121. Beziehungen des *E*-Moduls zu Quellung und Dampfdruck von Gelen

von **Werner Kuhn**

(13. IV. 61)

In einer vorangehenden Mitteilung[1]), deren Bezeichnungen in der vorliegenden Notiz beibehalten werden sollen, wurde ein Gelstreifen betrachtet, welcher, gegebenenfalls über den Dampfraum, durch Aufnahme von Lösungsmittel soweit gequollen war, dass die Länge des mechanisch unbelasteten Probekörpers gleich L_1 und der Querschnitt gleich ${a_1}^2$ war, während der Partialdruck des Lösungs- oder Quellungsmittels in dem mit dem Gelstreifen im Gleichgewicht stehenden Dampfraum gleich p war. Es wurde festgestellt, dass für diesen Gelstreifen *zwei* Elastizitätsmodule E und E' und *zwei* POISSON'sche Zahlen μ und μ' existieren, je nachdem eine Längenänderung des Gelstreifens *ohne* oder *mit Aufnahme* von zusätzlichem Lösungsmittel aus dem Einbettungsmedium vorgenommen wird.

Falls die Dehnung von L_1 auf $L_2 = L_1 + \Delta L$ *ohne* Aufnahme (oder Abgabe) von zusätzlichem Lösungsmittel vorgenommen wird, ist mit der Dehnung eine Abnahme des Dampfdruckes [oder des Logarithmus des Dampfdruckes] des Quellungsmittels in einer (volumenmässig kleinen) mit dem Gelstreifen in Berührung stehenden Gasatmosphäre verbunden, und zwar eine Abnahme um den Betrag

$$\Delta \ln p = -\frac{E\,\varphi_L}{3\,R\,T\,L}\,\Delta L\,. \tag{1}$$

[φ_L = Molvolumen des Lösungsmittels]. Gleichzeitig erfährt die Querdimension eine Änderung von a_1 auf

$$a_2 = a_1\,(1 - \mu\,\Delta L/L)\,. \tag{1a}$$

Falls die Dehnung von L_1 auf L_2 in solcher Weise erfolgt, dass das Gel während der Dehnung laufend mit dem Einbettungsmedium Lösungsmittel austauschen kann, so dass der Partialdruck des Lösungsmittels in dem mit dem Gel in Kontakt befindlichen Dampfraum konstant gleich p bleibt, so ist mit der Dehnung eine Aufnahme von Lösungsmittel verbunden. Die Querdimension a_2' der in Kontakt mit dem Lösungsmittel (vom Dampfdruck p) von L_1 auf $L_1 + \Delta L$ gedehnten Folie ist (analog zu 1a):

$$a_2' = a_1\,(1 - \mu'\,\Delta L/L)\,. \tag{2a}$$

In (1a) und (2a) ist μ bzw. μ' die POISSON'sche Zahl bei Dehnung des Gels ohne bzw. mit Aufnahme von Lösungsmittel aus dem Einbettungsmedium.

Wenn wir den Gelstreifen *zunächst ohne* Berührung mit dem Einbettungsmedium von L_1 auf $L_1 + \Delta L$ dehnen und den Streifen *anschliessend* bei konstant gehaltenem $L_2 = L_1 + \Delta L$ mit der Einbettungsflüssigkeit in Berührung bringen, so findet eine Lösungsmittelaufnahme unter Übergang von a_2 auf a_2' statt, also eine Erhöhung der Querdimension um

$$\Delta a = a_2' - a_2 = a_1\,\frac{\Delta L}{L}\,(\mu - \mu')\,. \tag{2b}$$

[1]) W. KUHN, Helv. *44*, 927 (1961).

Da der Lösungsmittelpartialdruck der *in Kontakt* mit dem Lösungsmittel gedehnten Folie, d. h. der Lösungsmittelpartialdruck des bei der Länge L_2 und dem Querschnitt $a_2'^2$ befindlichen Probekörpers gleich p ist, folgt, dass bei der Änderung der Querdimension von a_2 auf a_2' der bei konstanter Länge L_2 gehaltenen Folie eine Dampfdruckerhöhung um den in Gleichung (1) angegebenen Betrag eintritt; d. h. wir haben (nach (1) und (2b)):

$$\left(\frac{\Delta \ln p}{\Delta a}\right)_{L=\mathrm{const}} = \frac{E\,\varphi_L}{3\,R\,T\,L} \frac{\Delta L}{a_1 \frac{\Delta L}{L}(\mu-\mu')} = \frac{E\,\varphi_L}{3\,R\,T\,a_1} \frac{1}{\mu-\mu'}\,. \tag{3}$$

Dampfdruckänderung bei isotroper Quellung

Es gelingt nun, mit Hilfe der Beziehung (3) eine Aussage über die mit einer *isotropen Quellung* verbundene Dampfdruckänderung zu finden: wir erinnern daran, dass der in Kontakt mit dem Einbettungsmedium von L_1 auf $L_2 = L_1 + \Delta L$ gedehnte Versuchskörper die Querdimension a_2' (Gleichung 2a) und den Dampfdruck p (des Einbettungsmediums) besitzt. Eine isotrope Quellung ist offenbar erreicht, wenn die Querdimension die wir mit a_2'' bezeichnen wollen, so beschaffen ist, dass

$$(a_2'' - a_1)/a_1 = (L_2 - L_1)/L_1 \tag{4}$$

ist, d. h. wenn

$$a_2'' = a_1\,(1 + \Delta L/L) \tag{4a}$$

ist, oder, unter Berücksichtigung von (2a), wenn

$$a_2'' - a_2' = a_1\,(1 + \mu')\,\Delta L/L \tag{4b}$$

ist.

Eine bei konstanter Länge $L_2 = L_1 + \Delta L$ vorgenommene Vergrösserung der Querdimension um den in (4b) angegebenen Betrag führt das Gel in einen isotropen, bezogen auf den Ausgangszustand L_1, a_1 in jeder Richtung um den Faktor $(1 + \Delta L/L_1)$ dilatierten Zustand über, und wir stellen auf Grund von Gleichung (3) fest, dass der Logarithmus des Dampfdruckes in diesem Zustande von $\ln p$ um den Betrag

$$\Delta \ln p = (a_2'' - a_2')\,(\Delta \ln p/\Delta a)_{L=\mathrm{const}} \tag{5}$$

verschieden ist, also gemäss (3) und (4b) um den Betrag

$$\Delta \ln p = \frac{E\,\varphi_L}{3\,R\,T} \frac{1}{\mu-\mu'} (1+\mu') \frac{\Delta L}{L}\,. \tag{5a}$$

Es gilt somit:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln L}\right) = \frac{E\,\varphi_L}{3\,R\,T} \frac{1+\mu'}{\mu-\mu'} \tag{5b}$$

(isotrope Quellung)

Wir können noch berücksichtigen, dass bei der isotropen Quellung die relative Volumenänderung $\Delta V/V = 3\,\Delta L/L$ ist, so dass anstatt (5b) geschrieben werden kann:

$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln p}{\partial v}\right) = + \frac{E\,\varphi_L}{9\,R\,T} \frac{1+\mu'}{\mu-\mu'} \frac{1}{v}} \tag{5c}$$

isotrope Quellung

Hiernach ist die relative Dampfdruckänderung $\Delta \ln p$, welche notwendig ist, um eine relative Volumenänderung $\Delta v/v$ des isotropen Gelstreifens durch (zusätzliche) Quellung herbeizuführen, proportional dem Modul E des (aus der Einbettungsflüssigkeit entfernten) Gelstreifens und ausserdem noch abhängig von der POISSON'schen Zahl μ bzw. μ', welche bei einer Dehnung des Gelstreifens ausserhalb der bzw. *in* der Einbettungsflüssigkeit beobachtet wird.

Da, wie kürzlich gezeigt wurde, allgemein

$$E' = E\left[1 - \frac{2}{3}(\mu - \mu')\right] \tag{6}$$

ist, kann man natürlich anstatt (5c) auch schreiben:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial v}\right) = \frac{E'\varphi_L}{9\,R\,T}\,\frac{1+\mu'}{(\mu-\mu')\,[1-2\,(\mu-\mu')/3]}\,\frac{1}{v} \tag{6a}$$

isotrope Quellung

Hier ist die für eine Volumenänderung durch isotrope Quellung benötigte Dampfdruckänderung in Beziehung gesetzt mit μ, μ' und dem Modul E' des mit dem Quellungsmittel im laufenden Lösungsmittelaustausch befindlichen Gelstreifens.

Da für stark gequollene Gele μ praktisch genommen gleich 0,5 ist, geht für diesen häufigen und wichtigen Fall die Beziehung (5c) über in

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial v}\right) = \frac{2}{9}\,\frac{E\,\varphi_L}{R\,T}\,\frac{1+\mu'}{1-2\,\mu'}\,\frac{1}{v} \tag{5d}$$

isotrope Quellung

[für stark gequollene Gele, genauer für $\mu = 0{,}5$]

und (6a) in

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial v}\right) = \frac{E'\varphi_L}{3\,R\,T}\,\frac{1}{1-2\,\mu'}\,\frac{1}{v} \tag{6b}$$

isotrope Quellung

[für stark gequollenes Gel, genauer für $\mu = 0{,}5$]

Dampfdruckänderung bei zweidimensionaler Quellung

Wir halten die Beziehung (5c) für die Dampfdruckänderung, welche einer Volumenänderung durch isotrope Quellung zugeordnet ist, für besonders wichtig. Es mag indessen Fälle geben, bei welchen auch die Dampfdruckänderungen bei *zwei-* oder *eindimensionaler Quellung* von Interesse sind.

Eine *zweidimensionale Quellung* liegt vor, wenn *die Länge eines Gelfadens konstant gehalten* wird und der Querschnitt durch Aufnahme von Lösungsmittel eine Änderung erfährt. Die Dampfdruckänderung, welche einer solchen [bei konstant gehaltener Länge vorgenommenen] Änderung der Querdimension a zugeordnet ist, ist vorstehend durch Gleichung (3) gegeben. Da das Volumen

$$v = L \cdot a^2 \tag{7}$$

ist, erhalten wir sofort:

$$\left(\frac{\Delta v}{\Delta a}\right)_L = 2\,L\,a\,;\ \left(\frac{\Delta a}{\Delta v}\right)_L = \frac{1}{2\,L\,a}\,. \tag{7a}$$

Indem wir dies in (3) einsetzen, erhalten wir sofort:

$$\left(\frac{\Delta \ln p}{\Delta v}\right)_L = \left(\frac{\Delta \ln p}{\Delta a}\right)_L \cdot \left(\frac{\Delta a}{\Delta v}\right)_L = \frac{E\,\varphi_L}{3\,R\,T\,a_1}\,\frac{1}{\mu-\mu'}\,\frac{1}{2\,L\,a_1}$$

oder

$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln p}{\partial v}\right)_L = \frac{E\,\varphi_L}{6\,R\,T}\,\frac{1}{\mu-\mu'}\,\frac{1}{v}} \tag{8}$$

Der Vergleich mit (5c) zeigt, dass

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial v}\right)_L = \frac{3}{2}\,\frac{1}{1+\mu'}\left(\frac{\partial \ln p}{\partial v}\right)_{\text{isotrope Quellung}}. \tag{9}$$

Da μ' (die POISSON'sche Zahl) für das im laufenden Austauschgleichgewicht mit dem Lösungsmittel gedehnte Gel stets *kleiner* als 0,5 ist, so folgt aus (9), dass der Quotient aus Dampfdruckänderung und Volumenänderung bei einer bei konstanter Länge L vorgenommenen «*seitlichen*» Quellung *grösser* ist als bei der Volumenänderung durch *isotrope* Quellung.

Das hängt damit zusammen, dass die bei konstanter Länge des Probekörpers vorgenommene Dampfdruckänderung dann, wenn die Länge freigegeben würde, ausser der Querschnittsänderung auch noch eine Längenänderung und damit eine grössere Volumenänderung erzeugen würde; das zu einem gegebenen d ln p gehörige d ln v wird also *bei isotroper Quellung grösser* sein als bei einer bei konstanter Länge vorgenommenen ausschliesslich seitlichen Quellung.

Dampfdruckänderung bei eindimensionaler Quellung

Eine *eindimensionale* Quellung liegt bei den im Zusammenhang mit der Verwandlung von chemischer in mechanische Energie erstmals untersuchten und hergestellten quergestreiften Systemen vor[2]). Bei diesem System ist a^2 konstant und L allein veränderlich.

Um hier die Dampfdruckänderung zu finden, beachten wir zunächst, dass der Dampfdruck des *in Kontakt* mit dem Lösungsmittel vom Dampfdruck p von L_1 auf $L_1 + \Delta L$ gedehnten Probekörpers unverändert gleich p ist, während die Querdimension durch (2a) gegeben ist. Bringen wir die Querdimension von dem in (2a) angegebenen Wert auf den Wert a_1, so ist die zugehörige Änderung gleich $a_1 - a_2'$, und dies ist nach (2a) gleich

$$\Delta a = a_1\,\mu'\,\Delta L/L\,. \tag{10}$$

Die zugehörige Dampfdruckänderung erhalten wir durch Einsetzen von (10 in (3):

$$\Delta \ln p = a_1\,\mu'\,\frac{\Delta L}{L}\,\frac{E}{3}\,\frac{\varphi_L}{R\,T\,a_1}\,\frac{1}{\mu-\mu'}\,. \tag{11}$$

Wir haben also

$$\left(\frac{\Delta \ln p}{\Delta L}\right)_{a^2=\text{const}} = \frac{E}{3}\,\frac{\varphi_L}{R\,T\,L}\,\frac{\mu'}{\mu-\mu'}\,. \tag{11a}$$

Auf Grund von (7) stellen wir fest, dass

$$\left(\frac{\Delta v}{\Delta L}\right)_{a^2=\text{const}} = a^2 \quad \text{oder} \quad \left(\frac{\Delta L}{\Delta v}\right)_{a^2=\text{const}} = \frac{1}{a^2} \tag{11b}$$

---

[2]) W. KUHN, Angew. Chem. *70*, 58 (1958); Nature (London) *182*, 762 (1958); Sitzungsber. Heidelberger Akad. Wiss., math. naturwiss. Kl. *1958*, 545; W. KUHN, A. RAMEL & D. H. WALTERS, Chimia *12*, 123 (1958); Angew. Chem. *70*, 314 (1958); 4th Internat. Congress Biochem. Wien 1958, Vol. *9*, 174 (1959).

ist. Indem wir dies in (11a) einsetzen, ergibt sich daher

$$\left(\frac{\Delta \ln p}{\Delta v}\right)_{a^2=\text{const}} = \left(\frac{\Delta \ln p}{\Delta L}\right)_{a^2=\text{const}} \cdot \left(\frac{\Delta L}{\Delta v}\right)_{a^2=\text{const}} = \frac{E}{3}\,\frac{\varphi_L}{R\,T\,L}\,\frac{\mu'}{\mu-\mu'}\,\frac{1}{a^2}$$

und somit

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial v}\right)_{a^2=\text{const}} = \frac{E}{3}\,\frac{\varphi_L}{R\,T}\,\frac{\mu'}{\mu-\mu'}\,\frac{1}{v}\,. \tag{11c}$$

Besonders interessant an dieser Beziehung [aber durchaus natürlich und notwendig] ist der Umstand, dass $(\partial \ln p/\partial v)_{a^2=\text{const}}$ für $\mu' = 0$ verschwindet, d. h. Null wird für Gele, bei welchen bei der mechanischen Dehnung des in die Einbettungsflüssigkeit eingetauchten Versuchskörpers keine Querkontraktion eintritt.

Im übrigen sei daran erinnert, dass in (8) und (11) μ und μ' die POISSON'schen Zahlen eines *homogenen*, ausserhalb bzw. *in* der Einbettungsflüssigkeit einer mechanischen Dehnung unterworfenen Versuchskörpers sind, während (8) und (11c) die Dampfdruckänderungen eines aus dieser Gelsulbstanz bestehenden Körpers darstellen, welcher unter solchen Bedingungen zusätzlich gequollen wird, dass bei (8) die Länge, bei (11c) der Querschnitt künstlich konstant gehalten wird.

Es ist interessant festzustellen, dass durch die 3 Konstanten E, μ und μ' die *gesamte Abhängigkeit des Dampfdruckes bei der isotropen und bei der anisotropen Quellung, sowie die mechanische Rückstellkraft bei jeder Art von Deformation mit und ohne Berührung des Versuchskörpers mit der Einbettungsflüssigkeit* festgelegt sind. Selbstverständlich ist es dabei möglich, auf Grund der angegebenen Beziehungen anstelle der Parameter E, μ und μ' teilweise andere Parameter wie E, μ und E' usw. einzuführen.

Beziehung zwischen E-Modul und Quellungsdruck

Bei den vorigen Betrachtungen war p der Partialdruck des Lösungs- oder Quellungsmittels in dem mit dem Gelstreifen in Berührung stehenden Einbettungsmedium. Es war dabei offen gelassen, ob p der Partialdruck des *reinen* Lösungsmittels oder ein verminderter Partialdruck ist. *Für das Folgende* soll p irgendeinen, p_0 dagegen den Dampfdruck des *reinen* Lösungsmittels darstellen. Entsprechend sei v_0 das Volumen des gequollenen, den Partialdruck p_0, und v das Volumen des den Lösungsmittelpartialdruck p besitzenden Versuchskörpers.

Es sei nun P der Quellungsdruck des auf dem Volumen v befindlichen Probekörpers gegenüber reinem Lösungsmittel, d. h. der Druck, den wir auf den Probekörper ausüben müssen, um reines Lösungsmittel aus demselben auszupressen. Zwischen P, p und p_0 besteht dann die bekannte Beziehung

$$P \cdot \varphi_L = R\,T \ln \frac{p_0}{p}\,, \tag{12}$$

wobei φ_L wiederum das Molvolumen des Lösungsmittels bedeutet [*genauer:* die Zunahme, welche der Probekörper bei Zufügung eines Mols Lösungsmittel erfährt; dieselbe *strengere* Definition gilt auch für φ_L in Gleichung (1) und in der vorangegangenen Arbeit[1])].

Wir beachten jetzt, dass nach (5c) für eine isotrope Quellung gilt:

$$d \ln p = \frac{E\,\varphi_L}{9\,R\,T}\,\frac{1+\mu'}{\mu-\mu'}\,\frac{dv}{v}$$

oder, wenn wir zwischen den Grenzen v_0 bis v integrieren:

$$\ln p - \ln p_0 = \frac{1}{9\,R\,T} \int_{v_0}^{v} E\,\varphi_L \,\frac{1+\mu'}{\mu-\mu'}\,\frac{dv}{v}\,. \tag{12a}$$

Durch Einsetzen in (12) erhalten wir daher:

$$P\,\varphi_L = \frac{1}{9} \int_{v}^{v_0} E\,\varphi_L \,\frac{1+\mu'}{\mu-\mu'}\,\frac{dv}{v}\,. \tag{13}$$

[allgemein]

Auf der rechten Seite dieses Ausdruckes sind sowohl E, μ und μ' als auch φ_L [vgl. die *strenge* Definition im Anschluss an Gleichung (12)] Funktionen von v. Auf der linken Seite von (13) steht der φ_L-Wert, welcher beim Volumen v des Probekörpers verwirklicht ist.

Für stark gequollene Gele wird φ_L gleich dem Molvolumen des Lösungsmittels und (zunächst) praktisch unabhängig vom Volumen v des Probekörpers sein. [Bei vom Quellungsmittel weitgehend befreiten, also bei fast trockenen Gelen wird allerdings infolge der dann eintretenden Volumenstriktion mit einer gewissen Abnahme von φ_L zu rechnen sein.] Für stark gequollene Gele wird ausserdem μ praktisch genommen gleich 0,5 sein. In diesem Falle erhält man anstelle von (13):

$$P = \frac{2}{9} \int_{v}^{v_0} E\,\frac{1+\mu'}{1-2\,\mu'}\,\frac{dv}{v}\,. \tag{13a}$$

[für stark gequollene Gele, genau gesagt für $\mu = 0{,}5$ und φ_L unabhängig von v]

Näherung für kautschuk-elastische Gele. Für Gele, bei welchen die gelbildende Substanz ein dreidimensionales räumliches Netzwerk ist, lassen sich auf Grund der kinetischen Theorie der Kautschukelastizität für die in (13a) vorkommenden Grössen, insbesondere für die Abhängigkeit des [ausserhalb der Einbettungsflüssigkeit gemessenen] Moduls E vom Quellungsgrade weitere Angaben machen, welche eine formelmässige Integration von (13a) gestatten. Es sei

$$v/v_{tr} = q \tag{14}$$

der Quellungsgrad des Gels [Volumen des Gels geteilt durch das Volumen des im Gel enthaltenen Gelbildners, d. h. geteilt durch das Trockenvolumen v_{tr}] und G die Zahl der pro Volumeneinheit des ungequollenen Gelbildners vorhandenen Netzbogen. Es ist dabei G mit der Dichte ϱ_{tr} des trockenen Gelbildners, der LOSCHMIDT'schen Zahl pro Mol N_L und dem Molekulargewicht M_f der das Gel aufbauenden Netzbogen (Molgewicht der durch Vernetzungspunkte begrenzten Fäden) verknüpft durch die Beziehung

$$G = \varrho_{tr}\, N_L/M_f\,. \tag{14a}$$

Für den Elastizitätsmodul des auf dem Quellungsgrade q befindlichen Gels gilt dann, wenn T die absolute Temperatur und k die BOLTZMANN'sche Konstante bedeutet[3]):

$$E = 3\,k\,G \cdot T\,q^{-1/3} = 3\,k\,G\,T \cdot \frac{v_{tr}^{1/3}}{v^{1/3}}\,; \tag{14b}$$

wenn wir dies in (13a) einsetzen, erhalten wir

$$P = \frac{2}{3}\,k\,G \cdot T\,v_{tr}^{1/3} \int\limits_{v}^{v_0} \frac{1+\mu'}{1-2\,\mu'}\,\frac{\mathrm{d}v}{v^{4/3}}\,. \tag{14c}$$

Falls die POISSON'sche Zahl μ' [relative Querkontraktion des *in* der Einbettungsflüssigkeit gedehnten Probekörpers] im Volumenbereich v_0 bis v konstant ist, ergibt die Integration von (14c):

$$P = 2\,k\,G\,T\,v_{tr}^{1/3}\,\frac{1+\mu'}{1-2\,\mu'}\,(v^{-1/3} - v_0^{-1/3}) = 2\,k\,G \cdot T\,\frac{1+\mu'}{1-2\,\mu'}\left[\left(\frac{v_{tr}}{v}\right)^{1/3} - \left(\frac{v_{tr}}{v_0}\right)^{1/3}\right]. \tag{14d}$$

Wenn der bei Sättigung des Gels mit *reinem Quellungsmittel* eintretende [*maximale*] Quellungsgrad in Anwendung von (14) sinngemäss mit

$$(q_{\max}) = q_0 = v_0/v_{tr} \tag{14e}$$

und der E-Modul des maximal gequollenen Gels mit E_0 bezeichnet, also

$$E_0 = 3\,k\,G\,T\,v_{tr}^{1/3}/v_0^{1/3} \tag{14f}$$

gesetzt wird, so lautet (14d) unter Berücksichtigung von (14b):

$$P = \frac{2}{3}\,\frac{1+\mu'}{1-2\,\mu'}\,E_0\left[\left(\frac{v_0}{v}\right)^{1/3} - 1\right] = \frac{2}{3}\,\frac{1+\mu'}{1-2\,\mu'}\,E_0\left[\left(\frac{q_0}{q}\right)^{1/3} - 1\right] \tag{15}$$

oder auch, unter Berücksichtigung von (14b) und (14a):

$$P = 2\,k\,T\,\varrho_{tr}\,\frac{N_L}{M_f}\,\frac{1+\mu'}{1-2\,\mu'}\left[\frac{1}{q^{1/3}} - \frac{1}{q_0^{1/3}}\right]. \tag{15a}$$

In Gleichung (15) ist der Quellungsdruck P (gegenüber reinem Lösungsmittel) in Abhängigkeit vom Quellungsgrade q, vom maximalen Quellungsgrade q_0, dem bei diesem (maximalen) Quellungsgrade vorhandenen E-Modul E_0, sowie von der Zahl μ' wiedergegeben. In (15a) ist P wiederum als Funktion von q und q_0 und daneben in Abhängigkeit vom Netzbogengewicht M_f der das Gel aufbauenden Netzbögen dargestellt.

Man kann auf Grund der Theorie der Kautschukelastizität noch einen Schritt weiter gehen, indem man das Molgewicht M_f durch den maximal erreichbaren Quellungsgrad q_0 ausdrückt. Es gilt näherungsweise[4])

$$M_f = (q_0^{5/3} - q_0)\,\frac{2\,\varphi_L\,\varphi_{tr}}{1 - \dfrac{2\,B\,\varphi_L}{R\,T} + \dfrac{2}{3\,q_0} + \dfrac{1}{2\,q_0^2}}\,, \tag{15b}$$

[3]) P. PASTERNAK & W. KUHN, Helv. *31*, 340 (1948), insbesondere dortige Formel (4). S. auch P. J. FLORY & J. REHNER, J. chem. Physics *11*, 521 (1943); *12*, 412 (1944).

[4]) R. PASTERNAK & W. KUHN, Helv. *30*, 1705 (1947), insbesondere dortige Formel (47). Siehe auch die bei [3]) angegebene Literatur.

wobei für die Bedeutung der Konstanten B sowie für die Diskussion der Gültigkeitsgrenzen auf die früheren[3])[4]) Arbeiten verwiesen sei.

Es ist ersichtlich, dass man durch Einsetzen von (15b) in (15a) eine Beziehung erhält, in welcher der Quellungsdruck des Gels beim Quellungsgrade q [und damit auch der Lösungsmittelpartialdruck bei diesem Quellungsgrade] *vollständig* durch den für das Gel charakteristischen maximalen Quellungsgrad q_0 und weitere, für Gel- und Lösungsmittel ein für allemal bestimmbare Konstanten ausgedrückt ist.

ZUSAMMENFASSUNG

Wenn das Volumen eines in einem Lösungs- oder Quellungsmittel vom Partialdrucke p isotrop gequollenen Gels durch zusätzliche Quellung um einen Betrag dv erhöht werden soll, so ist bekanntlich eine Erhöhung des Partialdruckes des Quellungsmittels notwendig. Es wird gezeigt, dass diese Partialdruckerhöhung quantitativ aus dem Elastizitätsmodul E des gequollenen Gels und den Poisson'schen Zahlen μ und μ' berechnet werden kann, welche für die Dehnung des Gels ausserhalb und *im* Einbettungsmedium gültig sind.

Ausser der Partialdruckerhöhung, welche für eine Volumenvergrösserung durch *isotrope* Quellung erforderlich ist, können, ebenfalls als Funktionen von E, μ und μ', auch die Partialdruckerhöhungen angegeben werden, welche für eine *zweidimensionale* Quellung (Quellung durch Querschnittsvergrösserung bei konstant gehaltener Länge) und für eine *eindimensionale* Quellung [Quellung durch Längenänderung bei konstant gehaltenem Querschnitt] erforderlich sind.

Auf Grund dieser Beziehungen lässt sich auch der *Quellungsdruck* angeben, welcher bei Berührung des zu einem willkürlichen Grade gequollenen Probekörpers mit reinem Lösungsmittel auftritt, wiederum quantitativ als Funktion von Quellungsgrad, E, μ und μ'.

Im Falle gequollener *kautschuk-elastischer* Substanzen bestehen, wie von früheren Arbeiten her bekannt ist, Beziehungen zwischen dem E-Modul, dem Quellungsgrad q und dem maximalen (bei der Quellung im reinen Lösungsmittel zu beobachtenden) Quellungsgrad q_0. In diesem Falle kann der beim Quellungsgrad q auftretende Quellungsdruck P angegeben werden als Funktion von q, q_0 und von für Gelsubstanz und Lösungsmittel ein für allemal bestimmbaren Parametern.

Physikalisch-Chemische Anstalt der Universität Basel