyelektrolytmolekül kann im interessierenden Größenbereich als gestreckter Zylinder mit dem Radius  $a$  und der konstanten Oberflächenladungsdichte  $\sigma$  betrachtet werden. Um diesen Zylinder sind die Gegenionen in einem weiteren, konzentrischen Zylinder mit dem Radius  $R$  angeordnet (vgl. Abbildung C.1). Effekte aufgrund der diskreten Ladung des Polyions werden ebenso vernachlässigt wie die Krümmung des Polyions. Da das gesamte Lösungsvolumen mit diesen Zylindern ausgefüllt werden soll, ist der Radius  $R$  einer Zelle gleichzeitig ein Maß für die Konzentration des Polyelektrolyten. Damit ist das Zellenmodell von Lifson und Katchalsky für den Grenzfall sehr geringer Polyelektrolyt-Konzentrationen ein Analog zur Debye-Hückel-Theorie.

Es stellt sich heraus, dass es zweckmäßiger ist, anstelle von  $R$  den dimensionslosen Parameter  $\gamma$  zur Darstellung des Konzentrationseinflusses zu verwenden:

$$\gamma = \ln \frac{R}{a} \quad (\text{C-6})$$

Analog zum Debye-Hückel-Ansatz für punktförmige Ladungen wird die Poisson-Boltzmann-Differentialgleichung für das elektrostatische Potential  $\phi$  einer gestreckten Linienladung aufgestellt:

$$\Delta\phi(r) = -\frac{4\pi}{3} \bar{\rho}_{\text{el}} \exp \left\{ -\frac{e\phi(r)}{kT} \right\} \quad (\text{C-7})$$

$\bar{\rho}_{e1}$  bezeichnet die mittlere elektrische Ladungsdichte der Lösung,  $e$  die Ladung eines Protons,  $k$  ist die Boltzmann-Konstante und  $\varepsilon$  ist die Dielektrizitätskonstante der Lösung. Wie im Debye-Hückel-Ansatz werden dabei nur elektrostatische Wechselwirkungen zwischen einem Polyion und der es umgebenden Ladungswolke betrachtet. Diese Ladungswolke hat allerdings keinen unendlich großen Radius, sondern beschränkt sich auf das Volumen des Zylinders mit Radius  $R$ . Wechselwirkungen der Polyionen bzw. Gegenionen untereinander werden vernachlässigt. Durch exakte Lösung der Differentialgleichung erhält man den folgenden Ausdruck für das elektrostatische Potential:

$$\varphi(r) = \frac{kT}{e} \ln \left\{ \frac{2\lambda}{\beta^2} \frac{r^2}{R^2 - a^2} \sinh^2(\beta \ln Ar) \right\} \quad \text{für } \lambda \leq \lambda_c = \frac{\gamma}{1 + \gamma} \quad (\text{C-8a})$$

$$\varphi(r) = \frac{kT}{e} \ln \left\{ \frac{2\lambda}{|\beta|^2} \frac{r^2}{R^2 - a^2} \sin^2(|\beta| \ln Ar) \right\} \quad \text{für } \lambda > \lambda_c \quad (\text{C-8b})$$

$A$  und  $\beta$  sind Integrationsparameter,  $\lambda$  ist ein Ladungsparameter:

$$\lambda = \frac{\alpha e^2}{b \varepsilon kT} \quad (\text{C-9})$$

Aus der Randbedingung, dass jede Zelle elektrisch neutral sein soll, ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen dem Dissoziationsgrad  $\alpha$  (bzw. dem daraus abgeleiteten Ladungsparameter  $\lambda$ ) und dem Integrationsparameter  $\beta$ :

$$\lambda = \frac{1 - \beta^2}{1 + \beta \coth(\beta\gamma)} \quad \text{für } \lambda \leq \lambda_c = \frac{\gamma}{1 + \gamma} \quad (\text{C-10a})$$

bzw.

$$\lambda = \frac{1 + |\beta|^2}{1 + |\beta| \coth(|\beta|\gamma)} \quad \text{für } \lambda > \lambda_c \quad (\text{C-10b})$$

Aus Symmetriegründen muss das elektrostatische Potential am Berührungspunkt zweier nebeneinander liegender Zellen gleich groß sein und einen Extremwert annehmen. Daraus ergibt sich als zweite Randbedingung

$$\beta \ln A = -\beta \ln R - \operatorname{arctanh} \beta \quad \text{für } \lambda \leq \lambda_c = \frac{\gamma}{1 + \gamma} \quad (\text{C-11a})$$

bzw.

$$|\beta| \ln A = -|\beta| \ln R - \operatorname{arctan}(|\beta|) \quad \text{für } \lambda > \lambda_c \quad (\text{C-11b})$$

Diese Gleichungen sind nicht explizit nach  $A$  bzw.  $\beta$  auflösbar, die Integrationsparameter können deshalb nicht direkt in die Beziehung für das elektrostatische Potential eingesetzt werden.

Die zur Aufladung sowohl eines Polyions als auch der von ihm dissoziierten Gegenionen aufzubringende Arbeit wird – ähnlich zum Vorgehen in der Debye-Hückel-Theorie – der freien Energie der Lösung aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkungen gleichgesetzt. Man geht zur Berechnung von einem (imaginären) Anfangszustand aus, in dem die Gegenionen zwar bereits dissoziiert vorliegen, jedoch noch keine Ladung tragen, und lädt die Ionen bzw. die kontinuierliche Oberflächenladung des Polyelektrolyten in infinitesimalen Schritten auf. Unter Berücksichtigung des Satzes von Gauß erhält man einen Zusammenhang zwischen dieser freien Energie  $\Delta G^{\text{el}}$  und dem elektrostatischen Potential  $\varphi$ :

$$\Delta G_{\text{LKI}}^{\text{el}} = \frac{\varepsilon}{8\pi} \int_{\lambda=0}^{\lambda} \int_{r=a}^R \int_{z=0}^h \int_{\phi=0}^{2\pi} (\nabla\varphi(r))^2 \frac{d\lambda}{\lambda} r dr dz d\phi = v k T \int_{\lambda=0}^{\lambda} \frac{u(\lambda)}{\lambda^2} d\lambda \quad (\text{C-12})$$

$v$  bezeichnet hier die Anzahl der ionisierten Gruppen im Polyion,

$$v = \alpha P_3^* \quad (\text{C-13})$$

$u(\lambda)$  ist eine Abkürzung für

$$u = (1 + \beta^2) \gamma + \ln \frac{(1 - \lambda)^2 - \beta^2}{1 - \beta^2} + \lambda \quad \text{für } \lambda \leq \lambda_c = \frac{\gamma}{1 + \gamma} \quad (\text{C-14a})$$

$$u = (1 - |\beta|^2) \gamma + \ln \frac{(1 - \lambda)^2 + |\beta|^2}{1 + |\beta|^2} + \lambda \quad \text{für } \lambda > \lambda_c \quad (\text{C-14b})$$

Durch Integration erhält man

$$\Delta G_{\text{LKI}}^{\text{el}} = v k T \left[ \ln \frac{(\exp \{\gamma^2\} - 1) \left( (1 - \lambda)^2 - \beta^2 \right)}{2\lambda} - \lambda - (1 + \beta^2) \gamma - \ln \frac{(1 - \lambda)^2 - \beta^2}{1 - \beta^2} \right] \quad (\text{C-15a})$$

für  $\lambda \leq \lambda_c$  bzw. für  $\lambda > \lambda_c$

$$\Delta G_{\text{LKI}}^{\text{el}} = v k T \left[ \ln \frac{(\exp \{\gamma^2\} - 1) \left( (1 - \lambda)^2 + |\beta|^2 \right)}{2\lambda} - \lambda - (1 - |\beta|^2) \gamma - \ln \frac{(1 - \lambda)^2 + |\beta|^2}{1 + |\beta|^2} \right]. \quad (\text{C-15b})$$

Die Handhabung dieser Gleichung ist bedingt durch die Fallunterscheidung bei gleichzeitiger Verwendung des Ladungsparameters  $\lambda$  als anpassbarer Parameter relativ aufwendig. Lifson



und Katchalsky geben für kleine Ladungsparameter  $\lambda$  (abhängig von der Polyelektrolyt-Konzentration etwa 0 bis 0.5) eine Näherungsgleichung an:

$$\Delta G_{LK1}^{el} = \nu kT \left[ \lambda \gamma + \ln(1 - \lambda) + \frac{2 - \lambda}{\lambda} \ln \frac{1 - 0.5\lambda}{1 - \lambda} - 1 \right] \quad (C-16)$$

Der Ausdruck zur Berechnung von  $\Delta G_{LK1}^{el}$  enthält neben dem Strukturparameter  $a$  (Radius des Polyelektrolytmoleküls), der zur Berechnung des Konzentrationsparameters  $\gamma$  benötigt wird, nur die zur Berechnung des Ladungsparameters  $\lambda$  benötigten Parameter  $b$  (Abstand zweier ionisierbarer Gruppen entlang der Polyelektrolytkette), und  $\alpha$  (Dissoziationsgrad). Alle weiteren Parameter in den Gleichungen C-15a, C-15b und C-16 lassen sich in Abhängigkeit von diesen Parametern in mehr oder weniger komplexer Weise ausdrücken. Die Strukturparameter  $a$  und  $b$  können z. B. mit Neutronenstreuungsmessungen bestimmt bzw. aus der chemischen Struktur abgeschätzt werden [74], während der Ladungsparameter entweder aus Titrationskurven bestimmt oder als anpassbarer Parameter betrachtet werden kann. Verwendet man den Ansatz von Lifson und Katchalsky für die elektrostatischen Wechselwirkungen in Kombination mit dem Ansatz von Khokhlov und Nyrkova (vgl. Abschnitt C.2), kommen durch die Berücksichtigung der elektrostatischen Wechselwirkungen – abgesehen von den Strukturparametern  $a$  und  $b$  – keine neuen Parameter vor.

### C.3.2 Zufallsknäuel-Modell von Katchalsky und Lifson

In einer anderen Arbeit gehen Katchalsky und Lifson davon aus, dass die Polyionen nicht gestreckt sind, sondern als Kuhn'sche Zufallsknäuel vorliegen [57]. Es wird demnach angenommen, dass die elektrostatischen Wechselwirkungen nicht in der Lage sind, das Polyion zu strecken. Dieses Modell scheint deswegen insbesondere für schwach geladene Polyionen, d. h. schwache Polyelektrolyte geeignet zu sein.

Die Autoren nehmen an, dass das Polyion schwach geladen ist. Dann ist der Debye-Radius für jede Ladung des Polyions so groß, dass auf jede einzelne Ladung der Polyelektrolytkette das Debye-Hückel-Gesetz für kugelförmige Ladungen angewendet werden kann. Die Berechnung der freien Energie des Ladungsvorgangs erfolgt – analog zum Debye-Hückel-Gesetz – in drei Teilschritten:

1.  $\Delta G_{LK2}^{el,1}$  ist die Energie, die zum Strecken des Polyions vom (imaginären) Kettenendabstand  $h_0$  des Polyions ohne Ladungen auf den im geladenen Fall vorliegenden Kettenendabstand  $h$  erforderlich ist. Dabei wird angenommen, dass zur Berechnung der Konformationsentropie das Polyion wie ein ungeladenes Polymer behandelt werden kann.
2.  $\Delta G_{LK2}^{el,2}$  beinhaltet die Energie zur Ladung der Ionenwolke.
3.  $\Delta G_{LK2}^{el,3}$  beschreibt die Abstoßungsenergie im Polyion selbst aufgrund der gleichnamigen elektrostatischen Ladungen.

$\Delta G_{LK2}^{el,1}$  ergibt sich nach Kuhn [75] zu

$$\Delta G_{LK2}^{el,1} = \frac{3}{2} kT \left( \frac{h^2}{h_0^2} - 1 \right) \quad (C-17)$$

Nach Debye-Hückel erhält man

$$\Delta G_{LK2}^{el,2} = -\frac{2e^2\kappa}{3\epsilon} \alpha P_3^* \quad (C-18)$$

Hierin steht  $\epsilon$  für die Dielektrizitätskonstante und  $\kappa$  für den reziproken Debye-Radius:

$$\kappa = \left( \frac{2 I_c e^2 N_{Av}}{kT \epsilon} \right)^{0.5} \quad (C-19)$$

$I_c$  ist die Ionenstärke der Lösung mit der Molarität als Konzentrationsmaß,  $N_{Av}$  bezeichnet die Avogadro-Zahl.

$\Delta G_{LK2}^{el,3}$  berechnet man aus der von Kuhn, Künzle und Katchalsky [76] abgeleiteten Verteilungsfunktion des Abstands zweier Ladungen auf einer Polyion-Kette mit dem Kettenendabstand  $h$ . Es wird dabei angenommen, dass der Abstand benachbarter Ladungen entlang der Polyionkette gleich groß ist. Nach aufwendiger Rechnung erhält man als Näherungslösung

$$\Delta G_{LK2}^{el,3} = \frac{v^2 e^2}{\epsilon h} \left[ \ln \frac{6h^2}{h_0^2} + 1.483 \right] \quad \text{für } \kappa h \ll 1 \quad (C-19a)$$

$$\Delta G_{LK2}^{el,3} = \frac{v^2 e^2}{\epsilon h} \left[ \ln \left( 1 + \frac{6h^2}{\kappa h_0^2} \right) - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left( \frac{1}{\kappa h} - \frac{1}{\kappa h + \frac{6h^2}{h_0^2}} \right) \right] \quad \text{für } \kappa h \approx 1 \quad (C-19b)$$

$$\Delta G_{LK2}^{el,3} = \frac{v^2 e^2}{\epsilon h} \left[ \ln \left( 1 + \frac{6h^2}{\kappa h_0^2} \right) \right] \quad \text{für } \kappa h > 1 \quad (C-19c)$$

Der Kettenendabstand  $h_0$  wird mit Hilfe der hydrodynamischen Länge  $l_h$  der Monomereinheit ausgedrückt:

$$h_0^2 = P_3^* s l_h^2 \quad (C-20)$$

Der Parameter  $s$  gibt die Anzahl der Monomere pro statistischem Element an und kann als anpassbarer Parameter verwendet werden.

Dieser Ansatz für  $\Delta G_{LK2}^{el}$  enthält also zusätzlich zu den im Flory-Huggins-Modell und der Erweiterung für Polyelektrolyte von Nyrkova und Khokhlov vorkommenden Parameter die hydrodynamische Länge  $l_h$  des Polyelektrolyts und den Segmentparameter  $s$ .

### C.3.3 Modell zur Gegenionen-Kondensation von Manning

Manning [60] ersetzt das Polyion durch eine gestreckte Kette von Punktladungen gleichen Abstands. Sie wird als ausreichend lang angenommen, um Randeffekte vernachlässigen zu können. Intermolekulare Wechselwirkungen der Polyionen werden vernachlässigt. Manning leitet aus Konvergenzbetrachtungen für das Phasenintegral dieser Linienladung eine von der Ladungszahl des Gegenions abhängige, maximale Ladungsdichte des Polyions ab, d. h. es können nur so viele Gegenionen vom Polyion abgegeben werden, dass bei einwertigen Gegenionen eine kritische Ladungsdichte

$$\lambda_c = \frac{\alpha_c e^2}{\epsilon k T b} \leq 1 \quad (C-21)$$

nicht überschritten wird.  $e$  bezeichnet hierin die Ladung eines Protons,  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels Wasser und  $b$  die Konturlänge einer (ionisierbaren) Monomereinheit des Polyelektrolyts.

Manning wendet die Debye-Hückel-Theorie auf die einzelnen Ladungen des Polyions an. Er nimmt dabei – gestützt auf Strukturuntersuchungen an Polyelektrolyten – an, dass die Ladung des Polyions sich homogen auf alle ionisierbaren Gruppen verteilt, d. h. durch Abspaltung eines einfach geladenen Gegenions entsteht im Polyion nicht eine einzige, einfach geladene Gruppe, sondern vielmehr verteilt sich die Ladung gleichmäßig auf alle Gruppen. Man erhält dann

$$\Delta G_M^{el} = -n_3 RT \lambda \ln \left( 1 - \exp \left\{ -\frac{\kappa b}{\alpha} \right\} \right) \quad (C-22)$$

Hierin steht  $n_3$  für die Molzahl des Polyelektrolyts,  $\alpha$  ist der Dissoziationsgrad und  $\lambda$  der Ladungsparameter.  $\kappa$  bezeichnet den reziproken Debye-Radius.

Gleichung C-22 enthält zwei Parameter: den Dissoziationsgrad  $\alpha$  und den Abstand  $b$  zweier ionisierbarer Gruppen entlang der Polyelektrolytkette.

Das Manning-Modell gilt als Grenzgesetz nur für stark verdünnte Polyelektrolytlösungen und ist somit für die in diesem Projekt betrachteten Lösungen nur mit starken Einschränkungen gültig. Eine Erweiterung zur Berücksichtigung höherer Konzentrationen wurde bisher in der Literatur nicht gefunden.

### C.4 Ansatz von Yu und de Swaan Arons

Yu und de Swaan Arons [43] kombinieren die Flory-Huggins-Theorie für ein dreikomponentiges System Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser mit einem Term zur Berücksichtigung des Beitrags der freien Gegenionen und dem Manning-Term (vgl. Abschnitt C.3.3) für die elektrostatischen Wechselwirkungen. Das Eigenvolumen der Gegenionen wird vernachlässigt, d. h. den Gegenionen werden keine Gitterplätze zugewiesen. Weiterhin wird angenommen, dass nicht-elektrostatische Wechselwirkungen der Gegenionen vernachlässigt werden können. Damit ergibt sich folgender Ausdruck für die freie Mischungsenthalpie:

$$\Delta_{\text{mix}} G^{\text{YdSA}} = \Delta_{\text{mix}} G^{\text{FH}} + RTZ(\alpha\phi_3 \ln \alpha\phi_3) - RTZ \left( \frac{\alpha^2 \lambda}{2} \phi_3 \ln \alpha\phi_3 \right) \quad (\text{C-23})$$

Der erste Term auf der rechten Seite ist die freie Mischungsenthalpie nach Flory und Huggins (s. Gleichung C-1). Der zweite Term bezeichnet die freie Mischungsenthalpie aufgrund der freien Gegenionen für eine ideale Mischung mit dem Konzentrationsmaß Molarität. Der dritte Term beschreibt die elektrostatischen Wechselwirkungen anhand des Modells von Manning.

Für ein ternäres System Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser erhält man als Reinstoffparameter die Anzahl der Gitterplätze pro Polymermolekül. Yu und de Swaan Arons setzen sie dem Polymersationsgrad gleich. Der Dissoziationsgrad des Polyelektrolyts  $\alpha$  wird an experimentelle Daten für das Ternärsystem angepasst. Die binären Wechselwirkungsparameter  $\chi_{ij}$  werden an Trübungskurven für die Systeme Polyelektrolyt / Wasser / Salz bzw. ungeladenes Polymer / Wasser angepasst. Mit der Salzzugabe wird der Einfluss der elektrostatischen Wechselwirkungen unterdrückt, so dass die nicht-elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem Polyelektrolyt und Wasser dominieren. Es wurden keine Angaben gemacht, wie der Flory-Parameter für das Binärsystem Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer zu bestimmen ist. Die zur Bestimmung des Ladungsparameters  $\lambda$  benötigte Konturlänge des Monomermoleküls  $l_M$  wurde nach Autorenangaben aus der Literatur entnommen. Die Dielektrizitätskonstante der Lösung wurde der von reinem Wasser gleichgesetzt.

Mit diesem Modell gelang es Yu und de Swaan Arons, den Verlauf der Trübungskurven in einigen Systemen (NaPA 150 / PEG 36 / Wasser, NaPA 150 / PVP 160 / Wasser, Messwerte s. [42]) semiquantitativ zu korrelieren. Unbekannt ist, ob mit diesem Modell auch die Zusammensetzung koexistierender Phasen beschrieben werden kann.

## D Ergänzungen zum Standard-VERS- und VERS-PE-Modell

### D.1 Berechnung der Aktivität von Wasser im VERS-PE-Modell

Ausgehend von (vgl. Kapitel 4.3.1) den Ausdrücken für das chemische Potential von ungeladenem Polymer (uP) und Polyelektrolyt (PE),

$$\mu_{\text{uP}} = \mu_{\text{uP}}^{\text{ref}} + RT \ln \bar{m}_{\text{uP}} + 2 \nu_{\text{uP}} RT \left( \frac{1000}{M_{\text{W}}} \right) \frac{q_{\text{D}}}{q_{\text{W}}} \sum_{\text{alle Gruppen K}} \frac{\partial_K}{\partial_{\text{W}}} a_{\text{DK}} \quad (\text{D-1})$$

$$\begin{aligned} \mu_{\text{PE}} = & \mu_{\text{PE}}^{\text{ref}} + RT \ln \bar{m}_{\text{PE}} \\ & + \nu_{\text{PE}} RT \left[ \ln(1 - \alpha_{\text{PE}}) + 2 \left( \frac{1000}{M_{\text{W}}} \right) \frac{q_{\text{A}}}{q_{\text{W}}} \sum_{\text{alle Gruppen K}} \frac{\partial_K}{\partial_{\text{W}}} a_{\text{AK}} \right], \end{aligned} \quad (\text{D-2})$$

sowie der Gibbs-Duhem-Beziehung (vgl. Kapitel 2.2),

$$d\mu_{\text{W}} = -\frac{1}{n_{\text{W}}} \sum_{\text{alle gelösten Komponenten } i} n_i d\mu_i = -\left( \frac{M_{\text{W}}}{1000} \right) \sum_{\text{alle gelösten Komponenten } i} \bar{m}_i d\mu_i, \quad (\text{D-3})$$

erhält man den folgenden Ausdruck für das chemische Potential von Wasser (W):

$$\mu_{\text{W}} = \mu_{\text{W}}^{\text{rein}} + \int_{\text{rein W}}^{\text{real M}} d\mu_{\text{W}} = -\left( \frac{M_{\text{W}}}{1000} \right) \left[ \int_{\text{rein W}}^{\text{real M}} \bar{m}_{\text{PE}} d\mu_{\text{PE}} + \int_{\text{rein W}}^{\text{real M}} \bar{m}_{\text{uP}} d\mu_{\text{uP}} \right] \quad (\text{D-4})$$

Die Integration erfolgt in jeweils zwei Schritten. Zunächst wird ausgehend von reinem Wasser über die Molalität des ungeladenen Polymers integriert, im zweiten Schritt bei festgehaltener Konzentration des ungeladenen Polymers über die Molalität des Polyelektrolyten:

$$\int_{\text{rein W}}^{\text{real M}} \bar{m}_{\text{PE}} d\mu_{\text{PE}} = \left[ \int_{\bar{m}_{\text{uP}}=0}^{\bar{m}_{\text{uP}}} \bar{m}_{\text{PE}} \left( \frac{\partial \mu_{\text{PE}}}{\partial \bar{m}_{\text{uP}}} \right) d\bar{m}_{\text{uP}} \right]_{\bar{m}_{\text{PE}}=0} + \left[ \int_{\bar{m}_{\text{PE}}=0}^{\bar{m}_{\text{PE}}} \bar{m}_{\text{PE}} \left( \frac{\partial \mu_{\text{PE}}}{\partial \bar{m}_{\text{PE}}} \right) d\bar{m}_{\text{PE}} \right]_{\bar{m}_{\text{uP}}} \quad (\text{D-5})$$

$$\int_{\text{rein W}}^{\text{real M}} \bar{m}_{\text{uP}} d\mu_{\text{uP}} = \left[ \int_{\bar{m}_{\text{uP}}=0}^{\bar{m}_{\text{uP}}} \bar{m}_{\text{uP}} \left( \frac{\partial \mu_{\text{uP}}}{\partial \bar{m}_{\text{uP}}} \right) d\bar{m}_{\text{uP}} \right]_{\bar{m}_{\text{PE}}=0} + \left[ \int_{\bar{m}_{\text{PE}}=0}^{\bar{m}_{\text{PE}}} \bar{m}_{\text{uP}} \left( \frac{\partial \mu_{\text{uP}}}{\partial \bar{m}_{\text{PE}}} \right) d\bar{m}_{\text{PE}} \right]_{\bar{m}_{\text{uP}}} \quad (\text{D-6})$$

Der erste Term auf der rechten Seite von Gleichung D-5 ist gleich Null, das zweite Integral auf der rechten Seite der Gleichung D-5 ist nicht einfach analytisch berechenbar und wird deshalb numerisch gelöst. Das Lösen der Integrale auf der rechten Seite der Gleichung D-6 liefert:

$$\left[ \int_{\bar{m}_{PE}=0}^{\bar{m}_{PE}} \bar{m}_{uP} \left( \frac{\partial \mu_{uP}}{\partial \bar{m}_{PE}} \right) d\bar{m}_{PE} \right]_{\bar{m}_{uP}} = \bar{m}_{uP} [\mu_{uP}(\bar{m}_{PE}, \bar{m}_{uP}) - \mu_{uP}(\bar{m}_{PE} = 0, \bar{m}_{uP})] \quad (D-7)$$

$$\left[ \int_{\bar{m}_{uP}=0}^{\bar{m}_{uP}} \bar{m}_{uP} \left( \frac{\partial \mu_{uP}}{\partial \bar{m}_{uP}} \right) d\bar{m}_{uP} \right]_{\bar{m}_{PE}=0} = - \left( \frac{M_W}{1000} \right) RT \bar{m}_{uP} - v_{PE} RT \frac{q_D}{q_W} \frac{\vartheta_D}{\vartheta_W} \bar{m}_{uP} a_{DD} \quad (D-8)$$

Man erhält dann für das chemische Potential von Wasser

$$\begin{aligned} \mu_W = & \mu_W^{\text{ref}} - \left( \frac{M_W}{1000} \right) RT (\bar{m}_{uP} + \bar{m}_{PE}) - v_{uP} RT \frac{q_D}{q_W} \frac{\vartheta_D}{\vartheta_W} a_{DD} \bar{m}_{uP} \\ & - \left( \frac{M_W}{1000} \right) RT \bar{m}_{uP} [\mu_{uP}(\bar{m}_{PE}, \bar{m}_{uP}) - \mu_{uP}(\bar{m}_{PE} = 0, \bar{m}_{uP})] \\ & - \left( \frac{M_W}{1000} \right) RT \int_{\bar{m}_{PE}=0}^{\bar{m}_{PE}} \bar{m}_{PE} \left( \frac{\partial \ln \gamma_{PE}}{\partial \bar{m}_{PE}} \right) d\bar{m}_{PE} \end{aligned} \quad (D-9)$$

und für die Aktivität von Wasser

$$\begin{aligned} \ln a_W = & - \left( \frac{M_W}{1000} \right) (\bar{m}_{uP} + \bar{m}_{PE}) - v_{uP} \frac{q_D}{q_W} \frac{\vartheta_D}{\vartheta_W} a_{DD} \bar{m}_{uP} \\ & - \left( \frac{M_W}{1000} \right) \bar{m}_{uP} [\mu_{uP}(\bar{m}_{PE}, \bar{m}_{uP}) - \mu_{uP}(\bar{m}_{PE} = 0, \bar{m}_{uP})] \\ & - \left( \frac{M_W}{1000} \right) \int_{\bar{m}_{PE}=0}^{\bar{m}_{PE}} \bar{m}_{PE} \left( \frac{\partial \ln \gamma_{PE}}{\partial \bar{m}_{PE}} \right) d\bar{m}_{PE} \end{aligned} \quad (D-10)$$

mit (vgl. Kapitel 4.3.1)

$$\ln \gamma_{PE} = \ln a_{PE} - \ln \bar{m}_{PE} = v_{PE} \left[ \ln(1 - \alpha_{PE}) + 2 \left( \frac{1000}{M_W} \right) \frac{q_A}{q_W} \sum_{\text{alle Gruppen K}} \frac{\vartheta_K}{\vartheta_W} a_{AK} \right] \quad (D-11)$$

Das Integral in der Gleichung D-10 wird in eine große Anzahl (in der Regel 500) Intervalle zerlegt und folgendermaßen unter Verwendung der Rechteckregel numerisch berechnet. Dabei wird für die Randpunkte jedes Intervalls zunächst die Molalität des Polyelektrolyten,  $\bar{m}_{PE}$ , berechnet, hieraus der zugehörige Dissoziationsgrad  $\alpha(\bar{m}_{PE})$  und dann  $\ln \gamma_{PE}(\bar{m}_{PE}, \alpha)$ . Zur Bildung der Ableitung nach der Molalität  $\bar{m}_{PE}$  werden Geraden der Form

$$\ln \gamma_{PE} = t_1 \bar{m}_{PE} + t_2 \quad (\text{D-12})$$

zwischen jeweils zwei benachbarte Intervallrandpunkte gelegt und zur Berechnung des Beitrags eines Intervalls zum gesamten Wert des Integrals diese Geradensteigung  $t_1$  mit der Intervallbreite multipliziert.

## D.2 Gruppeneinteilung

Die Bestimmung der Oberflächenanteile der einzelnen Gruppen ist in den folgenden Abschnitten erläutert. Grundlage hierfür ist die Gruppenaufteilung nach Bondi [71], häufig sind die auftretenden Gruppen in den Monomereinheiten jedoch keine Standardgruppen, sondern mussten aus diesen zusammengesetzt werden.

### D.2.1 Poly(ethylenglykol) (PEG) bzw. Poly(ethylenoxid) (PEO)

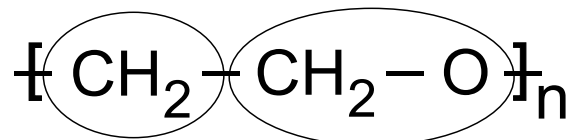


Abbildung D.1: Gruppeneinteilung der Monomereinheit von PEG bzw. PEO

Tabelle D.1: Übersicht der Oberflächenparameter der Gruppen von PEG bzw. PEO

Gruppe	Anzahl	Oberflächenparameter q
CH <sub>2</sub> O	1	0,780
CH <sub>2</sub>	1	0,540
		Summe: 1,320

### D.2.2 Poly(vinylpyrrolidon) (PVP)

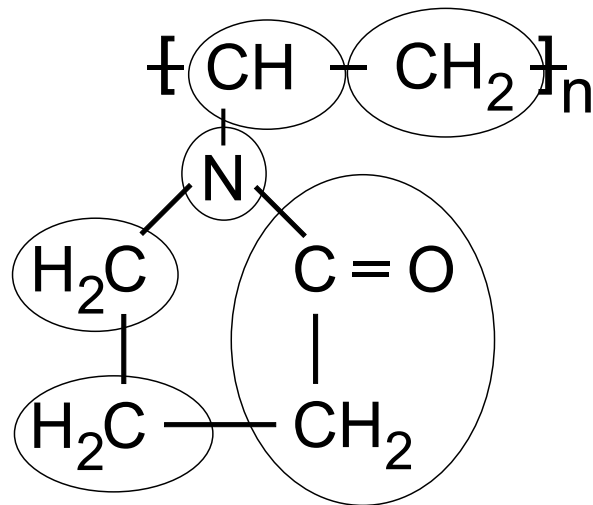


Abbildung D.2: Gruppeneinteilung der Monomereinheit von PVP

Der Oberflächenparameter des tertiären Stickstoffatoms wurde mangels verfügbarer, geeigneter Standardgruppen direkt aus dem Verhältnis von Atomoberfläche ( $A = 0,23 \text{ cm}^2/\text{mol}$ , [71]) und Referenzoberfläche ( $A_{\text{ref}} = 2,5 \text{ cm}^2/\text{mol}$ , [71]) berechnet.

Tabelle D.2: Übersicht der Oberflächenparameter der Gruppen von PVP

Gruppe	Anzahl	Oberflächenparameter q
CH	1	0,228
CH <sub>2</sub>	3	0,540
CH <sub>2</sub> CO	1	1,180
N tert.	1	0,092
		Summe: 3,120



### D.2.3 Poly(natriumacrylat) (NaPA)

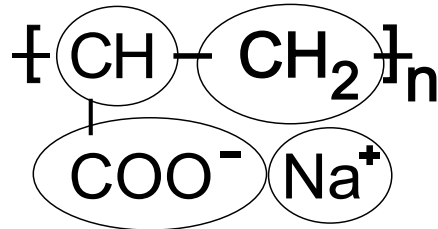


Abbildung D.3: Gruppeneinteilung der Monomereinheit von NaPA

Der Oberflächenparameter der ionisierten Carboxylgruppe  $\text{COO}^-$  wird gebildet durch Subtraktion des Oberflächenparameters eines H-Atoms (gebildet aus der Differenz der Oberflächenparameter von  $\text{CH}_3$  ( $q = 0,848$ ) und  $\text{CH}_2$  ( $q = 0,540$ )) vom Oberflächenparameter einer Carboxylgruppe  $\text{COOH}$  ( $q = 1,224$ ).

Tabelle D.3: Übersicht der Oberflächenparameter der Gruppen von NaPA

Gruppe	Anzahl	Oberflächenparameter $q$
CH	1	0,228
CH <sub>2</sub>	1	0,540
COO-	1	0,916
Na <sup>+</sup>	1	1,4
		Summe: 3.084

### D.2.4 Poly(natriummethacrylat) (NaPMA)

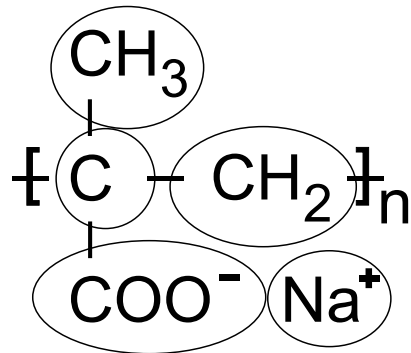


Abbildung D.4: Gruppeneinteilung der Monomereinheit von NaPMA

Analog zur Vorgehensweise bei NaPA wird der Oberflächenparameter der ionisierten Carboxylgruppe  $\text{COO}^-$  gebildet durch Subtraktion des Oberflächenparameters eines Wasserstoff-Atoms (gebildet aus der Differenz der Oberflächenparameter von  $\text{CH}_3$  ( $q = 0,848$ ) und  $\text{CH}_2$  ( $q = 0,540$ )) vom Oberflächenparameter einer Carboxylgruppe  $\text{COOH}$  ( $q = 1,224$ ).

Tabelle D.4: Übersicht der Oberflächenparameter der Gruppen von NaPMA

Gruppe	Anzahl	Oberflächenparameter q
C	1	0
$\text{CH}_2$	1	0,540
$\text{CH}_3$	1	0,848
$\text{COO}^-$	1	0,916
$\text{Na}^+$	1	1,4
		Summe: 3.704

### D.2.5 Poly(natriumethensulfonat) (NaPES)

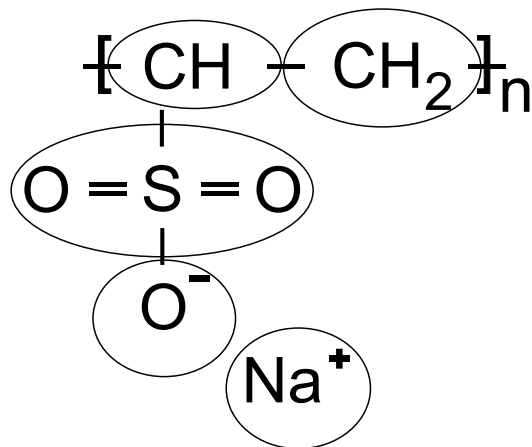


Abbildung D.5: Gruppeneinteilung der Monomereinheit von NaPES

Der Oberflächenparameter der  $\text{SO}_2$ -Gruppe wird analog zu dem des tertiären Stickstoffatoms aus dem Verhältnis der Oberfläche von  $\text{SO}_2$  ( $A = 2,6 \text{ cm}^2/\text{mol}$ , [71]) und Referenzoberfläche ( $A_{\text{ref}} = 2,5 \text{ cm}^2/\text{mol}$ , [71]) gebildet. Der Oberflächenparameter von  $\text{O}^-$  wird berechnet aus dem der Hydroxylgruppe  $\text{OH}$  abzüglich dem Oberflächenparameter des Wasserstoff-Atoms (gebildet aus der Differenz der Oberflächenparameter von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{OH}$ -Gruppe).

Tabelle D.5: Übersicht der Oberflächenparameter der Gruppen von NaPES

Gruppe	Anzahl	Oberflächenparameter q
CH	1	0,228
CH <sub>2</sub>	1	0,540
SO <sub>2</sub>	1	1,04
O <sup>-</sup>	1	1,0
Na <sup>+</sup>	1	1,4
		Summe: 4,208

## E Ergebnisse der Modellierung

### E.1 Tabellen

In den folgenden Tabellen sind für sämtliche Systeme, in denen die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen mit dem Standard-VERS bzw. dem VERS-PE-Modell berechnet wurden, die berechneten den experimentell gefundenen Werten gegenübergestellt. Die experimentellen Werte wurden aus dem Verlauf der Trübungskurve und dem Wassergehalt der koexistierenden Phasen ermittelt.

#### E.1.1 Standard-VERS-Modell

Tabelle E.1: Gegenüberstellung von berechneter und gemessener Zusammensetzung koexistierender Phasen im System NaPMA 6 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

NaPMA 6 / PEG 6 / H <sub>2</sub> O				298,15 K	
Feed		gemessene Zusammensetzung koexistierender Phasen		berechnete Zusammensetzung koexistierender Phasen	
$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
0,113	0,070	0,037	0,179	0,018	0,162
		0,168	0,006	0,168	0,016
0,113	0,120	0,025	0,246	0,007	0,223
		0,204	0,006	0,230	0,006
0,123	0,171	0,014	0,321	0,002	0,289
		0,255	0,008	0,296	0,002
0,164	0,220	0,013	0,429	<0,001	0,381
		0,335	0,006	0,389	<0,001

Tabelle E.2: Gegenüberstellung von berechneter und gemessener Zusammensetzung koexistierender Phasen im System NaPES 10 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

NaPES 10 / PEG 6 / H <sub>2</sub> O				298,15 K	
Feed		gemessene Zusammensetzung koexistierender Phasen		berechnete Zusammensetzung koexistierender Phasen	
$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
0,145	0,111	0,035	0,210	0,020	0,218
		0,270	0,005	0,250	0,022
0,152	0,145	0,020	0,260	0,009	0,268
		0,315	0,005	0,308	0,011
0,198	0,200	0,010	0,370	0,001	0,373
		0,420	0,005	0,423	0,002

Tabelle E.3: Gegenüberstellung von berechneter und gemessener Zusammensetzung koexistierender Phasen im System NaPES 10 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C

NaPES 10 / PEG 34 / H <sub>2</sub> O				298,15 K	
Feed		gemessene Zusammensetzung koexistierender Phasen		berechnete Zusammensetzung koexistierender Phasen	
$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
0,150	0,050	0,070	0,130	0,013	0,171
		0,200	0,005	0,206	0,002
0,150	0,100	0,030	0,210	0,006	0,227
		0,255	0,005	0,263	<0,001
0,150	0,150	0,010	0,285	0,003	0,281
		0,315	0,005	0,319	<0,001
0,100	0,200	0,010	0,290	0,002	0,287
		0,312	0,005	0,325	<0,001
0,141	0,135	0,020	0,245	0,004	0,256
		0,285	0,003	0,292	<0,001
0,192	0,201	0,005	0,380	<0,001	0,380
		0,420	0,003	0,423	<0,001

### E.1.2 VERS-PE-Modell

Tabelle E.4: Gegenüberstellung von berechneter und gemessener Zusammensetzung koexistierender Phasen im System NaPA 5 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

NaPA 5 / PEG 6 / H <sub>2</sub> O				298,15 K	
Feed		gemessene Zusammensetzung koexistierender Phasen		berechnete Zusammensetzung koexistierender Phasen	
$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
0,128	0,129	0,035	0,281	0,029	0,278
		0,191	0,028	0,211	0,006
0,150	0,150	0,036	0,331	0,021	0,340
		0,232	0,023	0,251	0,002
0,167	0,196	0,034	0,406	0,014	0,413
		0,292	0,018	0,305	<0,001

Tabelle E.5: Gegenüberstellung von berechneter und gemessener Zusammensetzung koexistierender Phasen im System NaPA 5 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C

NaPA 5 / PEG 34 / H <sub>2</sub> O				298,15 K	
Feed		gemessene Zusammensetzung koexistierender Phasen		berechnete Zusammensetzung koexistierender Phasen	
$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
0,073	0,080	0,053	0,120	0,045	0,129
		0,116	0,011	0,120	0,001
0,100	0,100	0,039	0,213	0,031	0,213
		0,164	0,003	0,162	<0,001
0,113	0,151	0,029	0,284	0,021	0,294
		0,214	0,003	0,210	<0,001

Tabelle E.6: Gegenüberstellung von berechneter und gemessener Zusammensetzung koexistierender Phasen im System NaPA 5 / PEO 53 / Wasser bei 25 °C

NaPA 5 / PEO 53 / H <sub>2</sub> O					298,15 K	
Feed		gemessene Zusammensetzung koexistierender Phasen		berechnete Zusammensetzung koexistierender Phasen		
$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
0,100	0,051	0,047	0,153	0,039	0,155	
		0,137	0,002	0,130	<0,001	
0,110	0,080	0,031	0,219	0,030	0,212	
		0,167	0,002	0,159	<0,001	
0,150	0,101	0,016	0,313	0,020	0,302	
		0,224	0,002	0,215	<0,001	
0,170	0,150	0,004	0,400	0,014	0,381	
		0,282	0,002	0,271	<0,001	

Tabelle E.7: Gegenüberstellung von berechneter und gemessener Zusammensetzung koexistierender Phasen im System NaPA 5 / PEO 103 / Wasser bei 25 °C

NaPA 5 / PEO 103 / H <sub>2</sub> O					298,15 K	
Feed		gemessene Zusammensetzung koexistierender Phasen		berechnete Zusammensetzung koexistierender Phasen		
$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
0,100	0,051	0,055	0,120	0,037	0,157	
		0,132	0,002	0,129	<0,001	
0,150	0,100	0,011	0,312	0,020	0,303	
		0,219	0,002	0,214	<0,001	
0,170	0,150	0,005	0,398	0,014	0,382	
		0,279	0,002	0,271	<0,001	

Tabelle E.8: Gegenüberstellung von berechneter und gemessener Zusammensetzung koexistierender Phasen im System NaPA 15 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

NaPA 15 / PEG 6 / H <sub>2</sub> O					298,15 K	
Feed		gemessene Zusammensetzung koexistierender Phasen		berechnete Zusammensetzung koexistierender Phasen		
$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
0,100	0,081	0,038	0,174	0,046	0,164	
		0,146	0,016	0,135	0,026	
0,098	0,150	0,032	0,248	0,027	0,257	
		0,200	0,011	0,193	0,006	
0,142	0,150	0,029	0,307	0,018	0,331	
		0,249	0,011	0,242	0,002	
0,170	0,181	0,027	0,378	0,012	0,405	
		0,299	0,011	0,296	<0,001	

Tabelle E.9: Gegenüberstellung von berechneter und gemessener Zusammensetzung koexistierender Phasen im System NaPA 15 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C

NaPA 15 / PEG 34 / H <sub>2</sub> O					298,15 K	
Feed		gemessene Zusammensetzung koexistierender Phasen		berechnete Zusammensetzung koexistierender Phasen		
$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
0,100	0,050	0,042	0,153	0,033	0,162	
		0,126	0,011	0,130	<0,001	
0,010	0,010	0,031	0,213	0,025	0,222	
		0,161	0,010	0,162	<0,001	
0,010	0,153	0,023	0,269	0,019	0,278	
		0,199	0,010	0,197	<0,001	
0,149	0,149	0,015	0,337	0,014	0,352	
		0,255	0,008	0,249	<0,001	



Tabelle E.10: Gegenüberstellung von berechneter und gemessener Zusammensetzung koexistierender Phasen im System NaPA 15 / PEO 53 / Wasser bei 25 °C

NaPA 15 / PEO 53 / H <sub>2</sub> O						298,15 K
Feed		gemessene Zusammensetzung koexistierender Phasen		berechnete Zusammensetzung koexistierender Phasen		
$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
0,100	0,050	0,026	0,174	0,032	0,165	
		0,131	0,009	0,130	<0,001	
0,012	0,080	0,013	0,241	0,023	0,235	
		0,174	0,008	0,169	<0,001	
0,150	0,120	0,006	0,323	0,015	0,326	
		0,239	0,006	0,229	<0,001	
0,200	0,150	0,007	0,420	0,010	0,424	
		0,314	0,006	0,304	<0,001	

Tabelle E.11: Gegenüberstellung von berechneter und gemessener Zusammensetzung koexistierender Phasen im System NaPA 15 / PEO 103 / Wasser bei 25 °C

NaPA 15 / PEO 103 / H <sub>2</sub> O						298,15 K
Feed		gemessene Zusammensetzung koexistierender Phasen		berechnete Zusammensetzung koexistierender Phasen		
$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
0,100	0,050	0,018	0,182	0,030	0,168	
		0,137	0,003	0,130	<0,001	
0,120	0,080	0,010	0,244	0,022	0,238	
		0,177	0,003	0,170	<0,001	

Tabelle E.12: Gegenüberstellung von berechneter und gemessener Zusammensetzung koexistierender Phasen im System NaPMA 6 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

NaPMA 6 / PEG 6 / H <sub>2</sub> O						298,15 K
Feed		gemessene Zusammensetzung koexistierender Phasen		berechnete Zusammensetzung koexistierender Phasen		
$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
0,113	0,070	0,037	0,179	0,046	0,172	
		0,168	0,006	0,157	0,004	
0,113	0,120	0,025	0,246	0,033	0,236	
		0,204	0,006	0,195	0,007	
0,123	0,171	0,014	0,321	0,022	0,312	
		0,255	0,008	0,245	<0,001	
0,164	0,220	0,013	0,429	0,014	0,418	
		0,335	0,006	0,330	<0,001	

Tabelle E.13: Gegenüberstellung von berechneter und gemessener Zusammensetzung koexistierender Phasen im System NaPMA 6 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C

NaPMA 6 / PEG 34 / H <sub>2</sub> O						298,15 K
Feed		gemessene Zusammensetzung koexistierender Phasen		berechnete Zusammensetzung koexistierender Phasen		
$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
0,100	0,051	0,046	0,147	0,032	0,167	
		0,120	0,009	0,130	<0,001	
0,058	0,140	0,039	0,180	0,033	0,182	
		0,150	0,004	0,143	<0,001	
0,120	0,100	0,028	0,239	0,026	0,245	
		0,186	0,003	0,185	<0,001	
0,150	0,140	0,018	0,327	0,020	0,327	
		0,246	0,002	0,247	<0,001	

Tabelle E.14: Gegenüberstellung von berechneter und gemessener Zusammensetzung koexistierender Phasen im System NaPMA 15 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

NaPMA 15 / PEG 6 / H <sub>2</sub> O						298,15 K
Feed		gemessene Zusammensetzung koexistierender Phasen		berechnete Zusammensetzung koexistierender Phasen		
$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
0,100	0,080	0,041	0,179	0,046	0,162	
		0,152	0,019	0,151	0,005	
0,115	0,130	0,023	0,261	0,028	0,255	
		0,200	0,017	0,205	<0,001	
0,135	0,151	0,015	0,318	0,022	0,309	
		0,240	0,018	0,243	<0,001	
0,156	0,200	0,004	0,409	0,015	0,388	
		0,300	0,016	0,306	<0,001	

Tabelle E.15: Gegenüberstellung von berechneter und gemessener Zusammensetzung koexistierender Phasen im System NaPMA 15 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C

NaPMA 15 / PEG 34 / H <sub>2</sub> O						298,15 K
Feed		gemessene Zusammensetzung koexistierender Phasen		berechnete Zusammensetzung koexistierender Phasen		
$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
0,082	0,200	0,027	0,281	0,022	0,288	
		0,228	0,008	0,218	<0,001	
0,140	0,110	0,020	0,277	0,022	0,283	
		0,213	0,007	0,215	<0,001	
0,140	0,060	0,041	0,204	0,026	0,235	
		0,178	0,008	0,179	<0,001	
0,170	0,140	0,007	0,366	0,017	0,354	
		0,265	0,007	0,270	<0,001	

Tabelle E.16: Gegenüberstellung von berechneter und gemessener Zusammensetzung koexistierender Phasen im System NaPMA 6 / PVP 4 / Wasser bei 25 °C

NaPMA 6 / PVP 4 / H <sub>2</sub> O						298,15 K
Feed		gemessene Zusammensetzung koexistierender Phasen		berechnete Zusammensetzung koexistierender Phasen		
$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
0,154	0,150	0,013	0,365	0,018	0,369	
		0,249	0,007	0,247	<0,001	
0,174	0,181	0,095	0,423	0,013	0,430	
		0,287	0,006	0,291	<0,001	

Tabelle E.17: Gegenüberstellung von berechneter und gemessener Zusammensetzung koexistierender Phasen im System NaPMA 6 / PVP 18 / Wasser bei 25 °C

NaPMA 6 / PVP 18 / H <sub>2</sub> O						298,15 K
Feed		gemessene Zusammensetzung koexistierender Phasen		berechnete Zusammensetzung koexistierender Phasen		
$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
0,102	0,103	0,026	0,250	0,024	0,253	
		0,149	0,008	0,156	<0,001	
0,144	0,131	0,013	0,369	0,017	0,350	
		0,227	0,009	0,219	<0,001	
0,164	0,181	0,008	0,417	0,012	0,426	
		0,270	0,010	0,276	<0,001	

Tabelle E.18: Gegenüberstellung von berechneter und gemessener Zusammensetzung koexistierender Phasen im System NaPMA 15 / PVP 4 / Wasser bei 25 °C

NaPMA 15 / PVP 4 / H <sub>2</sub> O					298,15 K	
Feed		gemessene Zusammensetzung koexistierender Phasen		berechnete Zusammensetzung koexistierender Phasen		
$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
0,126	0,100	0,025	0,275	0,030	0,261	
		0,192	0,010	0,181	0,006	
0,135	0,148	0,016	0,340	0,021	0,334	
		0,233	0,010	0,226	0,001	
0,157	0,201	0,010	0,424	0,013	0,423	
		0,293	0,010	0,288	<0,001	

Tabelle E.19: Gegenüberstellung von berechneter und gemessener Zusammensetzung koexistierender Phasen im System NaPMA 15 / PVP 18 / Wasser bei 25 °C

NaPMA 15 / PVP 18 / H <sub>2</sub> O					298,15 K	
Feed		gemessene Zusammensetzung koexistierender Phasen		berechnete Zusammensetzung koexistierender Phasen		
$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
0,125	0,100	0,325	0,279	0,020	0,291	
		0,189	0,008	0,181	<0,001	
0,135	0,169	0,011	0,373	0,014	0,372	
		0,252	0,006	0,236	<0,001	
0,167	0,220	0,008	0,463	0,009	0,463	
		0,323	0,005	0,309	<0,001	

Tabelle E.20: Gegenüberstellung von berechneter und gemessener Zusammensetzung koexistierender Phasen im System NaPES 10 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

NaPES 10 / PEG 6 / H <sub>2</sub> O					298,15 K	
Feed		gemessene Zusammensetzung koexistierender Phasen		berechnete Zusammensetzung koexistierender Phasen		
$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
0,145	0,111	0,035	0,210	0,032	0,215	
		0,270	0,005	0,267	<0,001	
0,152	0,145	0,020	0,260	0,027	0,256	
		0,315	0,005	0,316	<0,001	
0,198	0,200	0,010	0,370	0,015	0,355	
		0,420	0,005	0,435	<0,001	

Tabelle E.21: Gegenüberstellung von berechneter und gemessener Zusammensetzung koexistierender Phasen im System NaPES 10 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C

NaPES 10 / PEG 34 / H <sub>2</sub> O					298,15 K	
Feed		gemessene Zusammensetzung koexistierender Phasen		berechnete Zusammensetzung koexistierender Phasen		
$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
0,150	0,050	0,070	0,130	0,036	0,172	
		0,200	0,005	0,197	<0,001	
0,150	0,100	0,030	0,210	0,030	0,217	
		0,255	0,005	0,253	<0,001	
0,150	0,150	0,010	0,285	0,025	0,265	
		0,315	0,005	0,314	<0,001	
0,100	0,200	0,010	0,290	0,024	0,269	
		0,312	0,005	0,319	<0,001	
0,141	0,135	0,020	0,245	0,027	0,242	
		0,285	0,003	0,284	<0,001	
0,192	0,201	0,005	0,380	0,014	0,360	
		0,420	0,003	0,432	<0,001	

Tabelle E.22: Gegenüberstellung von berechneter und gemessener Zusammensetzung koexistierender Phasen im System NaPES 10 / PEO 53 / Wasser bei 25 °C

NaPES 10 / PEO 53 / H <sub>2</sub> O						298,15 K
Feed		gemessene Zusammensetzung koexistierender Phasen		berechnete Zusammensetzung koexistierender Phasen		
$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
0,150	0,050	0,040	0,166	0,036	0,172	
		0,205	0,002	0,197	<0,001	
0,150	0,100	0,026	0,220	0,030	0,217	
		0,259	0,002	0,253	<0,001	
0,170	0,150	0,011	0,298	0,022	0,283	
		0,339	0,002	0,336	<0,001	
0,200	0,200	0,003	0,384	0,014	0,360	
		0,430	0,001	0,432	<0,001	

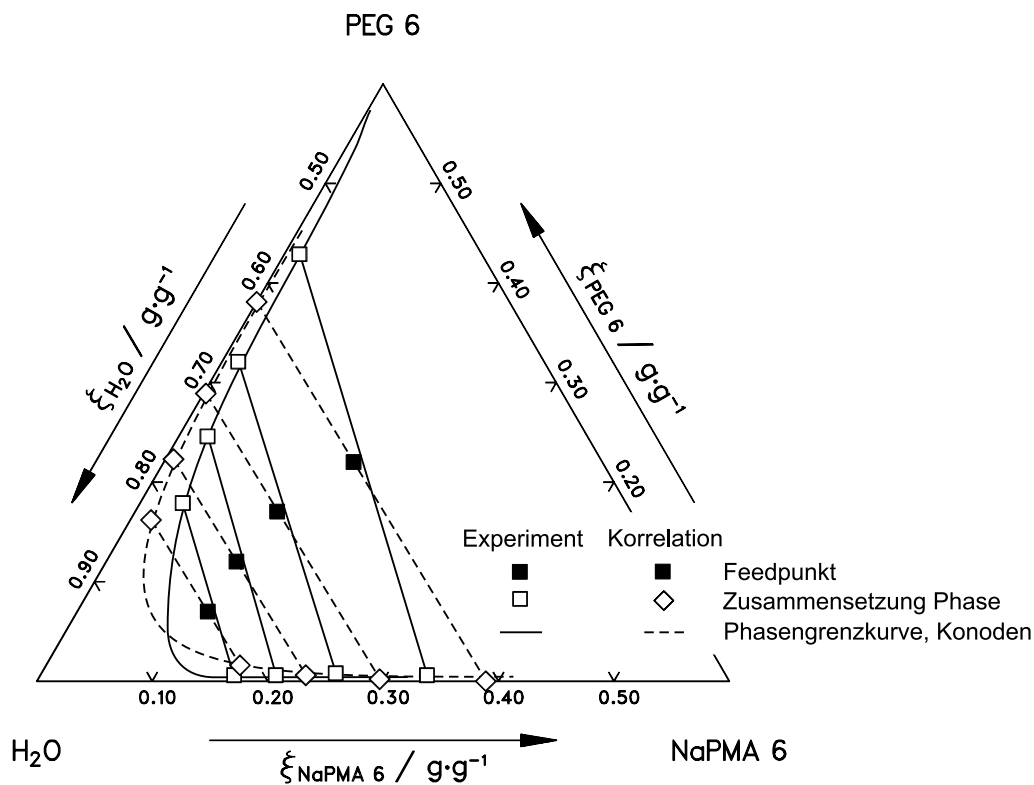
Tabelle E.23: Gegenüberstellung von berechneter und gemessener Zusammensetzung koexistierender Phasen im System NaPES 10 / PEO 103 / Wasser bei 25 °C

NaPES 10 / PEO 103 / H <sub>2</sub> O						298,15 K
Feed		gemessene Zusammensetzung koexistierender Phasen		berechnete Zusammensetzung koexistierender Phasen		
$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{PE} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\xi_{uP} / (\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
0,150	0,050	0,040	0,166	0,036	0,172	
		0,200	0,008	0,197	<0,001	
0,150	0,080	0,034	0,191	0,033	0,197	
		0,230	0,008	0,229	<0,001	
0,120	0,051	0,046	0,128	0,037	0,147	
		0,166	0,008	0,164	<0,001	

## E.2 Grafische Darstellung im Dreiecksdiagramm

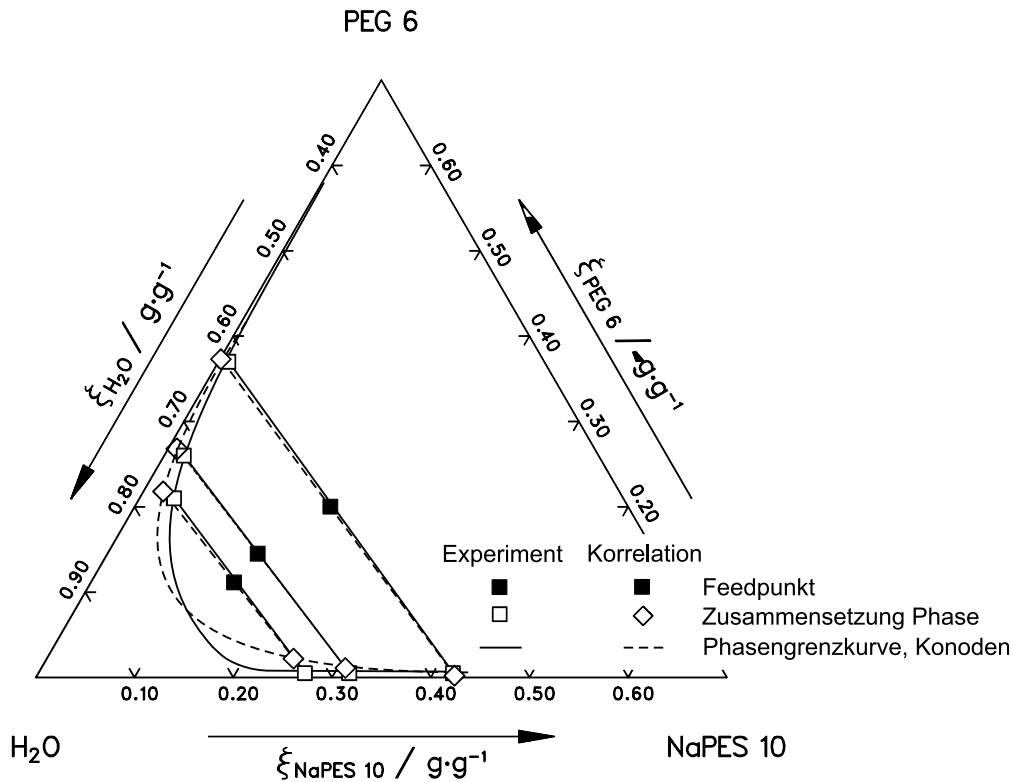
Der besseren Anschaulichkeit halber sind die im Anhang E.1 aufgelisteten Messwerte in diesem Abschnitt in Dreiecksdiagramme eingetragen. Die hohlen Quadrate auf der mit einer durchgezogenen Linie dargestellten Trübungskurve kennzeichnen die aus dem Wassergehalt mittels Gefriertrocknung und dem Verlauf der Trübungskurve bestimmten Zustandspunkte der Phasen, die schwarzen Quadrate im Zweiphasengebiet die eingewogenen Feedpunkte. Koexistierende Phasen sind mit einer durchgezogenen Linie verbunden. Die Rauten bezeichnen die berechneten Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen. Die gestrichelte Kurve bezeichnet die Phasengrenzkurve, berechnete Zustandspunkte koexistierender Phasen werden jeweils durch eine gestrichelt gezeichnete Konode markiert. Zwischen den Zustandspunkten koexistierender Phasen wird die berechnete Phasengrenzkurve, dargestellt durch eine gestrichelte Kurve, interpoliert.

### E.2.1 Standard-VERS-Modell

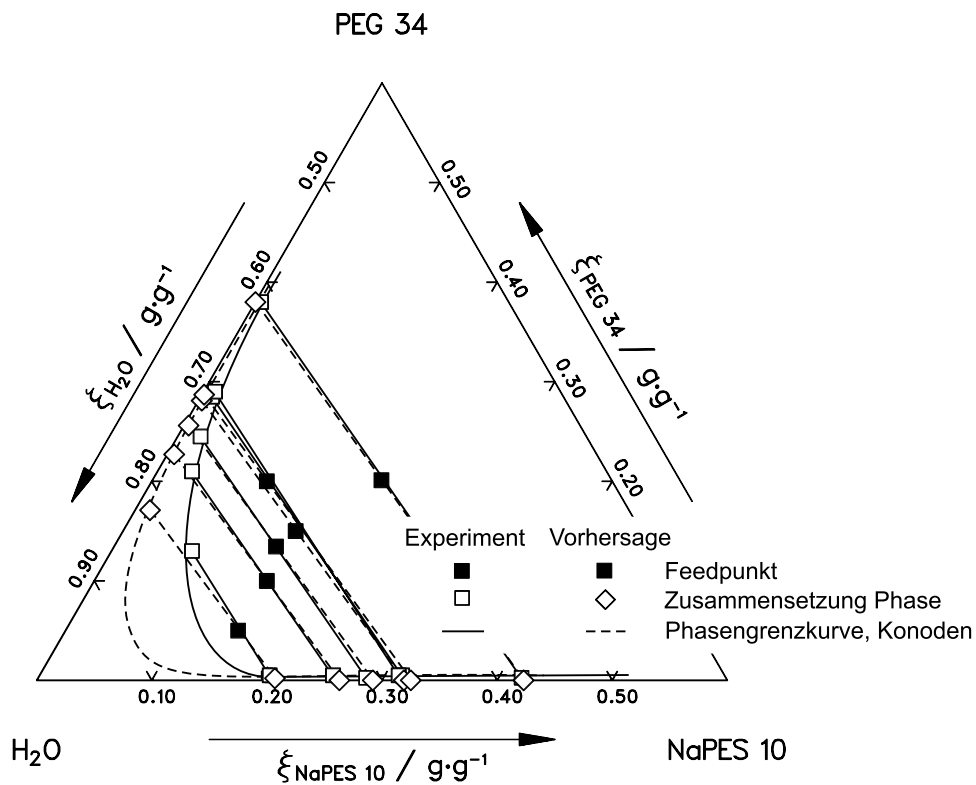


**Abbildung E.1:** Gemessene und berechnete Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im System NaPMA 6 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C





**Abbildung E.2:** Gemessene und berechnete Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im System NaPES 10 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C



**Abbildung E.3:** Gemessene und berechnete Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im System NaPES 10 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C



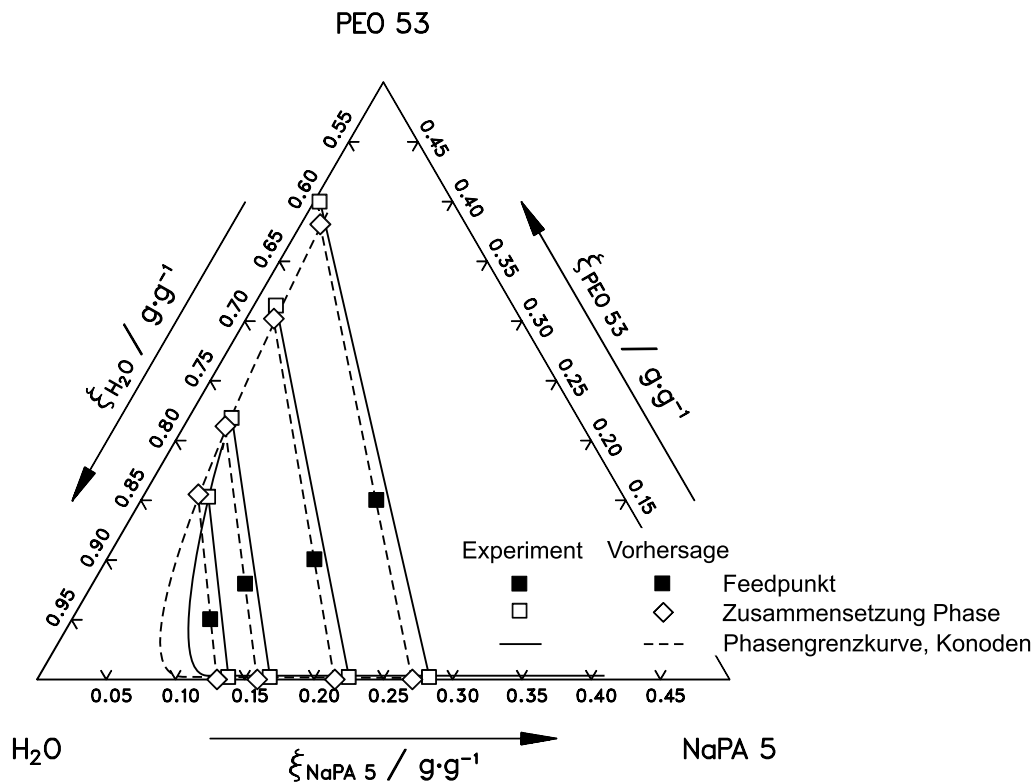


Abbildung E.6: Gemessene und berechnete Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im System NaPA 5 / PEO 53 / Wasser bei 25 °C

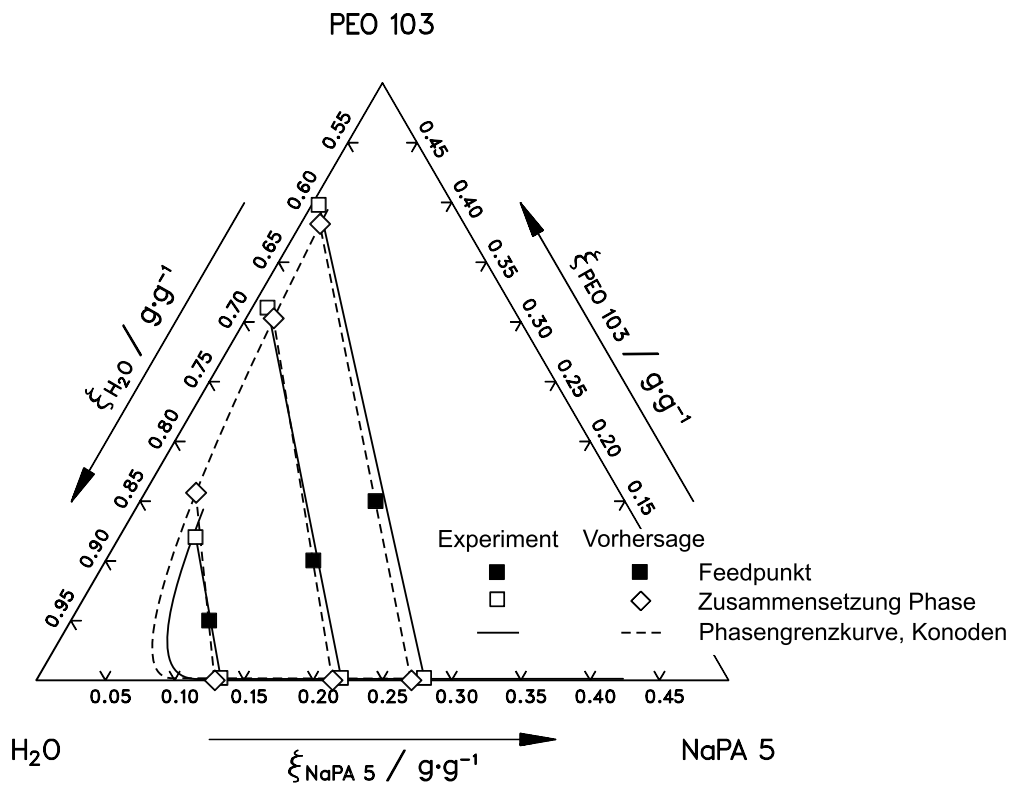
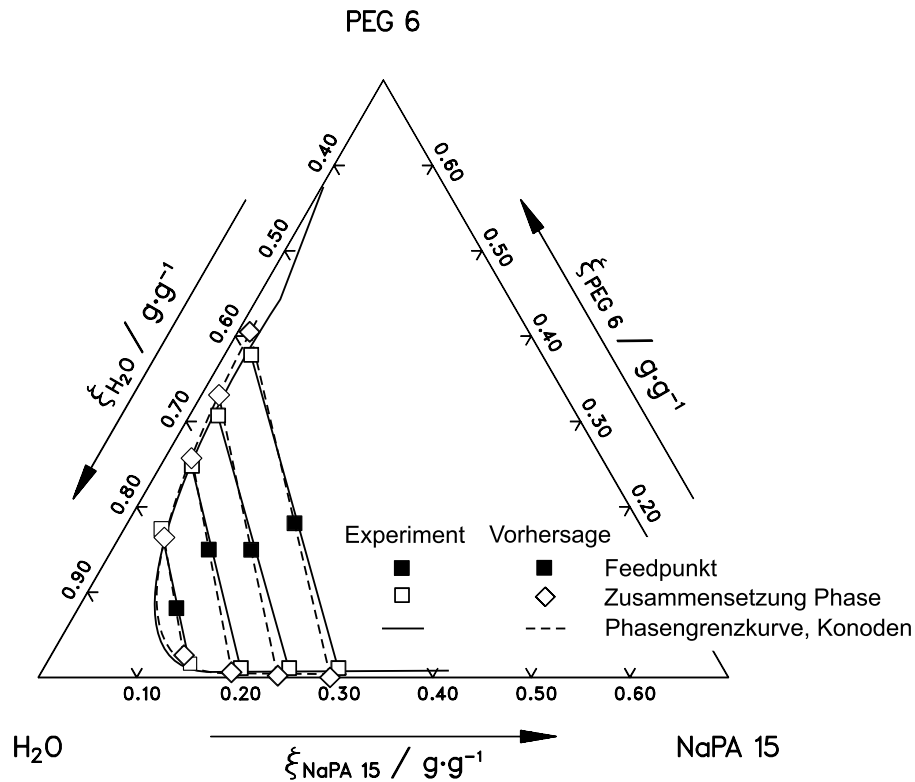
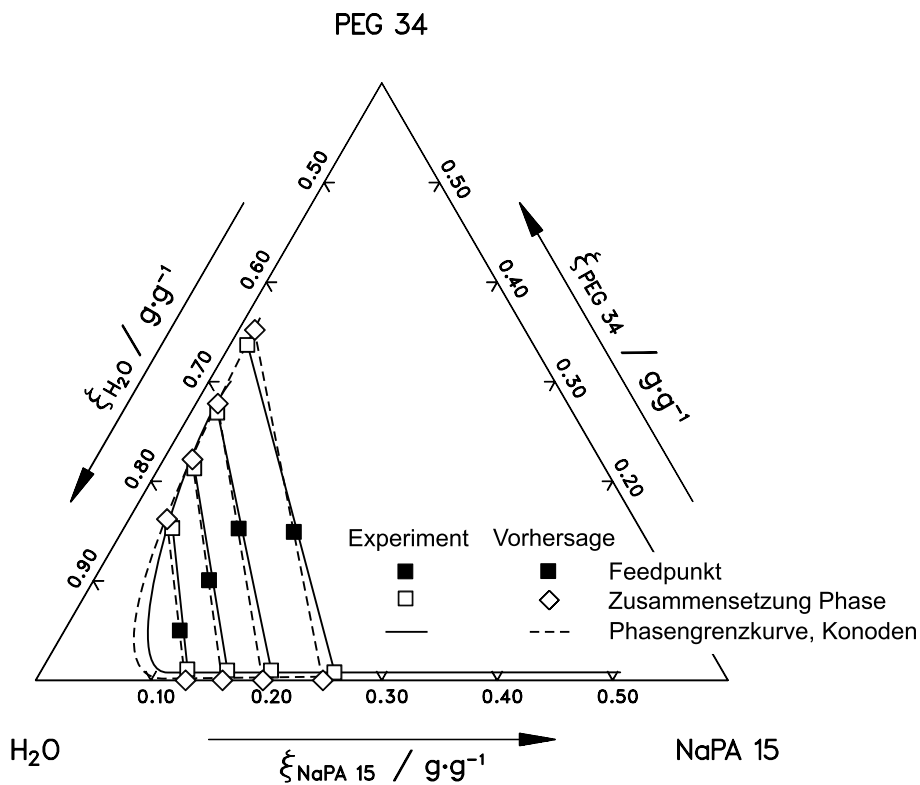


Abbildung E.7: Gemessene und berechnete Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im System NaPA 5 / PEO 103 / Wasser bei 25 °C



**Abbildung E.8:** Gemessene und berechnete Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im System NaPA 15 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C



**Abbildung E.9:** Gemessene und berechnete Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im System NaPA 15 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C

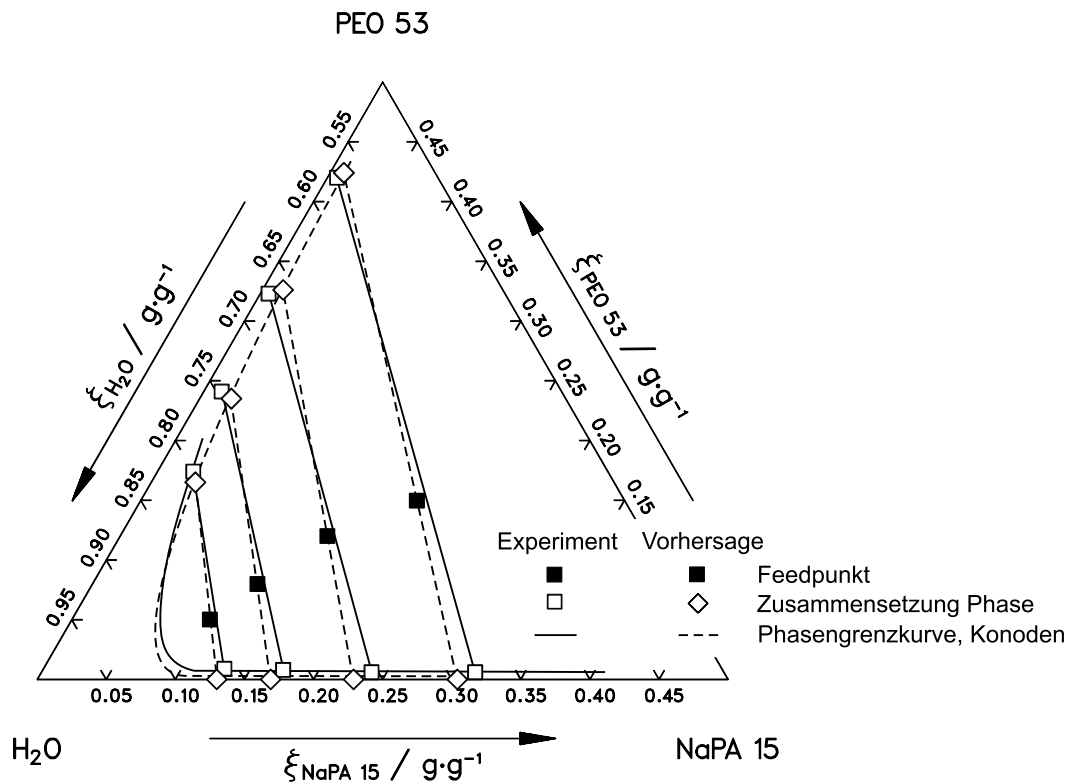


Abbildung E.10: Gemessene und berechnete Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im System NaPA 15 / PEO 53 / Wasser bei 25 °C

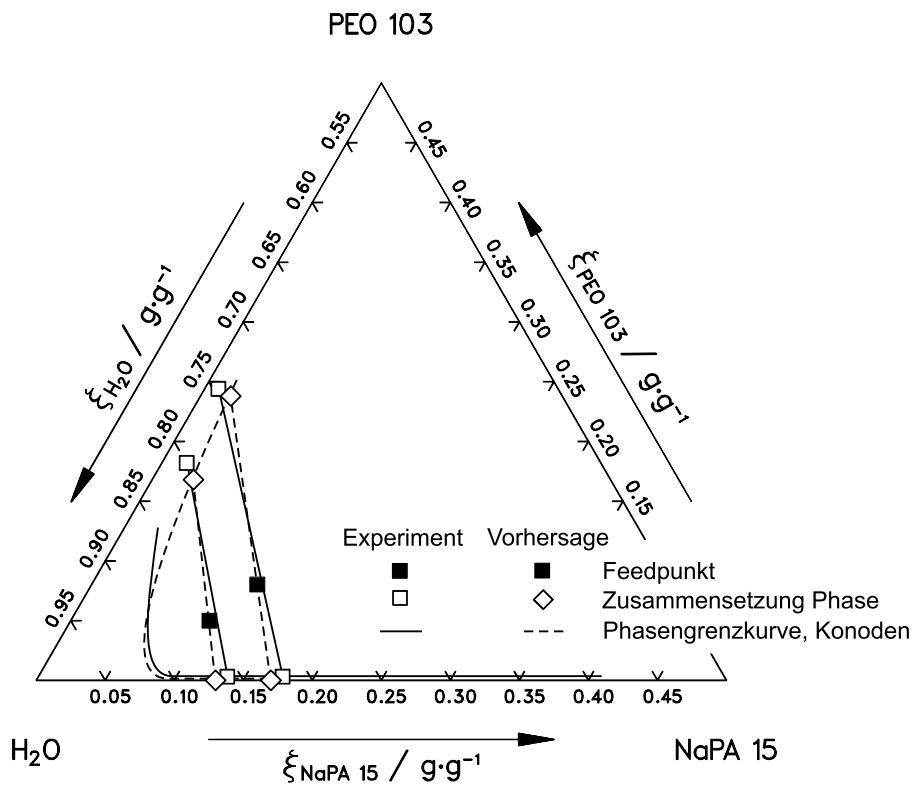


Abbildung E.11: Gemessene und berechnete Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im System NaPA 15 / PEO 103 / Wasser bei 25 °C

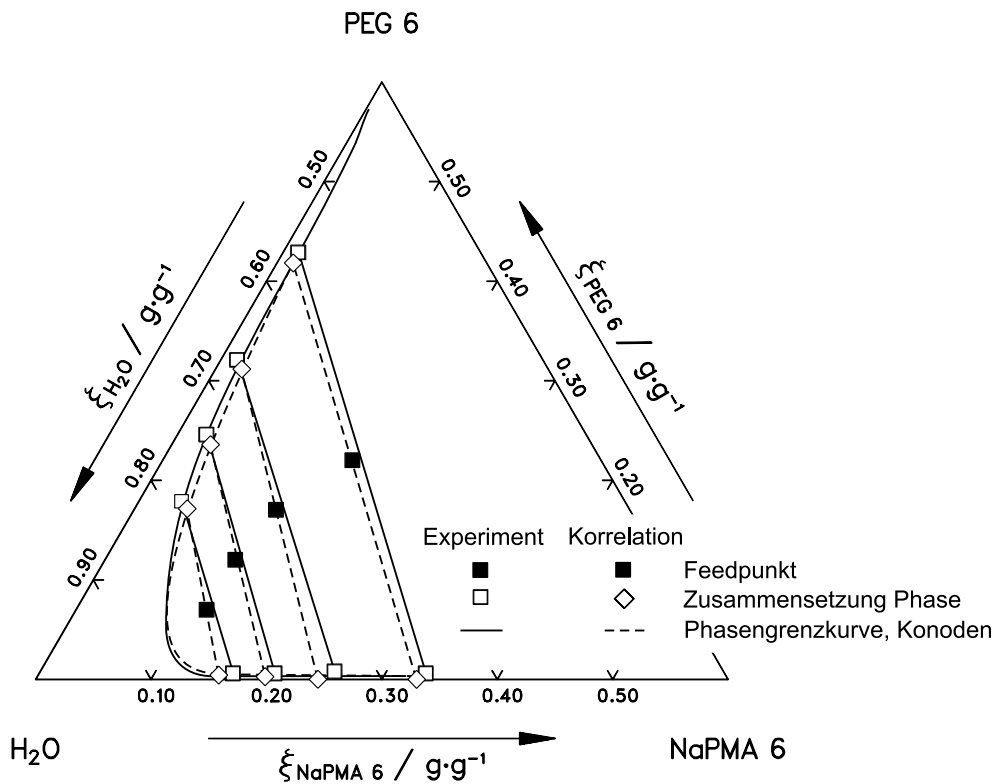


Abbildung E.12: Gemessene und berechnete Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im System NaPMA 6 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

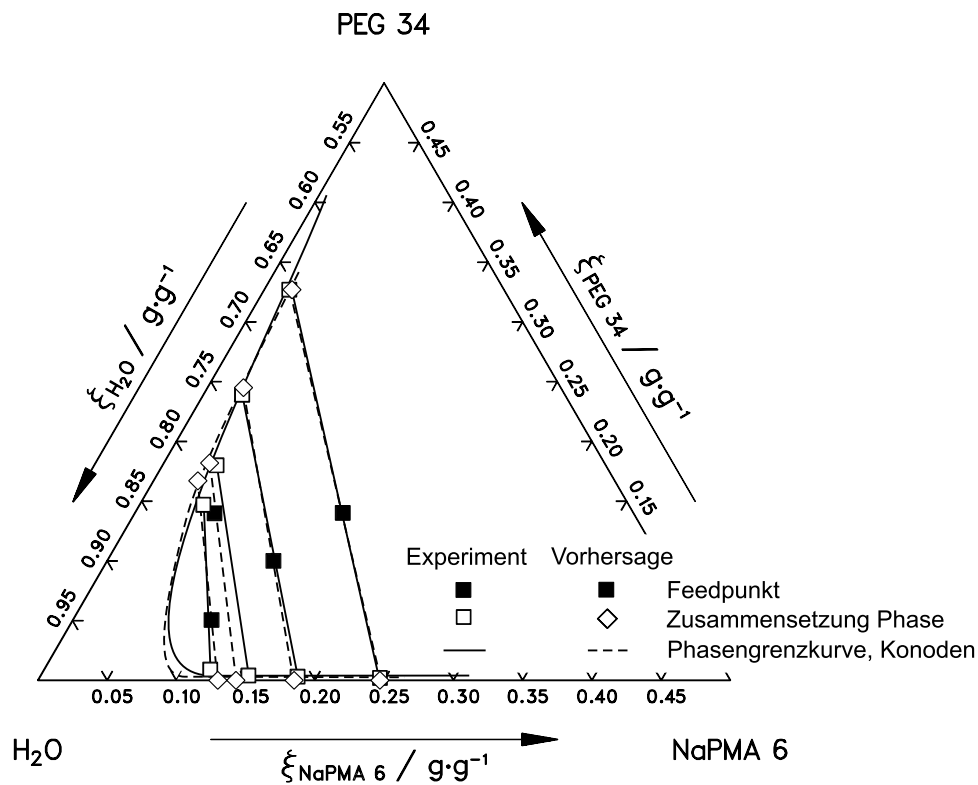


Abbildung E.13: Gemessene und berechnete Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im System NaPMA 6 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C

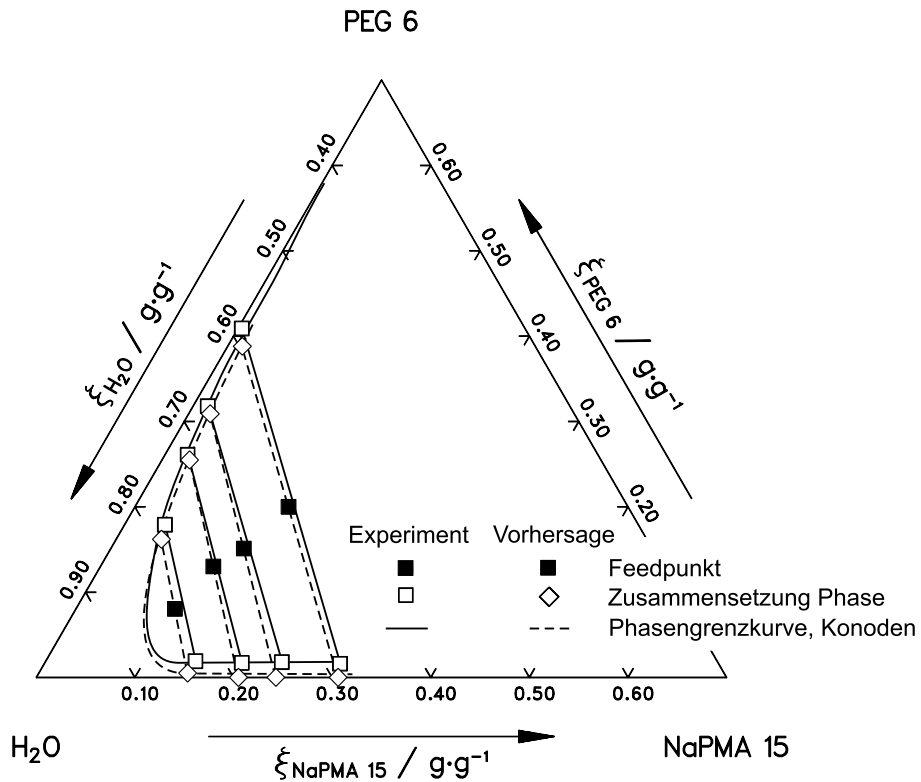


Abbildung E.14: Gemessene und berechnete Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im System NaPMA 15 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

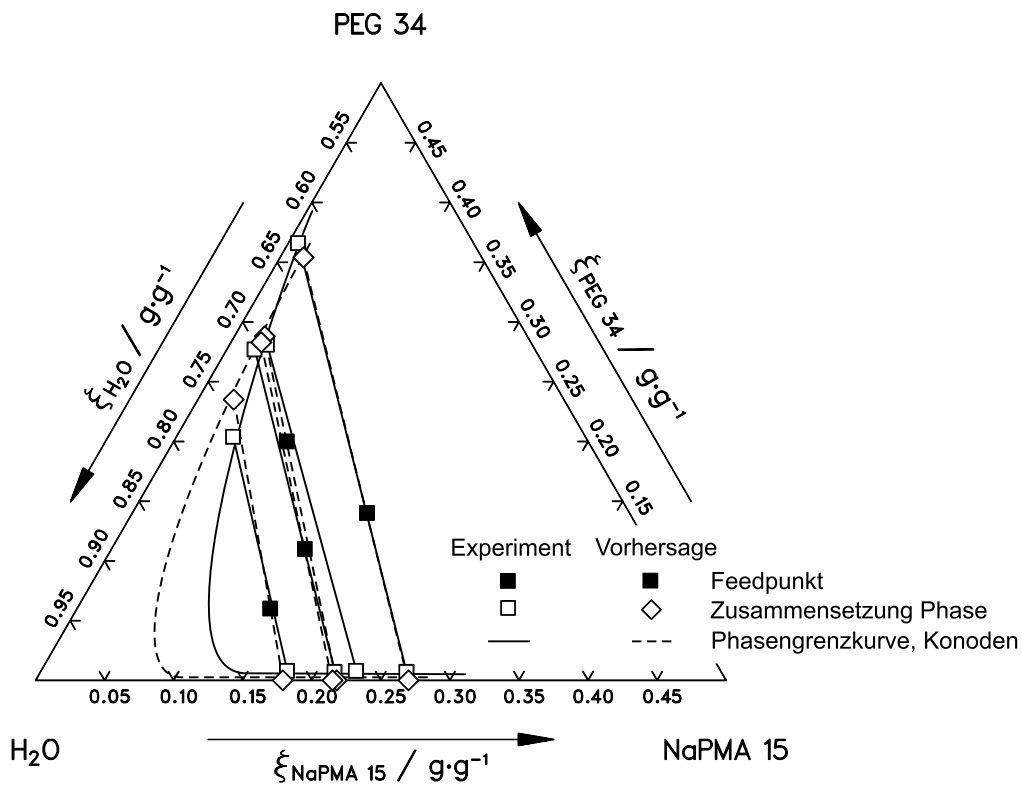


Abbildung E.15: Gemessene und berechnete Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im System NaPMA 15 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C

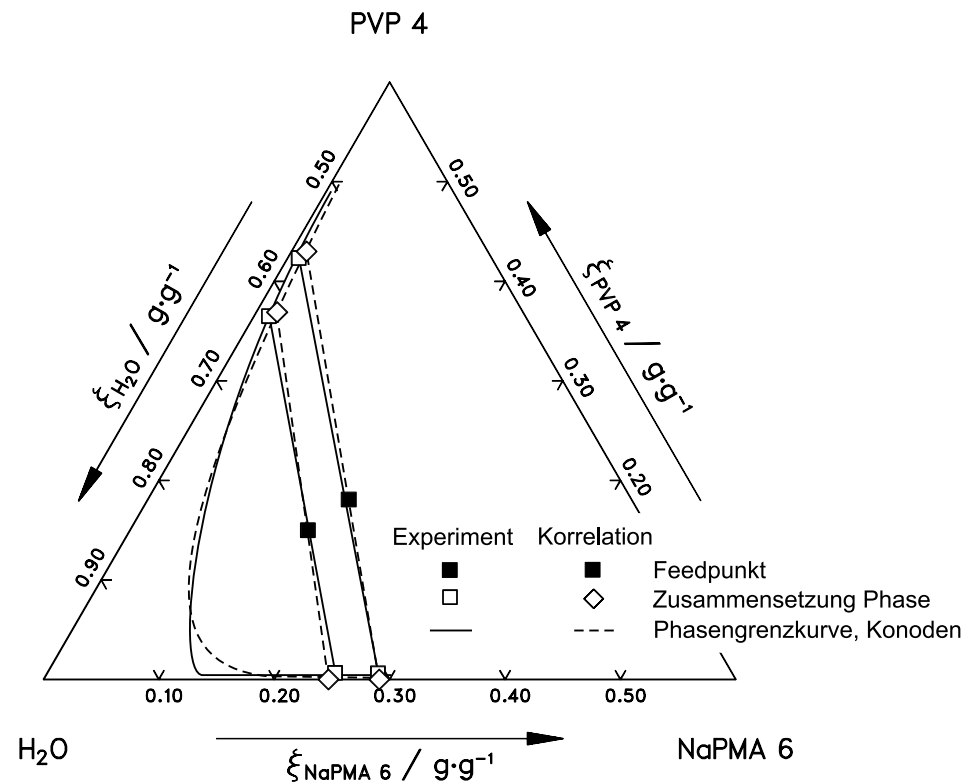


Abbildung E.16: Gemessene und berechnete Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im System NaPMA 6 / PVP 4 / Wasser bei 25 °C

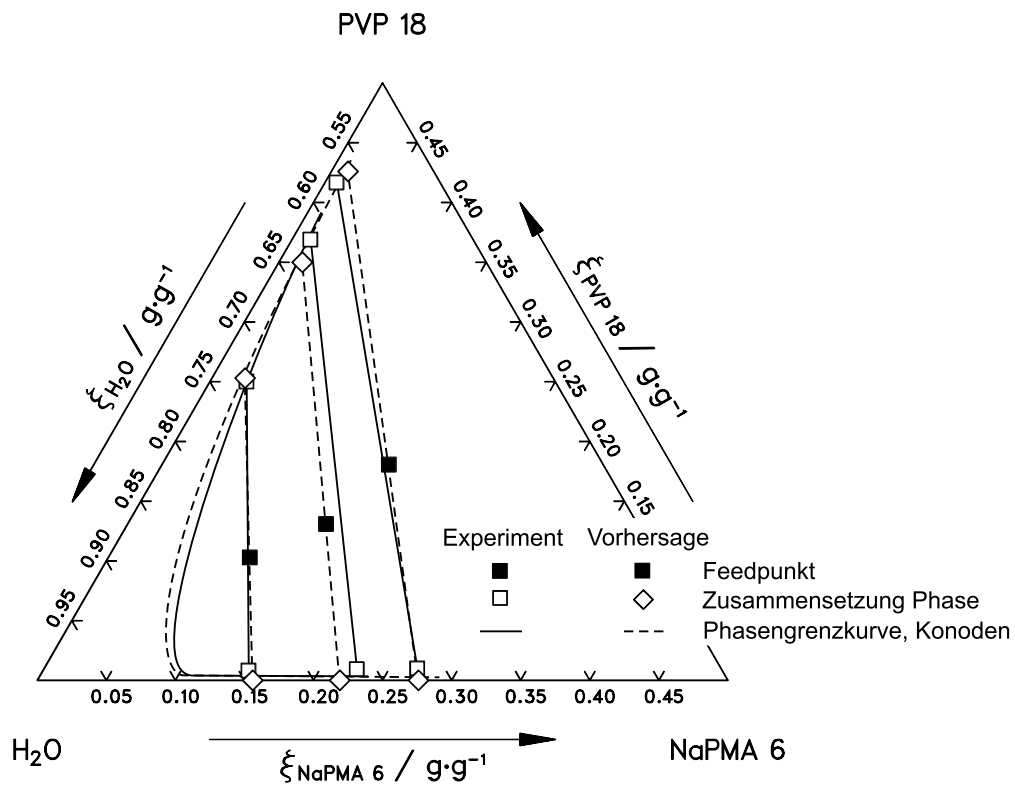


Abbildung E.17: Gemessene und berechnete Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im System NaPMA 6 / PVP 18 / Wasser bei 25 °C



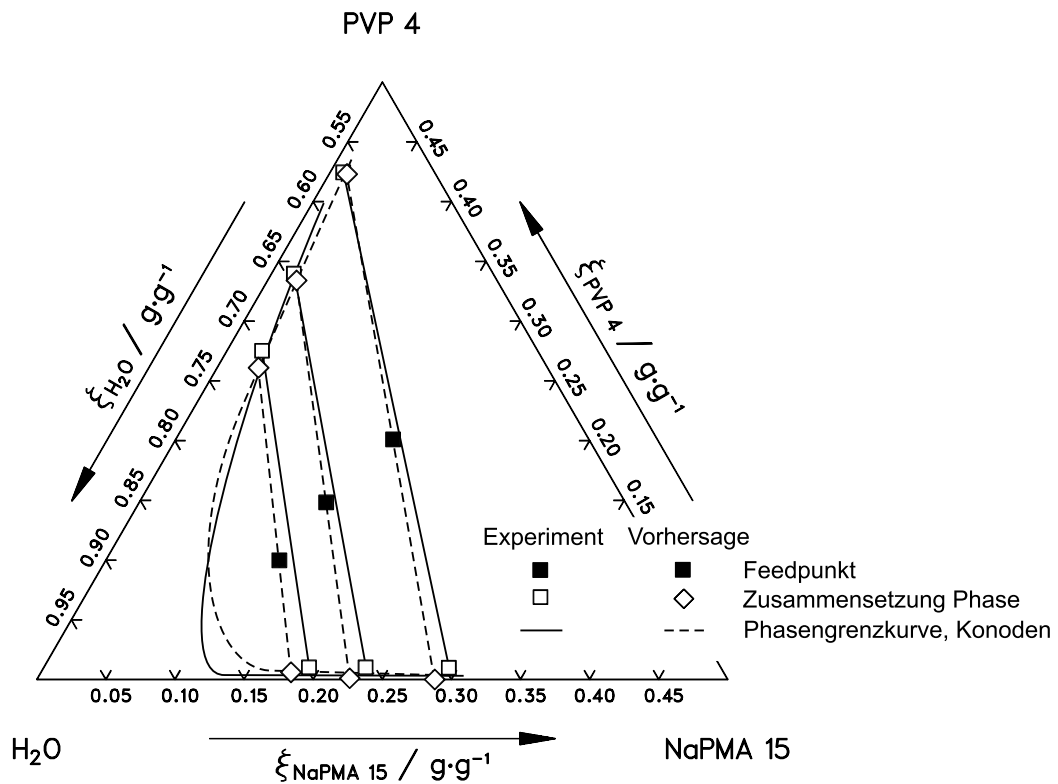


Abbildung E.18: Gemessene und berechnete Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im System NaPMA 15 / PVP 4 / Wasser bei 25 °C

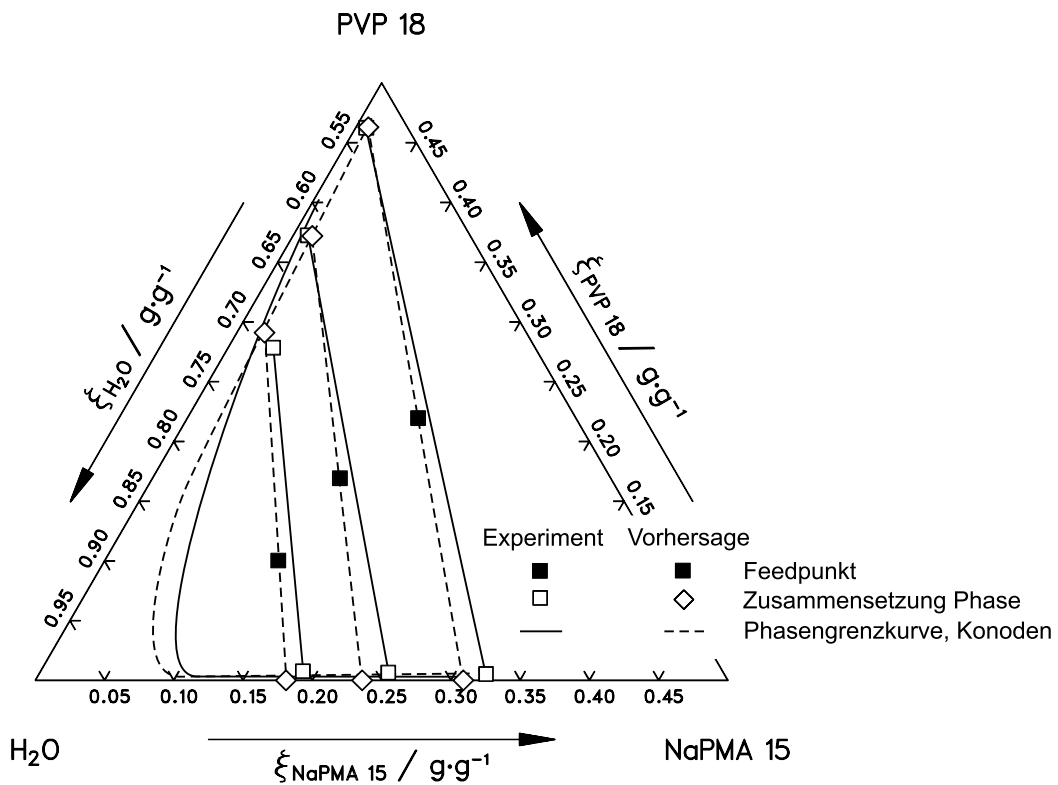


Abbildung E.19: Gemessene und berechnete Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im System NaPMA 15 / PVP 18 / Wasser bei 25 °C

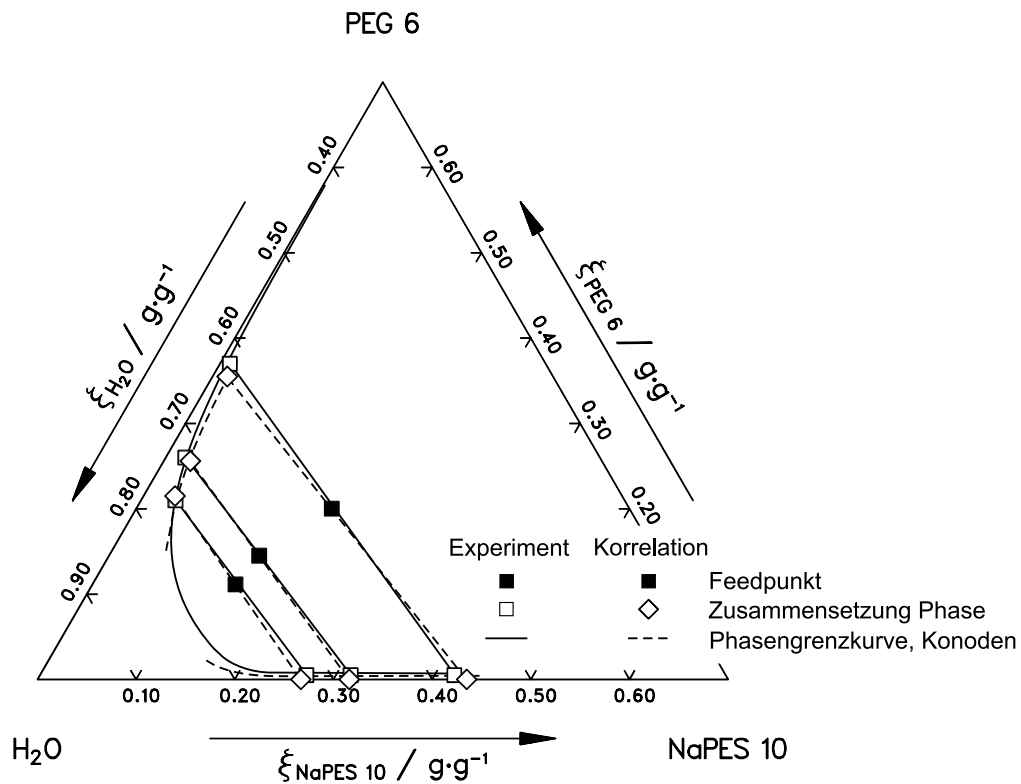


Abbildung E.20: Gemessene und berechnete Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im System NaPES 10 / PEG 6 / Wasser bei 25 °C

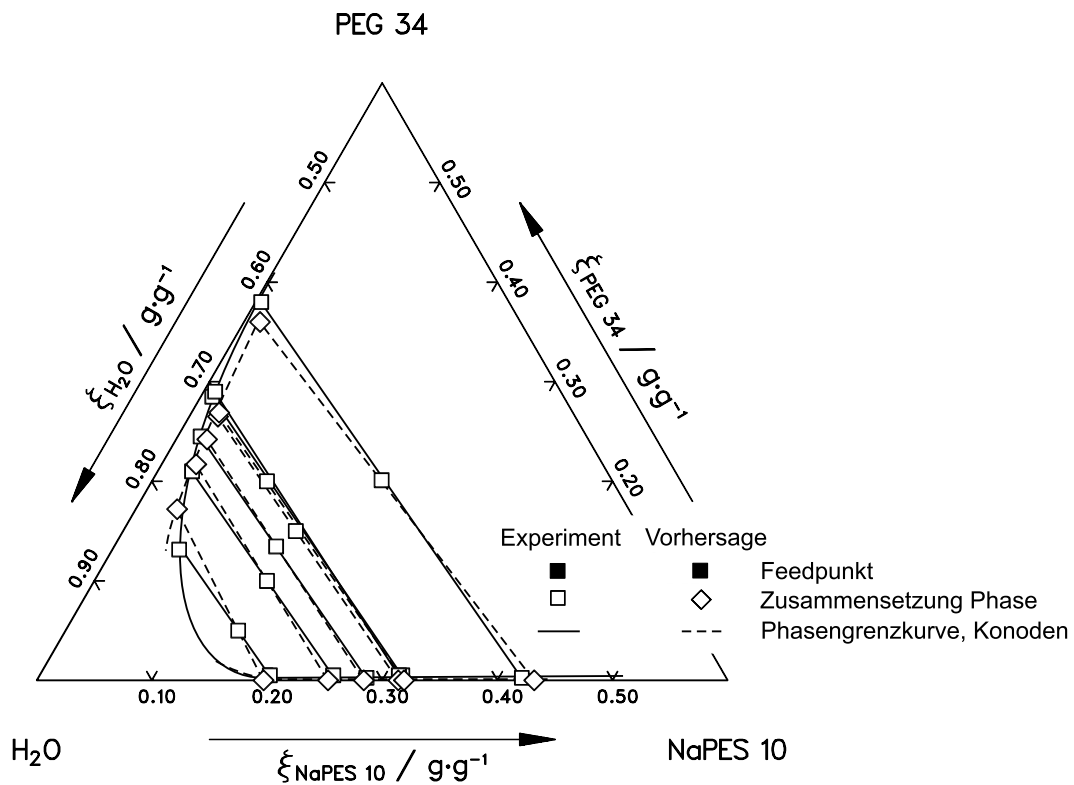


Abbildung E.21: Gemessene und berechnete Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im System NaPES 10 / PEG 34 / Wasser bei 25 °C

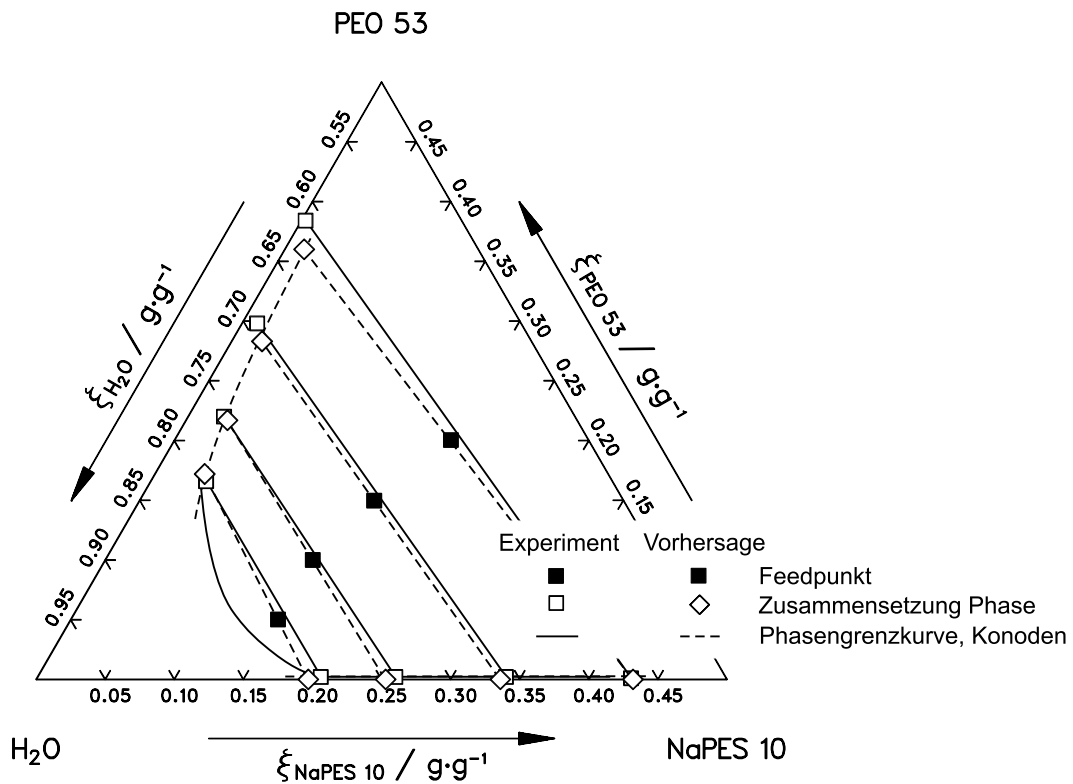


Abbildung E.22: Gemessene und berechnete Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im System NaPES 10 / PEO 53 / Wasser bei 25 °C

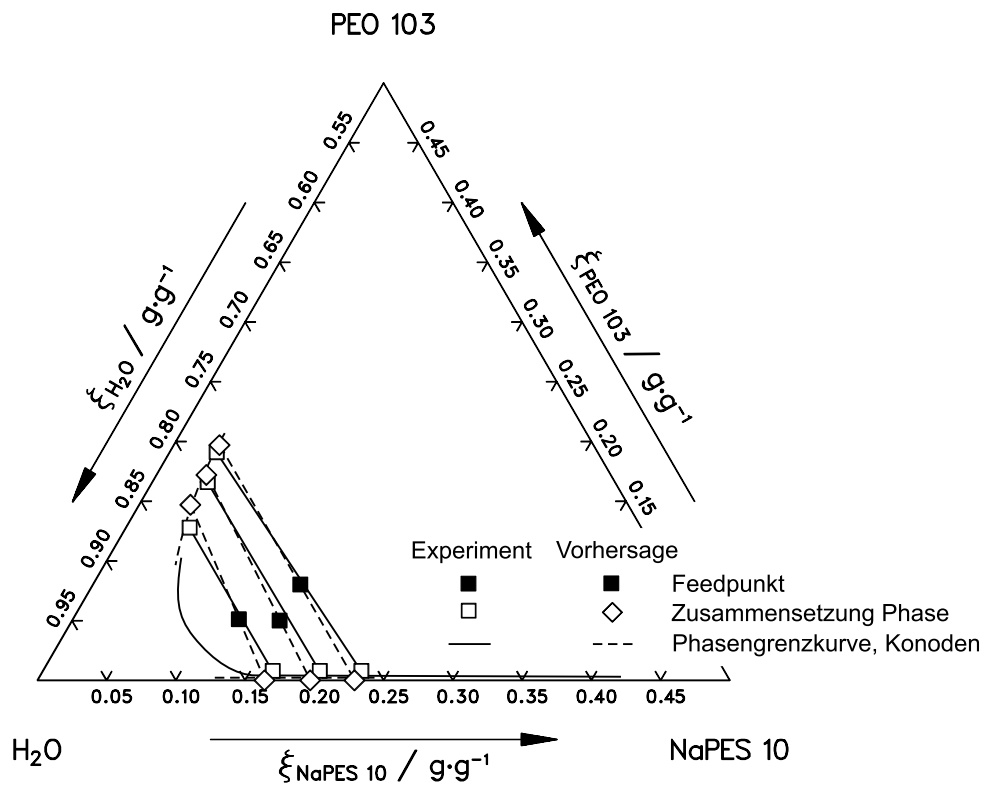


Abbildung E.23: Gemessene und berechnete Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im System NaPES 10 / PEO 103 / Wasser bei 25 °C

## E.3 Wechselwirkungsparameter

### E.3.1 Korrelationen mit dem Standard-VERS-Modell

Tabelle E.1: Wechselwirkungsparameter im System Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser bei Korrelation mit dem Standard-VERS-Modell bei 25 °C

298,15 K	$a_{PE,PE}$	$a_{PE,uP}$	$a_{uP,uP}$
NaPMA / PEG	0,006	0,009	0,008347
NaPES / PEG	0,0048	0,0074	0,008347

### E.3.2 Korrelationen mit dem VERS-PE-Modell

Tabelle E.2: Wechselwirkungsparameter im System Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser bei Korrelation mit dem VERS-PE-Modell bei 25 °C

298,15 K	$a_{PE,PE}$	$a_{PE,uP}$	$a_{uP,uP}$	K
NaPA / (PEG bzw. PEO)	0,026	0,010	0,0195	0,01
NaPMA / (PEG bzw. PEO)	0,018	0,010	0,020	0,07
NaPMA / PVP	0,018	0,007	0,018	0,07
NaPES / (PEG bzw. PEO)	0,0035	0,010	0,015	0,1

## F Massenbilanzkorrektur für die Flash-Rechnung

Die experimentell bestimmten Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen und die zugehörigen Feedpunkte werden als Startwerte für die Berechnung der Phasengleichgewichte unter Verwendung von  $G^E$ -Modellen verwendet. Dabei wird die Gibbs'sche Energie  $G$  unter der Nebenbedingung, dass die Massenbilanzen für alle Komponenten erfüllt sind, minimiert. Sollen als Startwerte die experimentellen Werte verwendet werden, müssen diese ebenfalls diese Massenbilanzen erfüllen, was aufgrund von Analysefehlern in der Regel nicht der Fall ist. Aus diesem Grund müssen die Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen (im Rahmen der Messgenauigkeit) derart modifiziert werden, dass die Massenbilanzen erfüllt sind. Die Zusammensetzung des Feedpunkts, die durch die (vergleichsweise genaue) Einwaage bestimmt wird, bleibt unverändert.

Die Vorgehensweise zur Modifikation der Messwerte orientiert sich an einem Verfahren, das bereits von Großmann [44] beschrieben wurde. Um der Tatsache Rechnung zu tragen, dass in der Regel der relative Analysefehler unabhängig von der Absolutkonzentration ist und somit kleine Absolutkonzentrationen zu geringen absoluten Fehlern führen, wird der gesamte Massenbilanzfehler den beiden Hauptkomponenten einer Phase zugeschlagen, d. h. die Konzentration von ungeladenem Polymer in der polyelektrolytreichen Phase bzw. die Konzentration vom Polyelektrolyten in der an ungeladenem Polymer angereicherten Phase wird konstant gehalten.

Die Abbildung F.1 zeigt schematisch die dabei angewandte Vorgehensweise. Die experimentell bestimmte Konode AB, welche die beiden Zustandspunkte A und B der koexistierenden Phasen miteinander verbindet, wird soweit parallel verschoben, bis sich der Feedpunkt F auf ihr befindet. Die korrigierten Zustandspunkte der koexistierenden Phasen C und D liegen auf den Schnittpunkten dieser verschobenen Konode CD mit den Geraden konstanter Polyelektrolytkonzentration (für die an ungeladenem Polymer angereicherten Phase) bzw. konstanter Konzentration des ungeladenen Polymers (für die polyelektrolytreiche Phase).

Mathematisch lassen sich die beiden Schnittpunkte als Lösungen zweier Geradengleichungen ausdrücken:

$$\bar{\xi}_{\text{Feed}} + a_1(\bar{\xi}^{(2)} - \bar{\xi}^{(1)}) = \begin{pmatrix} \xi_{\text{PE}}^{(1)} \\ \xi_{\text{uP}}^{(1)} \end{pmatrix} + a_2 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \bar{\xi}_{\text{korr}}^{(1)} \quad (\text{F-1})$$

$$\bar{\xi}_{\text{Feed}} + a_3(\bar{\xi}^{(2)} - \bar{\xi}^{(1)}) = \begin{pmatrix} \xi_{\text{PE}}^{(2)} \\ \xi_{\text{uP}}^{(2)} \end{pmatrix} + a_4 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \bar{\xi}_{\text{korr}}^{(2)} \quad (\text{F-2})$$

Die linke Seite der Gleichung F-1 bzw. F-2 repräsentiert jeweils die Gerade durch den Feedpunkt (mit der gleichen Steigung wie die gemessene Konode), die Geradengleichung in der Mitte ist die Gerade konstanter Polyelektrolytkonzentration (für die Gleichung F-1) bzw. konstanter Konzentration des ungeladenen Polymers (Gleichung F-2), der rechte Term

bezeichnet den korrigierten Konzentrationsvektor.  $\xi_i^{(j)}$  bezeichnet hier den Massenanteil der Komponente  $i$  in der Phase  $j$  bzw. im Feedpunkt  $F$ . Zerlegt man die Vektoren in den Gleichungen F-1 bzw. F-2, erhält man jeweils ein lineares Gleichungssystem, bestehend aus zwei Gleichungen und den unbekanntem Parametern  $a_1$  und  $a_2$  bzw.  $a_3$  und  $a_4$ .

$$\xi_{\text{PE,Feed}} + a_1(\xi_{\text{PE}}^{(2)} - \xi_{\text{PE}}^{(1)}) = \xi_{\text{PE}}^{(1)} + a_2 \quad (\text{F-3})$$

$$\xi_{\text{uP,Feed}} + a_1(\xi_{\text{uP}}^{(2)} - \xi_{\text{uP}}^{(1)}) = \xi_{\text{uP}}^{(1)} \quad (\text{F-4})$$

$$\xi_{\text{PE,Feed}} + a_3(\xi_{\text{PE}}^{(2)} - \xi_{\text{PE}}^{(1)}) = \xi_{\text{PE}}^{(2)} \quad (\text{F-5})$$

$$\xi_{\text{uP,Feed}} + a_3(\xi_{\text{uP}}^{(2)} - \xi_{\text{uP}}^{(1)}) = \xi_{\text{uP}}^{(2)} + a_4 \quad (\text{F-6})$$

Das Lösen dieser Gleichungen liefert die Zahlenwerte für diese Parameter und durch Einsetzen in die Gleichung F-1 bzw. F-2 erhält man die gesuchten, korrigierten Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen.

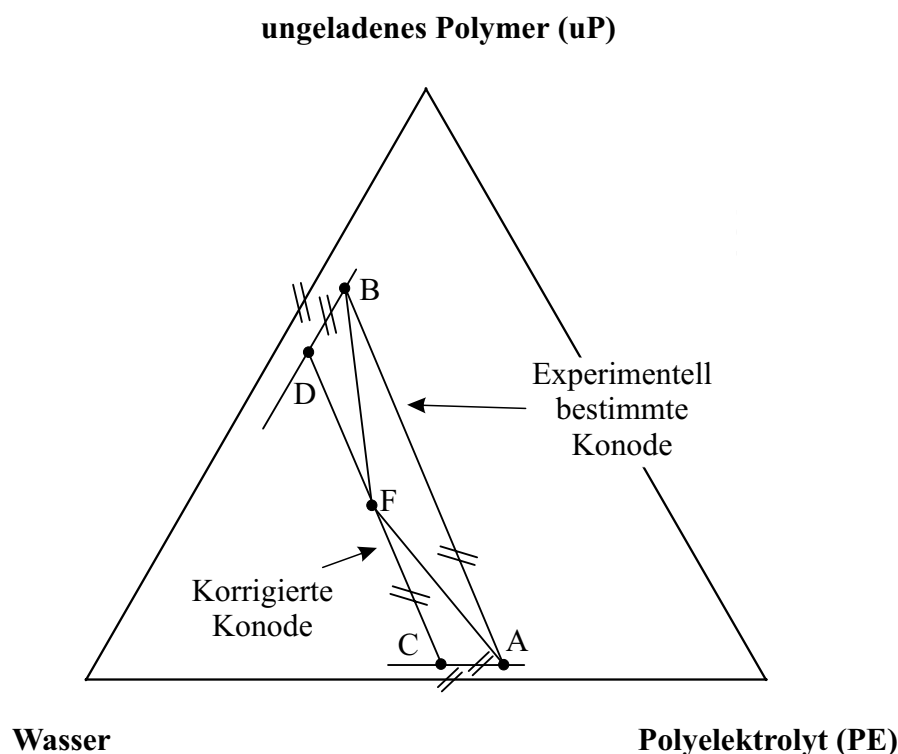


Abbildung F.1: Schematische Darstellung der Vorgehensweise bei der Massenbilanzkorrektur. Mit Doppelstrichen identischer Ausrichtung markierte Linien verlaufen parallel.

## G Liste der Studien- und Diplomarbeiten

### Studienarbeiten

Viktor Lopes Aguiar:

Bestimmung von Trübungskurven in ternären Systemen Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser (1998)

Lutz Storbeck:

Bestimmung von Trübungskurven in ternären Systemen Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser (1999)

Petra Jockers:

Bestimmung von Trübungskurven in ternären Systemen Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser (2000)

Sabine Wenz:

Bestimmung von Trübungskurven und Ermittlung der Zusammensetzung koexistierender Phasen in ternären Systemen Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser (2000)

Klaas Lengemann:

Ermittlung der Zusammensetzung koexistierender Phasen in ternären Systemen Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser (2001)

Martin Mahr von Staszewski:

Ermittlung der Zusammensetzung koexistierender Phasen in ternären Systemen Polyelektrolyt / ungeladenes Polymer / Wasser (2001)

## Literatur

- [1] Dautzenberg, H., Jaeger, W., Kötz, J., Philipp, B., Seidel, Ch., Stscherbina, D., *Polyelectrolytes*, Hanser Publishers, München (1994).
- [2] Takahashi, A., Kato, T., Nagasawa, M., The Second Virial Coefficient for Polyelectrolytes, *J. Phys. Chem.* (1967), 71/7, 2001-2010.
- [3] Burkhardt, C. W., McCarthy, K. J., Parazak, D. P., Solution Properties of Poly(dimethyldiallylammonium chloride), *J. Polym. Sci., Polymer Letters* (1987), 25, 209-213.
- [4] Dautzenberg, H., Rother, G., Light Scattering Studies on Supramolecular Structures in Polymer Solutions, *J. Appl. Polym. Sci., Applied Polymer Symposium* (1991), 48, 351-369.
- [5] Nordmeier, E., Studies of Polyelectrolyte Solutions III. Correlations between the Second and Third Virial Coefficient, *Polymer Journal* (1993), 25/1, 1-17.
- [6] Oman, S., Osmotic Coefficients of Aqueous Polyelectrolyte Solutions at Low Concentrations, 1, *Makromolekulare Chemie* (1974), 175, 2133-2140.
- [7] Oman, S., Osmotic Coefficients of Aqueous Polyelectrolyte Solutions at Low Concentrations, 2, *Makromolekulare Chemie* (1974), 175, 2141-2148.
- [8] Oman, S., Osmotic Coefficients of Aqueous Polyelectrolyte Solutions at Low Concentrations, 3, *Makromolekulare Chemie* (1977), 178, 475-485.
- [9] Chu, P., Marinsky, J. A., The Osmotic Properties of Polystyrenesulfonates. I. The Osmotic Coefficients, *J. Phys. Chem.* (1967), 71/13, 4352-4359.
- [10] Ise, N., Okubo, T., Mean Activity Coefficient of Polyelectrolytes VIII. Osmotic and Activity Coefficients of Polystyrenesulfonates of Various Counterions, *J. Phys. Chem.* (1968), 72/4, 1361-1366.
- [11] Asai, K., Takaya, K., Ise, N., Mean Activity Coefficient of Polyelectrolytes IX. Activity Coefficient of Various Salts of Polyacrylic Acid and Carboxymethylcellulose, *J. Phys. Chem.* (1969), 73/12, 4071-4076.
- [12] Ise, N., Asai, K., Mean Activity Coefficient of Polyelectrolytes IX. Measurements of Polyethylenesulfonates of Various Counterions, *J. Phys. Chem.* (1968), 72/4, 1366-1369.
- [13] Ise, N., Okubo, T., Mean Activity Coefficient of Polyelectrolytes X. Measurements of Polyphosphates of Various Counterions, *J. Phys. Chem.* (1968), 72/4, 1370-1373.



- [14] Kadehashi, R., Maeda, H., Donnan Equilibria of Simple Electrolytes in Polyelectrolyte Solutions 2. Extension to Polycation and the Effect of Charge Densities, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* (1996), 92/22, 4441-4444.
- [15] Higo, Y., Chosi, H., Fujimoto, T., Nagasawa, M., Preparation and Characterization of a Poly(strong base) with Narrow Molecular Weight Distribution: Poly(4-vinylbenzyltrimethylammonium chloride), *Polym. J.* (1980), 12/10, 729-734.
- [16] Ochiai, H., Handa, M., Matsumoto, H., Moriga, T., Murakami, I., Dilute Solution Properties of Poly(allylammonium chloride) in Aqueous Sodium Chloride Solutions, *Makromol. Chem.* (1985), 186, 2547-2556.
- [17] Nordmeier, E., Dauwe, W., Studies of Polyelectrolyte Solutions II. The Second Virial Coefficient and the Persistence Length, *Polym. J.* (1992), 24/3, 229-238.
- [18] Nordmeier, E., Studies of Polyelectrolyte Solutions V. Effects of Counterion Binding by Polyions of Varying Charge Density and Constant Degree of Polymerization, *Polym. J.* (1992), 26/5, 539-550.
- [19] Nordmeier, E., Advances in Polyelectrolyte Research: Counterion Binding Phenomena, Dynamic Processes and the Helix Coil Transition of DNA, *Macromol. Chem. Phys.* (1995), 196, 1321-1374.
- [20] Fisher, L. W., Sochor, A. R., Tan, J. S., Chain Characteristics of Poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate) Polymers. 1. Light Scattering and Intrinsic-Viscosity Studies, *Macromolecules* (1977), 10/5, 949-954.
- [21] Albertsson, P., Particle Fractionation in Liquid Two-Phase Systems, *Biochim. Biophys. Acta* (1958), 27, 378-395.
- [22] Albertsson, P., *Separation of Particles and Macromolecules by Phase Partition*, Endeavour, New Series (1977), 2, 69-74.
- [23] Albertsson, P., Partition between Polymer Phases, *J. of Chromat.* (1978), 159, 111-122.
- [24] Albertsson, P., *Phase Partition of Cells and Subcellular Particles*, in: *Separation of Cells and Subcellular Elements*, Pergamon Press, Oxford (1979).
- [25] Albertsson, P., *Phase Partition – a Method for Purification and Analysis*, in: *Methods of Biochemical Analysis of Cell Organelles and Membrane Vesicles*, Band 28, John Wiley & Sons Inc., New York (1982).
- [26] Albertsson, P., *Partition of Cell Particles and Macromolecules*, John Wiley & Sons Inc., New York (1986).
- [27] Kula, M.-R., *Applied Biochemistry and Bioengineering*, Band 2, Academic Press, New York (1979).

- [28] Kula, M.-R., *Liquid-Liquid Extraction by Biopolymers*, in: *Comprehensive Biotechnology*, Band 2, Pergamon Press, New York (1985).
- [29] Kula, M.-R., Kroner, K. H., Hustedt, H., Purification of Enzymes by Liquid-Liquid Extraction, *Adv. Biochem. Eng.* (1982), 24, 73-118.
- [30] Kula, M.-R., Kroner, K. H., Hustedt, H., Grandja, S., Stach, W., *Separation of Enzymes*, US Pat. 4144130, Ger. Pat. 2639129 (1979).
- [31] Tsuchida, E., Abe, K., Interactions between Macromolecules in Solution and Intermacromolecular Complexes, *Adv. Polym. Sci.*, 45.
- [32] Petrak, K., *Polyelectrolyte Complexes*, in: Hara, M. (Ed.), *Polyelectrolytes: Science and Technology*, Dekker Inc. (1993).
- [33] Bixler, H. J., Michels, A. S., *Polyelectrolyte Complexes*, in: Mark, H. F., Gaylord, N., Bikales, N. M., (Hrsg.), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Band 10, Wiley-Interscience, New York (1969).
- [34] Bekturov, E. A., Bimendina, L. A., Interpolymer Complexes, *Adv. Polym. Sci.* (1981), 41, 99-148.
- [35] Forster, M., Mansfield, J., Schellenberger, A., Dautzenberg, H., Immobilization of Citrate-Producing *Yarrowia Lipolytica* Cells in Polyelectrolyte Complex Capsules, *Enzyme and Microbial Technology* (1994), 16, 777-784.
- [36] Vanwelzen, J., Vanherk, A. M., German, A. L., Polyelectrolyte-Promoted Catalytic Oxidation of a Hydrophobic Thiol, *J. of Molecular Catalysis* (1990), 60, 351-362.
- [37] Arcelli, A., Concilio, C., Polyelectrolyte-Catalysed Acetyl Transfer Reactions – Structure Reactivity Relationships in the Aminolysis of Phenyl Acetates by Poly(ethyleneimine) and Glycylglycine, *J. Chem. Research* (1992), 1, 8-9.
- [38] Tomida, H., Nakamura, C., Kiryu, S., A Novel Method for the Preparation of Controlled-Release Theophylline Capsules Coated with a Polyelectrolyte Complex of Kappa-Carrageenan and Chitosan, *Chem. and Pharmaz. Bulletin* (1994), 42, 979-981.
- [39] Pinilla, I. M., Martinez, M. B., Tirrell, D. A., Selective H<sup>+</sup>-Dependent Release of Contents from Thymine-Labeled Phospholipid Vesicles by an Adentine-Labeled Polyelectrolyte, *Macromolecules* (1994), 27, 2671-2674.
- [40] Shiraishi, S., Imai, T., Otagiri, M., Controlled Release of Indomethacin by Chitosan-Polyelectrolyte Complex – Optimization and In vivo In vitro Evaluation, *J. of Controlled Release* (1993), 25, 217-225.

- [41] Stefuca, V., Gmeiner, P., Kurillova, L., Dautzenberg, H., Polelectrolyte Complex Capsules as a Material for Enzyme Immobilization – Catalytic Properties of Encapsulated Lactate Dehydrogenase, *Applied Biochem. and Biotechn.* (1991), 30, 313-324.
- [42] Perrau, M. B., Iliopoulos, I., Audebert, R., Phase Separation of Polyelectrolyte Nonionic Polymer Systems in Aqueous Solution – Effects of Salt and Charge Density, *Polymer* (1989), 30, 2112-2117.
- [43] Yu, M., De Swaan Arons, J. D., Phase Behavior of Aqueous Solutions of Neutral and Charged Polymer Mixtures, *Polymer* (1994), 35, 3499-3502.
- [44] Großmann, C., *Untersuchung zur Verteilung von Aminosäuren und Peptiden auf wässrige Zwei-Phasen-Systeme*, Dissertation, Universität Kaiserslautern (1994).
- [45] Kurata, M., *Thermodynamics of Polymer Solutions*, Harwood Academic Publishers, Chur, Schweiz (1982).
- [46] Pessoa, P., Private Mitteilung (2000).
- [47] Tintinger, R., *Thermodynamische Eigenschaften ausgewählter wässriger Zwei-Phasen-Systeme*, Dissertation, Universität Kaiserslautern (1995).
- [48] Kany, H.-P., *Thermodynamische Eigenschaften wässriger Polymer-Lösungen*, Dissertation, Universität Kaiserslautern (1998).
- [49] Khokhlov, A. R., Nyrkova, I. A., Compatibility Enhancement and Microdomain Structuring in Weakly Charged Polyelectrolyte Mixtures, *Macromolecules* (1994), 25, 1493-1502.
- [50] Zhang, K., Karlström, G., Lindman, B., Ternary Aqueous Mixtures of a Nonionic Polymer with a Surfactant or a Second Polymer. A Theoretical and Experimental Investigation of the Phase Behavior, *J. Phys. Chem.* (1994), 98, 4411-4421.
- [51] Sonntag, D., Heinze, D., *Sättigungsdampfdruck und Sättigungsdampfdichtetafeln für Wasser und Eis*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1982).
- [52] Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca (1953).
- [53] Danner, R. P., High, M. S., *Handbook of Polymer Solution Thermodynamics*, Design Institute for Physical Property Data, American Institute of Chemical Engineers, New York (1993)
- [54] Koningsveld, R., Kleintjens, L. A., Liquid-Liquid Phase Separation in Multicomponent Polymer Systems. X. Concentration Dependence of the Pair-Interaction Parameter in the System Cyclohexane-Polystyrene, *Macromolecules* (1971), 4, 637-641.

- [55] Qian, C., Mumby, S. J., Eichinger, B. E., Phase Diagrams of Binary Polymer Solutions and Blends, *Macromolecules* (1991), 24, 1655-1661.
- [56] Piculell, L., Lindman, B., Association and Segregation in Aqueous Polymer / Polymer, Polymer / Surfactant, and Surfactant / Surfactant Mixtures: Similarities and Differences, *Adv. Coll. Interf. Sci.* (1992), 41, 149-178.
- [57] Katchalsky, A., Lifson, S., The Electrostatic Free Energy of Polyelectrolyte Solutions. I. Randomly Kinked Macromolecules, *J. Polym. Sci.* (1953), 11, 109-123.
- [58] Lifson, S., Katchalsky, A., The Electrostatic Free Energy of Polyelectrolyte Solutions. II. Fully Stretched Macromolecules, *J. Polym. Sci.* (1954), 13, 43-55.
- [59] Fuoss, R., Katchalsky, A., Lifson, S., The Potential of an Infinite Rod-Like Molecule and the Distribution of the Counterions, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* (1951), 37, 579-589.
- [60] Manning, G. S., Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions. I. Colligative Properties, *J. Chem. Phys.* (1969), 51, 924-933.
- [61] Manning, G. S., The Interaction of Polyelectrolytes with Small Ions, *Polym. Repr. Amer. Chem. Soc., Polym. Chem.* (1969), 10/2, 850-854.
- [62] Manning, G. S., Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions. 8. Mixtures of Counterions, Species Selectivity, and Valence Selectivity, *J. Chem. Phys.* (1984), 88, 6654-6661.
- [63] Manning, G. S., The Critical Onset of Counterion Condensation: A Survey of its Experimental and Theoretical Basis, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* (1996), 100, 909-922.
- [64] Manning, G. S., Counterion Binding in Polyelectrolyte Theory, *J. Am. Chem. Soc.* (1979), 12, 443-449.
- [65] Muthukumar, M., Double Screening in Polyelectrolyte Solutions: Limiting Laws and Crossover Formulas, *J. Chem. Phys.* (1996), 105, 12, 5183-5199.
- [66] Chakraborty, A., private Mitteilung (1998).
- [67] Großmann, C., Tintinger, R., Zhu, J., Maurer, G., Aqueous Two-Phase Systems of Poly(ethylene glycol) and Dextran – Experimental Results and Modeling of Thermodynamic Properties, *Fluid Phase Equilibria* (1995), 106, 111-138.
- [68] Pitzer, K. S., Thermodynamics of Electrolytes. 1. Theoretical Basis and General Equations, *J. Chem. Phys.* (1973), 77, 268-277.

- [69] Großmann, C., Tintinger, R., Zhu, J., Maurer, G., Aqueous Two-Phase Systems of Poly(ethylene glycol) and Di-Potassium Hydrogen Phosphate With and Without Partitioning Biomolecules – Experimental Results and Modeling of Thermodynamic Properties, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* (1995), 99/5, 700-712.
- [70] Nordmeier, E., Dauwe, W., Studies of Polyelectrolyte Solutions I. Counterion Condensation by Polystyrenesulfonate, *Polym. J.* (1991), 23/11, 1297-1305.
- [71] Bondi, A., *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Gases*, John Wiley & Sons Inc., New York (1968)
- [72] Verein Deutscher Ingenieure, *VDI-Wärmeatlas*, 7. Auflage, VDI-Verlag, Düsseldorf (1994)
- [73] Katchalsky, A., Polyelectrolytes, *Pure Appl. Chem.* (1971), 26, 327-373.
- [74] Kakehashi, R., Yamazoe, H., Maeda, H., Osmotic Coefficients of Vinylic Polyelectrolyte Solutions without Added Salt, *Colloid Polym. Sci.* (1998), 276, 28-33.
- [75] Kuhn, W., Kuhn, H., *Helv. Chim. Acta* (1943), 26, 1394 ff.
- [76] Katchalsky, A., Künzle, O., Kuhn, W., *J. Polym. Sci.* (1950), 5, 283 ff.
- [77] Lammertz, S., Dissertation, Universität Kaiserslautern, in Vorbereitung.