

Zur mathematischen Behandlung der Wasserdampfsorptionsisothermen quellbarer Stoffe*

S. Gál, I. Tomka und R. Signer**

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

Summary

The sorption of water vapour by solids, built of chain shaped molecules, bearing atomic groups, capable of forming hydrogen bonds with water, and being partially arranged in an irregular, amorphous state, is treated theoretical. The theory is applied to the sorption isotherm of Casein and is in fair agreement with the experiment.

Unter den vielen Stoffen [1], die Wasser je nach der Feuchtigkeit der umgebenden Atmosphäre in verschiedenen Mengen sorbieren, kommt den quellbaren organischen Stoffen wie Cellulosen, Stärken, Proteinen und Kunstharzen mit wasseraffinen Atomgruppen, teils aus biochemischen, teils aus technologischen Gründen, eine besondere Bedeutung zu.

Ihr Sorptionsverhalten zeigt folgende drei Eigenschaften:

1. Bis zu hohen Wasseraktivitäten gegen 0,8 ist die aufgenommene Wassermenge von dem Verteilungsstand und damit von der Oberfläche weitgehend unabhängig.
2. Das Volumen des Stoffes nimmt mit der Wasseraufnahme im ganzen Wasseraktivitätsbereich zu (Quellung).
3. Die Sorptionsisotherme ist vom Typus II der Brunauer-Emmett-Teller [2].

Andere wichtige Typen sorbierender Stoffe wie Silicagele mit Porensystemen in einem starren Gerüst oder feinst verteilte porenfreie Materialien zeigen in der einen oder andern der drei Eigenschaften deutliche Abweichungen von den quellbaren Stoffen.

Die mathematische Auswertung der Sorptionsisothermen quellbarer Stoffe erfolgt auch heute noch häufig nach der Über-Schichten-Adsorptionstheorie von Brunauer-Emmett-Teller [3], die von Bull [4] zuerst auf quellbare Systeme angewendet wurde.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, eine Theorie der Wasserdampfsorption quellbarer Stoffe aufzustellen, die den heutigen Einsichten in die Struktur dieser makromolekularen Verbindungen möglichst gerecht wird. Zuerst wird über die Vorstellungen berichtet, die der Theorie zugrunde liegen. Dann folgt die Angabe der Sorptionsgleichung. Hierauf wird eine durch viele Punkte genau bestimmte Sorptionsisotherme des Caseins mitgeteilt und endlich die neue Theorie hierauf angewendet.

Vorstellungen über den Aufbau quellbarer Stoffe und die Aufnahme der Wassermoleküle

1. Die chemischen Bausteine sind kettenförmige oder verzweigte Makromoleküle mit zahlreichen Atomgruppen, die mit Wasser zur Wasserstoffbrückenbildung befähigt sind.
2. Die Lagerung der Makromoleküle im Festkörper weicht mindestens stellenweise von der dreidimensionalen Gitterordnung ab [5].
3. In den ungeordneten Bezirken gibt es zwischen den Ketten Hohlräume verschiedener Grösse und Gestalt mit Dimensionen, die mit denen der Wassermoleküle vergleichbar sind. Die Lockerstellen unterscheiden sich auch in der Zahl und Anordnung der nach innen gerichteten Atomgruppen der Makromoleküle.
4. Im Kontakt eines derartigen Stoffes mit einer Atmosphäre niedriger Wasseraktivität zeigt er ein breites Energiespektrum der Stellen, welche die Wassermoleküle binden. Sehr stark wird das Wasser gebunden in Hohlräumen, in die ein Molekül hereinpasst und die zur Absättigung der Wasserstoffbrücken vier entsprechende Atomgruppen der umgebenden Makromoleküle in richtiger Lage zur Verfügung stellen. Geringer ist die Bindefestigkeit, wenn weniger solche Atomgruppen zur Verfügung stehen oder die Hohlräume kleiner sind, so dass die Makromoleküle durch das eintretende Wasser mehr oder weniger auseinandergedrängt werden müssen [6]. Die bei sehr niederen Wasseraktivitäten der umgebenden Atmosphäre stark gebundenen Wassermoleküle stellen den einen Extremfall, die immobilisierten oder rotationsfreien Moleküle, dar.
5. Mit steigender Wasseraktivität werden die Polymerkettensegmente weiter auseinandergedrängt. Es treten auch Wasserstoffbindungen zwischen Wassermolekülen auf. Mit der Zunahme der sorbierten Wassermenge wird die Bindefestigkeit der einzelnen Wassermoleküle kleiner. Man nähert sich dem andern Extremfall der rotierenden, beweglichen Moleküle [7].
6. Mit steigender Wasseraktivität der umgebenden Atmosphäre und zunehmender Menge des sorbierten Wassers werden laufend Haftpunkte zwischen den Polymerketten gelöst und damit die Längen der solvatisierten Kettensegmente vergrössert.
7. Je nach dem Haftpunktenergiespektrum werden gegen höhere Wasseraktivitäten alle Polymerketten durch Solvation voneinander gelöst, wobei das gequollene System in eine kolloide Lösung übergeht, oder es existieren sehr feste Haftpunkte in genügender Anzahl. In diesem Fall ist die Quellung auch bei der Wasser-

* Eingegangen am 1. Dezember 1975

** Prof. R. Signer, Bellevuestrasse 20, CH-3073 Gümliigen

aktivität 1 begrenzt, und der Gelzustand bleibt erhalten. Der maximale Quellungsgrad ist um so geringer, je grösser die Zahl der nicht löslichen Haftpunkte in der Volumeinheit ist.

8. Im Wasseraktivitätsgebiet über 0,8 tritt zu den bisher besprochenen Wasserbindungsarten (rotationsfreie Wassermoleküle nach Punkt 4 und bewegliche Wassermoleküle nach Punkt 5 noch das Wasser in mikroskopischen Hohlräumen, etwa zwischen den Partikeln feiner Pulver oder in Zellsystemen mit Poren (Holz, natürliche Fasern, usw.) [8]. Seine Menge ist nicht mehr von der Konstitution der Kettenmoleküle und ihrer submikroskopischen Lagerung abhängig, sondern vom Verteilungszustand oder von biologischen Strukturen. Dieses in Hohlräumen bei hohen Wasseraktivitäten kondensierte Wasser wird in der vorliegenden Theorie nicht berücksichtigt.

Die mathematische Formulierung der Wasserdampfsorption [9]

Die starke Bindung der Wassermoleküle bei niederen Wasseraktivitäten wird in Anlehnung an Hill [10] und Sips [11] als lokalisierte, monomolekulare Adsorption an einer heterogenen Oberfläche behandelt. Zu ihrer Beschreibung werden drei dimensionslose Parameter j_a , c und B_0 verwendet. Der erste ist die Verteilungsfunktion der drei internen Freiheitsgrade und der drei Vibrationsfreiheitsgrade des Schwerpunktes des sorbierten Wassermoleküls. c ist eine Konstante in der Funktion, welche die Verteilung der Bindungsenergien der fest gebundenen Wassermoleküle beschreibt und somit ein Mass für die Heterogenität der Oberfläche darstellt. B_0 ist die Anzahl bindungsfähiger Stellen an der genannten heterogenen Oberfläche und somit ein Mass für die Menge des fest gebundenen Wassers bei der Sättigung.

Für die bei hohen Wasseraktivitäten vorwiegende lockere Bindung des Wassers wird auf Vorstellungen zurückgegriffen, wie sie J.P. Flory [12] und W. Kuhn [13] bei der Behandlung von Lösungen polymerer Stoffe entwickelten. Es werden vier Parameter χ , M_S , M_L und q_m verwendet. Der erste ist der von Flory [14] eingeführte Wechselwirkungsparameter zwischen gelöstem Polymeren und Lösungsmittel. M_L ist die Anzahl der im Laufe der Quellung löslichen, M_S die Anzahl der auch am Ende der Quellung unlöslichen Haftpunkte. q_m ist die Differenz des Potentials der gebundenen und gelösten Haftpunkte.

Die Gleichung der Sorptionsisotherme lautet:

$$\ln a_s = \frac{\theta_1 + 1}{\theta + 1} \left(1 + \chi \frac{1}{\theta + 1} \right) + \ln \left(\frac{\theta - \theta_1}{\theta + 1} \right) + \left[\left(\frac{1}{\theta + 1} \right)^{1/3} - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\theta + 1} \right] \cdot \frac{\nu}{z \nu \beta}, \quad (1)$$

wobei die folgenden beiden Gleichungen als Nebenbedingungen erfüllt sein müssen:

$$- \left(\chi \frac{1}{\theta + 1} + 1 \right) + \ln \left[\frac{\theta_1^{1/c}}{B^{1/c} - \theta_1^{1/c}} \cdot \frac{1}{j_a(T)} \right] = \ln \frac{\theta - \theta_1}{\theta + 1}, \quad (2)$$

$$\nu = 2 M_S + 2 M_L \left[1 + \frac{1}{\theta + 1} \exp \left\{ - \frac{q_N}{kT} + 3(\theta + 1)^{2/3} - 3 \right\} \right]^{-1} \quad (3)$$

Die in den Gleichungen weiter vorkommenden Grössen sind:

ν = Anzahl der Polymerketten

z = Anzahl der eine Polymerkette aufbauenden Segmente

β = Volumverhältnis der Polymersegmente zu den Sorbatmolekülen

θ = Volumverhältnis des am Sorptionsvorgang beteiligten gesamten Wassers zum Polymeren

θ_1 = Volumverhältnis des fest gebundenen Wassers zum Polymeren

a_s = Wasseraktivität

Die Wasserdampfsorption eines Caseins

Von einem bestimmten Casein [15] wurde eine Sorptionsisotherme bei 25°C im Wasseraktivitätsbereich 0,0002 bis 0,9258 mit verschiedenen Methoden durch viele Messpunkte festgelegt [16]. Im tiefen Wasseraktivitätsbereich wurde die Quarzfederwaagenmethode [17] verwendet, im mittleren und hohen je eine Exsikkatormethode. Die Messergebnisse sind in der folgenden Tabelle als Wassergehalte in Prozenten des Caseintrockengewichtes enthalten.

Tabelle: Wassergehalt des Caseins bei steigender Wasseraktivität

Methode	Wasseraktivität	Wassergehalt
Quarzfederwaage	0,00022	0,214
	0,00043	0,250
	0,00089	0,303
	0,00173	0,392
	0,00362	0,553
	0,00656	0,758
	0,0128	1,130
	0,0256	1,710
	0,0507	2,608
	0,0776	3,289
Exsikkator-Methode I	0,0520	2,61
	0,0776	3,29
	0,1173	4,14
	0,1495	4,79
	0,1988	5,63
	0,2646	6,76
	0,2978	7,26
	0,3467	8,00
	0,4055	8,92
	0,4543	9,67
	0,4981	10,34
	0,5560	11,40
	0,5990	11,89
	0,6503	13,00
	0,7047	14,30
	0,7482	15,52
Exsikkator-Methode II	0,7733	16,19
	0,7987	17,04
	0,8242	17,67
	0,8495	18,63
	0,7975	16,94
	0,8237	17,80
	0,8495	18,69
	0,8704	19,80
	0,8998	21,29
	0,9285	23,71

In Abb. 1 sind die Messpunkte der Tabelle mit θ (ml Wasser pro ml trockenes Casein) als Mass für die Wasseraufnahme eingetragen. (Über die ausgezogene Kurve vergleiche den folgenden Abschnitt.)

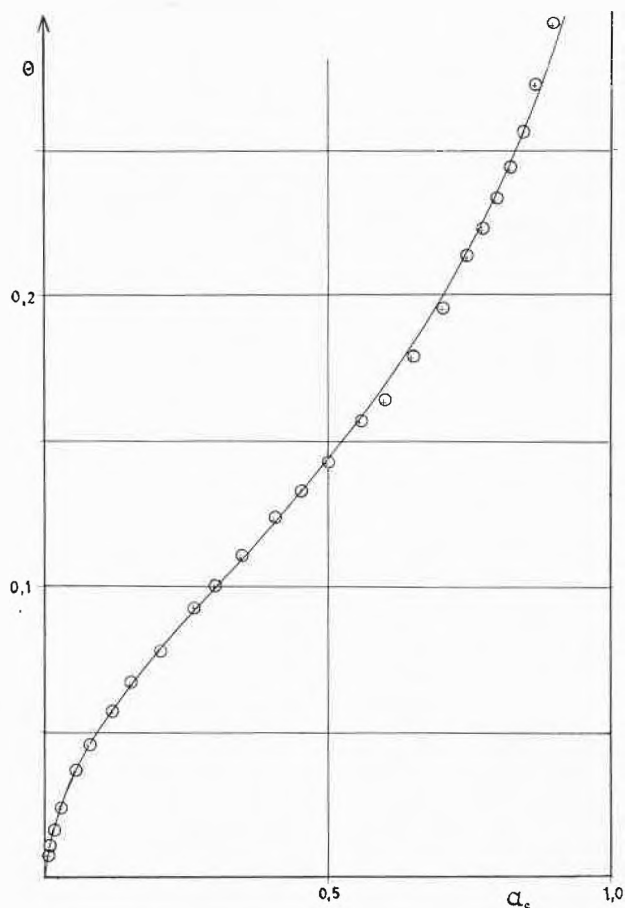


Abb. 1: Kreise: Wassergehalt θ bei steigender Wasseraktivität. Ausgezogene Kurve: nach der hier entwickelten Theorie berechneter Wassergehalt

Die mathematische Auswertung der Caseinsorptionsisotherme

Aus der genau ermittelten Isotherme kann, wie im folgenden nur ganz kurz angedeutet wird, mit Hilfe der obigen Gleichung und ihrer zwei Nebenbedingungen, der Satz der sieben Parameter bestimmt werden [18]. Zunächst lassen sich aus den Messpunkten im Aktivitätsbereich unter 0,1 mit Hilfe von Näherungsformeln Startwerte von c_0 , B_0 und $j_{a,0}$ bestimmen. Mit diesen Werten und der ganzen Reihe der Messpunkte ergeben sich Schätzwerte von M_S , M_L und q_m . Mit einer nichtlinearen Anpassung nach Gauss werden die sieben Parameter χ , B , c , j_a , $2M_S/z\nu\beta$, $2M_L/z\nu\beta$ und q_m mittels eines Algorithmus von Marquardt [19] durch 12 Iterationsschritte mit dem IBM Computer 360 in 12 Minuten Rechenzeit ermittelt. Die mit den Parametern nach den obigen Gleichungen berechnete Sorptionsisotherme zeigt die ausgezogene Kurve der Abb. 1. Angesichts der kompli-

zierten Vorgänge der Sorption kann die Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment als befriedigend bezeichnet werden.

Die Abb. 2 zeigt, wie sich die bei jeder Wasseraktivität sorbierte Menge in fest und locker gebundenes Wasser aufteilt.

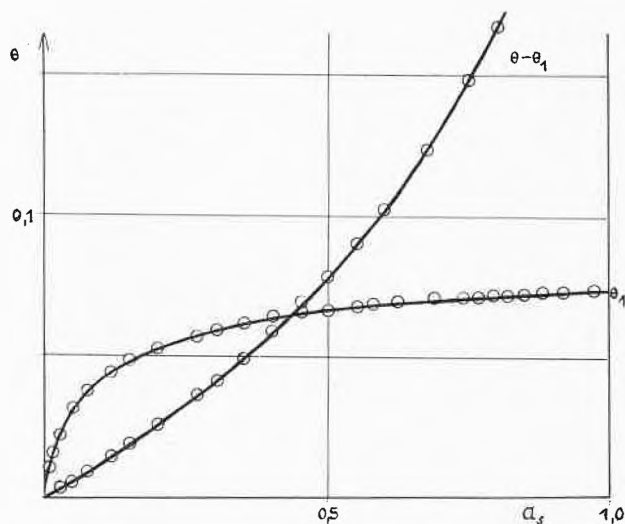


Abb. 2: Die Anteile des fest und locker gebundenen Wassers in Abhängigkeit der Wasseraktivität. θ_1 fest gebundenes und $\theta - \theta_1$ locker gebundenes Wasser

Aus den Parametern ergibt sich weiter, dass sich auf 1000 Segmente der Polymerkette etwa 110 lösliche und 7 bis 8 unlösliche Haftstellen finden und die Potentialdifferenz bei der Haftstellenauflösung etwa 1400 cal pro Mol ausmacht. Die mittlere Bindungsenergie der fest gebundenen Wassermoleküle am Sorbens ist 4500 cal/Mol und der Wechselwirkungsparameter χ zwischen Polymer und Lösungsmittel ist 1,3. Diese Größen stehen mit den an andern Proteinen mit verschiedenen Methoden gemessenen in guter Übereinstimmung. Auch daraus darf geschlossen werden, dass der beschriebene Weg zur Aufstellung einer Sorptionsgleichung sinnvoll ist.

Anmerkungen und Literatur

- 1 Eine Übersicht über diese Stoffe findet sich bei S. Gál: Die Wasserdampfsorptionsisothermen fester Sorbentien, *Chimia* 22 (1968) 409.
- 2 The Adsorption of Gases and Vapors, Princeton University Press (1943). Vgl. auch S. Gál: *Chimia* 22 (1968) Abb. 1, S. 409, und Abb. 1 dieser Arbeit.
- 3 S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller: *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- 4 H. B. Bull: *J. Amer. Chem. Soc.* 66 (1944) 1499.
- 5 Die Stoffe können in dieser Hinsicht ausserordentlich mannigfaltig gebaut sein, je nach den Volumanteilen der geordneten und ungeordneten Bezirke, ihrer mittleren Grösse, und Grössenverteilung, dem Grad der Ordnung bzw. Unordnung im einzelnen Bezirk, usw. Gewisse Aufschlüsse hierüber vermitteln die Röntgenstrahlstreuung unter kleinen und grösseren Winkeln, andere optische Methoden, Dichtemessungen, usw.

- 6 Eine starke Stütze dieser Auffassung von Hohlräumen verschiedener Grösse ergeben die Messungen der Volumänderungen quellender Stoffe. Vgl. z. B. *J. R. Katz*: Kolloidchem. Beihefte 9 (1917) 1; *E. Filty* und *O. Mass*: Can. J. Res. 7 (1932) 162; *P. H. Hermans*: Physics and Chemistry of Cellulose Fibers, Elseviers Publ. Co., New York/Amsterdam 1949. Auch die Messungen der Sorptionswärmen bei verschiedenen kleinen sorbierten Wassermengen zeigen das breite Spektrum der Bindungsenergien. Vgl. z. B. *M. Dole* und *A. D. McLaren*: J. Amer. Chem. Soc. 69 (1947) 651.
- 7 Die unter den Punkten 4 und 5 besprochenen verschiedenen Bindungstypen lassen sich in den NMR-Spektren erkennen. Vgl. z. B. die Untersuchungen an Textilfasern von *T. M. Shaw* et al.: J. Textile Inst. 51 (1960) 562, und die Arbeit von *A. Odijama* et al.: J. Chem. Physics 31 (1959) 276. Zur gleichen Auffassung führen Untersuchungen der dielektrischen Eigenschaften. Messungen an Wollfasern durch *J. J. Windle*: J. Polymer. Sci. 21 (1956) 103; Messungen an Stärke durch *A. Guilbot* et al.: Stärke 11 (1960) 327; Messungen an Holz durch *W. Trapp* et al.: Holzforschung 10 (1956) 144; Messungen an Proteinen durch *D. Rosen*: Trans. Faraday Soc. 59 (1963) 2178.
- 8 Vgl. z. B. *J. B. Speakman*: Trans. Faraday Soc. 40 (1944) 6.
- 9 Die Ableitung der Sorptionsformel mit dem Gedankengut der statistischen Thermodynamik wird hier nur kurz angedeutet. Einzelheiten finden sich in der Dissertation von *I. Tomka*: Untersuchungen über die Wasserdampfsorption quellbarer Stoffe, Bern 1973.
- 10 *T. L. Hill*: J. Chem. Physics 17 (1949) 762.
- 11 *R. J. Sips*: J. Chem. Physics 18 (1950) 1024.
- 12 *J. P. Flory*: J. Chem. Physics 10 (1942) 51.
- 13 *W. Kuhn*: Helv. Chim. Acta 30 (1947) 1705.
- 14 *J. P. Flory*: Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, 1953, S. 508.
- 15 Casein nach Hammarsten der Firma Merck. Über die Behandlung vor der Sorptionsmessung vgl. Diss. *I. Tomka*.
- 16 Die Zahl der Messpunkte wurde auf etwa das Vierfache der Zahl der Parameter in der Formel festgelegt. Einzelheiten der Sorptionsmessungen finden sich in der Diss. *I. Tomka*.
- 17 *S. Gál*, *H. Arm* und *R. Signer*: Helv. Chim. Acta 45 (1962) 748.
- 18 Einzelheiten sind in der Diss. *I. Tomka* einzusehen (Abschnitt V: Nichtlineare Anpassung der Messresultate an die Sorptionsisotherme).
- 19 *D. W. Marquardt*: J. Soc. Indust. Appl. Mathem. 11 (1962) 431.