Modellering af pK_{app} 's variation for kerneskalpartikler med en skal bestående af polyacrylsyre

Specialeprojekt

Kristina Friis Nielsen



Juni 2009 Institut for Kemi, Miljø og Bioteknologi Aalborg Universitet, Danmark

De ingeniør-, natur- og sundhedsvidenskabelige fakulteter Aalborg Universitet

Institut for Kemi, Miljø og Bioteknologi

Modellering af pK_{app} 's variation for kerneskalpartikler med en skal bestående af polyacrylsyre

Projektperiode: 9.-10. semester,

1. septemper 2008 - 4. juni 2009

Deltager:

Kristina Friis Nielsen

Vejleder:

Kristian Keiding Morten Lykkegaard Christensen

Oplag: 4

Sideantal: 120

Bilagsantal: 4 + cd-rom

Synopsis:

Med udgangspunkt i Donnan ligevægten blev der forsøgt opstillet en model til beskrivelse af pK_{app} 's variation med pH til modellering af modelstoffer. Der blev opstillet fire forskellige modelversioner til at beskrivelse variationen af pK_{app} .

Modellerne blev udarbejdet på baggrund af kerneskalpartikler med en polystyrenkerne og en polyacrylsyreskal af varierende tykkelse. Der blev brugt fem forskellige suspensioner indeholdende kerneskalpartikler med mellem 0 og 45,3 masse-% acrylsyre, den ene brugt til kalibrering af modellen, de andre til validering. Modelstofferne blev karakteriseret ved hjælp af tørstofbestemmelse af suspensionen, størrelsesmåling ved hjælp af dynamisk lysspredning og potentiometrisk titrering. Ud fra den potentiometrisk titrering udregnedes eksperimentelle værdier af pK_{app} til sammenligning med modellen.

Modelversionerne der bygger på en varierende ladningsdensitet i skallen, kan beskrive tendenserne for hvordan pH påvirker pK_{app} for kerneskalpartikler.

Faculties of Engineering, Science and Medicine Aalborg University

Department of Biotechnology, Chemistry and Environmental Engineering

Modeling of the pK_{app} variation of core-shell particles with a shell consisting of poly(acrylic acid)

Project period: 9th-10th semester, September 1st 2008 -June 4th juni 2009

Participant: Kristina Friis Nielsen

Supervisors: Kristian Keiding Morten Lykkegaard Christensen

Number of Printings: 4

Number of Pages: 120

Number of Appendix: 4 + CD-ROM

Abstract:

Based on the Donnan equilibrium it was researched to make a model to describe variation of pK_{app} with pH for modeling of model materials. Four different versions of the model to describe the variation of pK_{app} was set up. The models were developed on the basis of core-shell particles with a polystyren core and a poly(acrylic acid) shell of varying thickness. There were used five different suspensions containing core-shell particles with between 0 and 45.3 mass % acrylic acid, the first used to calibrate the model, the others for validation. The model materials were characterized by

The model materials were characterized by determination of dry matter, size measurements using dynamic light scattering and potentiometric titration. From the potentiometric titration experimental values of pK_{app} was calculated to comparison with the model.

The model versions based on a varying charge density in the shell, can describe the trends of how pH affects pK_{app} for the core-shell particles.

Forord

Denne specialerapport omhandlende modellering af pK_{app} 's variation for kerneskalpartikler med en skal bestående af polyacrylsyre, er udfærdiget på sektion for Kemi på Aalborg Universitet. Rapporten er skrevet på dansk, dog er udtrykkene solid-liquid og bulk skrevet på engelsk, da der ikke kunne findes en elegant dansk oversættelse heraf.

Litteraturhenvisninger er angivet i firkantede parenteser, eksempelvis [Das et al., 2002], og kan findes i litteraturlisten. Figurer, tabeller og ligninger er nummeret fortløbende i hvert kapitel. En liste med nomenklatur forefindes bagerst i rapporten.

Den medfølgende cd-rom indeholder rapporten, rådata og behandlede data.

Forfatteren vil gerne takke følgende personer:

Jonas Laursen for fremstilling af modelstofsuspensionerne.

Maria Sigsgaard for hjælp med figurer.

Kristina Friis Nielsen

Indhold

1	Ind	ledning	11
	1.1	Problemformulering	13
	1.2	Rapportens opbygning	13
2	Eks	perimentel tilgang	15
	2.1	Udvikling af titreringsmetode	18
3	Met	toder	21
	3.1	Eksperimentel metode	21
	3.2	Beregningsmetode	23
	3.3	Modeludvikling	31
4	Eksperimentelle resultater 5		
	4.1	Validering af titreringsmetode	56
	4.2	Karaktisering af modelstofferne	59
	4.3	Eksperimentelle værdier af pK_{app}	74
	4.4	Diskussion af de eksperimentelle resultater	77
5	Modellerede resultater 83		
	5.1	Sammenligning med eksperimentelle værdier	85
	5.2	Præsentation af modellernes beskrivelse af systemet	90
	5.3	Diskussion af de modellerede resultater	99
6	Modelvalidering 106		
	6.1	Validering mod eksperimentelle værdier	106
	6.2	Diskussion af modelvalidering	110
7	San	nmenfattende diskussion	112
8	Kor	nklusion	114
9	Nor	nenklatur	115

Li	tteratur	118	
B	Bilag		
A	Udledning af modelversion med 1 zone i skallen	123	
в	Udledning af modelversion med 2 zoner i skallen	126	
С	Udledning af modelversion med 3 zoner i skallen	130	
D	Udledning af modelversion med 1 zone i skallen og ionkondensation	133	

1. Indledning

Enhedsoperationer til solid-liquid separation, som filtrering, benyttes i mange industrier f.eks. til afvanding af papirpulp, slam og mineraler [Christensen et al., 2006, Christensen og Keiding, 2005]. Viden omkring enhedsoperationerne, såsom filtrering, er vigtig for industrien for at kunne optimere processerne. En måde at opnå større forståelse hertil er ved at opstille en matematisk model på baggrund af forsøg med modelstoffer. Som modelstof til filtrering af organiske materialer, som slam, kan kerneskalpartikler med af en kerne af polystyren og en ladet, kompressibel skal af polyacrylsyre anvendes [Christensen et al., 2006, Hinge, 2006], se figur 1.1. Her har den kompressibel skals evne



Figur 1.1: Til venstre ses et billede af modelstoffet benyttet til filtrering [Hinge, 2006]. Billedet er lavet med transmission elektron mikroskopi. På billedet ses en mørk kerne og en lysere skal. Til højre ses en skitse af modelstoffet. Det ses at skallen består af polymer, der er bundet til kernen. Det er disse polymerkæder, der gør skallen kompressibel.

til at kvælde vand været med til at give en empirisk forståelse for filtrering af organiske materialer. For at opnå bedre optimering af filtrering er det nødvendigt med en dybere forståelse for modelstoffets filtrerings egenskaber. Dette kan ske ved at modellere modelstoffets opførsel når f.eks. pH ændres.

Modelstof med en kerne af polystyren og en skal af polyacrylsyre hører til typen af kerneskalpartikler hvor skallen udgøres af lineære polyelektrolytter, der er fastgjort til kernen. Denne type kerneskalpartikler er studeret af flere [Das et al., 2002, Dingenouts et al., 2004, Guo og Ballauff, 2000, Guo og Ballauff, 2001, Hariharan et al., 1998, Hinge, 2006, Jusufi et al., 2004, Mei og Ballauff, 2005]. Sådanne partiklers opførsel med hensyn til vandkvældning er vanskelig at beskrive da den blandt andet vil afhænge af suspensionens ionstyrke og kan afhænge af suspensionens pH.

Forsøg har vist at næsten alle modioner er fanget i den ladede polyelektrolyt-

skal [Das et al., 2002]. Denne tilbageholdelse af modioner, som kompensation af polyelektrolytternes elektriske ladning, giver de væsentlige egenskaber for skallen [Ballauff og Borisov, 2006]. Modionerne betyder, at der i skallen findes en indre ionstyrke, der bestemmes af modionernes koncentration, og som altid vil være høj uanset om skallen er i kontakt med en saltfri opløsning [Ballauff og Borisov, 2006]. Yderligere vil der i tilfælde af at skallen består af en polymer, der er en syre eller en base, være en indre pH i skallen forskellig fra den i bulk [Ballauff og Borisov, 2006].

Størrelsen af skallen og derved udstrækningen af polyelektrolytterne afgøres af en balance imellem det osmotiske tryk fra modionerne fanget i skallen og elasticiteten af polymerkæderne [Ballauff og Borisov, 2006, Guo og Ballauff, 2001, Pincus, 1991]. Systemets ionstyrke er også med til at styre størrelsen af skallen, hvilket kan forklares ud fra to grænsetilfælde. Hvis der ikke er tilsat salt til systemet vil de elektrostatiske interaktioner i skallen primært styre, hvilket ses ved at det osmotiske tryk fra modionerne vil være skyld i en stor udstrækning af polymererne [Das et al., 2002, Ballauff og Borisov, 2006]. Er der derimod tilsat store mængder salt vil der være stor afskærmning af de elektrostatiske interaktioner i skallen, sådan at den overordnede struktur af skallen svarer til uladede polymerers [Ballauff og Borisov, 2006, Guo og Ballauff, 2001].

Polyelektrolytskallen kan enten bestå af polyelektrolytter med svage eller stærke syregrupper. Har polyelektrolytterne stærke syregrupper er polymeren altid ladet uafhængig af suspensionens pH og ionstyrke. Her vil størrelsen af skallen afhænge af suspensionens ionstyrke, men ikke af pH [Guo og Ballauff, 2001]. Er skallen derimod af polyelektrolytter med svage syregrupper, afhænger dissociationsgraden af suspensionens ionstyrke og pH, samt hvor tæt polyelektrolytterne sidder på hinanden [Ballauff og Borisov, 2006, Guo og Ballauff, 2001]. Det gør at skalstørrelsen, modsat tilfældet med stærke syregrupper, ikke bare vil afhænge af suspensionens ionstyrke, men også af pH [Guo og Ballauff, 2001]. Ved lav pH er polyelektrolytterne nærmest uladede, hvilket gør at interaktioner mellem de forskellig polymerkæder kun giver en lille udstrækning af de enkelte polymerkæder. Når polyelektrolytterne ved højere pH bliver mere og mere ladet, vil det osmotiske tryk fra modionerne stige, og resultere i at skallen vokser.

Et stort og varierende elektrostatisk potentiale på polymer overfladen er skyld i at ligevægt i forbindelse med polyelektrolytter påvirkes af "polyelektrolyt effekten" [Miyajima, 2001]. Denne effekt gør at polyelektrolyttens dissociationskonstant varierer med pH, og derfor tilknyttes polyelektrolytter to pK_a -værdier. Den tilsyneladende pK_a (pK_{app}) reflekterer den overordnede syredissociations ligevægt, og påvirkes af både dissociationsgraden og saltkoncentrationen [Miyajima, 2001]. Derved varierer pK_{app} med pH. Derudover defineres en hypotetisk indre pK_a (pK_0) som pK_a -værdien i elektrolytfasen [Miyajima, 2001]. Denne påvirkes ikke af størrelsen af den elektrostatiske effekt, og derved påvirkes den heller ikke af dissociationsgraden og saltkoncentrationen [Miyajima, 2001]. Der er opstillet flere modeller til beskrivelse af den nævnte type modelstofs opførsel [Dingenouts et al., 2004, Guo og Ballauff, 2000, Guo og Ballauff, 2001, Hariharan et al., 1998, Jusufi et al., 2004, Pincus, 1991], hvoraf kun få beskriver tilfældet hvor skallen er opbygget af polyelektrolytter med svage syregrupper. De fleste af disse beskriver kun tilfældet hvor polyelektrolytterne er fuldt dissocieret [Dingenouts et al., 2004, Guo og Ballauff, 2000, Guo og Ballauff, 2001], mens blot en enkelt model beskriver opførselen når pH ændres [Zhulina et al., 2006]. Den sidste model er dog kun teoretisk, og er ikke valideret, endvidere bygger modellen i modstrid med virkeligheden på en antagelse af polyelektrolyttens dissociationskonstant ikke varierer med pH.

1.1 Problemformulering

Kerneskalpartikler med en vandkvældende skal af polyelektrolytter kan bruges som modelstof til filtrering. Denne kvældning er delvis styret af det osmotiske tryk fra modionerne i skallen, og derved også af dissociationsgraden af polyelektrolytterne. Er skallen af polyelektrolytter med svage syregrupper, afhænger dissociationsgraden, og derved også kvældningen, af pH-værdien. Den tilsyneladende dissociationskonstant vil variere med dissociationsgraden, og derved pH-værdien, men denne opførsel af partiklerne er ikke beskrevet i hele pH-intervallet. Det vil sige at der mangler en beskrivelse af denne type kerneskalpartiklers dissociationskonstants opførsel ved varierende pH. Dette leder op til følgende problemformulering:

Kan en fysisk kemisk model beskrive de pH-effekter på pK_{app} , der observeres i forbindelse med kerneskalpartikler med en skal bestående af polyelektrolytter med svage syregrupper?

Følgende hypoteser ønskes endvidere undersøgt:

- Det er muligt at modellere variationen af pK_{app} for polyelektrolytterne i skallen.
- Længden af polymerkæderne i skallen har betydning for kvældningen af vand.
- Partiklernes totale ladning har betydning for pK_{app} 's variation.

I det følgende tages der udgangspunkt i en række modelstoffer bestående af kerneskalpartikler med en polystyrenkerne og en polyacrylsyreskal af varierende tykkelse. Modelstofferne studeres i en saltopløsning af NaClO₄.

Modelstofferne vil blive karakteriseret ved hjælp af tørstofbestemmelse af suspensionerne,

dynamisk lysspredning (DLS) og potentiometrisk titrering. Herefter vil der på baggrund af kendt teori blive opstillet en model til beskrivelse af modelstoffernes pK_{app} som funktion af pH i bulk. Den opstillede model vil blive sammenlignet med eksperimentelle værdier. Der vil kun blive arbejdet med én saltkoncentration af NaClO₄ og kun ved stuetemperatur.

1.2 Rapportens opbygning

Rapporten er opbygget sådan at der først kommer et afsnit, der beskriver den eksperimentelle tilgang til projektet. Herefter følger et metodeafsnit. Her beskrives den eksperimentelle metode, beregningsmetoden og metoden benyttet til modeludviklingen. Derefter kommer tre selvstændige resultatafsnit, hver med en afrundende diskussion. De tre resultatafsnit omhandler henholdsvis eksperimentelle resultater, modellerede resultater og modelvalideringen. Ved de eksperimentelle resultater menes resultaterne fra udviklingen af titreringsmetode, karakterisering af partiklerne og bestemmelsen af eksperimentelle pK_{app} -værdier. Efter de tre selvstændige resultatafsnit kommer der en sammenfattende diskussion, der binder de tre afsnit sammen. Til sidst er konklusionen i sit eget afsnit.

2. Eksperimentel tilgang

Der anvendes fem forskellige suspensioner indeholdende kerneskalpartiklerne; én med partikler uden polyacrylsyreskal, samt fire med partikler med polyacrylsyreskal af varierende tykkelse. Kerneskalpartiklerne er fremstillet tidligere ved en fri radikal surfactantfri emulsionspolymerisation med udgangspunktet i metoden beskrevet i [Hinge, 2006]. Alle synteserne er foregået med samme styren mængde og kun acrylsyremængden er varieret. Acrylsyremængden under synteserne var henholdsvis 0; 7,6; 14,2; 24,9 og 45,3 masse-%. Massen af initiatorer er negligeret.

Modelstofsuspensionerne navngives med angivelse af masseforholdet af acrylsyre under syntesen. Eksempelvis for suspensionen, der indeholder 24,9 masse-% acrylsyre under syntesen, vil suspensionen navngives: poly(styren-*co*-24,9%-acrylsyre) og vil blive forkortet PSAA-24,9.

Systemet, der arbejdes med, kan ses i figur 2.1. Systemet består af kerneskalpartiklerne, som er i kontakt med bulk. Det antages at alle partiklerne er helt runde og ens, sådan at de kan modelleres med udgangspunkt i en partikel.

Partiklerne har en sfærisk kerne af polystyren. Filtreringsforsøg har tidligere vist at der ved filtrering af ikke koaguleret styrenpartikler opnås inkompressible filterkager [Massuda et al., 1988], hvilket betyder at styrenpartikler er inkompressible. Derfor vil volumen af polystyrenkernen ikke ændres ved ændring af pH og ionstyrke, men i stedet være konstant, hvorved kernevolumen ikke er medtaget i modelleringen.

En sfærisk polyacrylsyreskal omgiver kernen og vil udgøre en fase, hvori de kemiske og



Figur 2.1: Skematisk fremstilling af systemet der arbejdes med. Den grå del af partiklen symboliser kernen. Hertil er polyacrylsyrekæderne bundet. Det ses at acrylsyregrupperne ikke kan diffundere frit, mens de øvrige ioner og solventen kan.

fysiske forhold er forskellig fra bulk. Denne fase opstår, da polyacrylsyren ikke kan fordele sig jævnt i systemet, da denne er fastholdt i partiklerne.

Systemet, der arbejdes med, består derved af to faser; skallen og bulk. Polyacrylsyre er kun tilstede i skallen, mens andre ionerne og solventen frit kan diffundere imellem faserne og vil derfor findes i begge.

Der udvikles en model til beskrivelse af pK_{app} 's variation afhængig af dissociationsgraden af polyacrylsyren i modelstofferne. For at kunne gøre dette vil der blive lavet en række forsøg hvor pH i bulk varieres, sådan at polyacrylsyren opnår forskellige dissociationsgrader. Derved ændres fordelingen af ioner og vandmolekyler imellem skallen og bulk. Figur 2.2 på næste side viser en skematisk skitse af, hvordan partiklerne ændres, når pH i bulk ændres.

Selve modeludviklingen vil blive foretaget på baggrund af modelstoffet med 24,9 masse-% acrylsyre. Det vil sige de udviklede fysisk kemiske modeller vil blive kaliberet på baggrund af dette stof. Resten af modelstofferne vil derefter blive brugt til validering af den fremkommende model. Derved ses det om modellen generelt kan beskrive systemet, eller om den bare er tilpasset et enkelt modelstof. Modelstoffet med 24,9 masse-% acrylsyre er valgt som udgangspunkt, både fordi denne acrylsyremængde forventes at vise en tydelig afhængighed af pH, men også på grund af den tilgængelige mængde af suspensionen.

For at kunne afprøve modellen er det nødvendig at have et kendskab til modelstoffet. Derfor karakteriseres modelstoffet ved hjælp af tørstofbestemmelse af suspension, størrelsesmåling ved hjælp af DLS og potentiometrisk titrering.

Tørstofbestemmelsen laves for at få kendskab til den koncentration af kerneskalpartikler, der arbejdes med.

DLS anvendes til måling af den hydrodynamiske diameter af partiklerne ved forskellige pH-værdier. Der måles ved en pH imellem 3 og 11 på suspensioner med tilsat salt. Disse målinger bruges til beskrivelse af partiklernes kvældning af vand. Endvidere laves der målinger ved pH 3 og 11 uden tilsat salt, kaldet referencemålinger. Disse laves til udregning af kernediameteren, polymerlængden og korrigering af volumenudvidelsen. DLS benyttes til måling af partiklens størrelse, da det er diameteren tilsvarende de længste polyelektrolytter, der ønskes. Tidligere forsøg har vist at denne størrelse opnås ved måling med DLS [Seelenmeyer et al., 2001].

Ved hjælp af den potentiometriske titrering kan polyacrylsyremængden og ladningsdensiteten i skallen udregnes. Fra den potentiometriske titrering vil dissociationsgraden også kunne udregnes, hvilket kan bruges til udregning af eksperimentelle pK_{app} -værdier. De eksperimentelle værdier af pK_{app} bruges til afprøvning af modellen ved at sammenligne dem med data fra modellen. De skal bruges til vurdering af modellernes nøjagtighed.



Har kvældet meget vand

Figur 2.2: Skitse af hvordan partiklerne ændres når pH i bulk ændres. Ved lav pH er acrylsyregrupperne protoneret og partiklerne har ikke kvældet vand. Når pH hæves ses det at acrylsyregrupperne bliver deprotoneret og partiklerne kvælder vand.

2.1 Udvikling af titreringsmetode

Da titreringsdataene skal bruges til afprøvning af modellen er det vigtig at pH-titreringerne er både nøjagtige og præcise, sådan at der opnås en god sammenhæng imellem pH i bulk og pK_{app} . Derfor er det først undersøgt om pH-titreringerne går tilstrækkelig langsom til at der opnås ligevægt imellem bulk og skal under titreringen.

Hvis titranten tilsættes for hurtigt, vil denne ikke kunne nå at trænge ind i skallen inden en ny tilsætning, og derved vil ligevægt ikke være opnået. Hvis det er tilfældet vil der ved brug af base som titrant måles en for høj pH-værdi. Derfor vil titreringskurven stige for hurtigt og målingerne vil ikke være korrekte, se figur 2.3. Med en ikke korrekt måling



Titrant volumen

Figur 2.3: Titreringskurven for en normal titrering vises med sort streg. Hvis titranten tilsættes for hurtigt vil der ikke være tid til indstilling af ligevægten inden en ny titrant tilsætning og den stiplede titreringskurve ses i stedet.

menes at tilsvarende måling ikke vil fremkomme ved titrering med forskellige titranter, og en sådan måling vil kunne ses ved at en titrering med base ikke vil være tilsvarende en efterfølgende titrering med syre.

Et andet problem, der kan være med titreringen, er eventuel tilstedeværelse af CO_2 i systemet. CO_2 vil gøre at der i systemet også er kulsyre (H₂CO₃) [Pankow, 1991], der vil forøge titrantforbruget, og gøre at der ikke opnås en korrekt sammenhæng imellem pH og dissociationsgraden.

Til undersøgelse af metoden er der derfor lavet titreringsforsøg på nedsyrede prøver for at tjekke om målingerne er korrekte. Prøverne er først titreret med base, for derefter at blive titreret med syre. Der er ændret på flere parametre for at optimere titreringen. Disse er titrant koncentrationen, prøvemængden, omrøringstiden inden titreringsstart, den maksimale doseringsmængde og den maksimale stabiliseringstid inden ny titrant tilsætning. Der er ændret på disse parametre både med henblik på korrekte målinger, men også på at titreringen ikke skal tage unødvendig lang tid. Der er desuden lavet forsøg med gennembobling af argon i stedet for nitrogen for at sikre, at CO_2 ikke er et problem. Dette er gjort da argon er tungere end atmosfærisk luft og derved vil blive liggende over suspensionen, hvorved den ikke er i kontakt med atmosfæren. Hvor stabil pH skal være inden ny titranttilsætning ændres der ikke på, denne er sat til den største mulige stabilitet i alle tilfælde.

Titrantkoncentrationen varieres, da koncentration har indflydelse på hvor stor en forskydningen af ligevægten, der er pr. tilsætning. En lavere koncentration vil give en hurtigere indstilling af ligevægten, men samtidig vil det også øge titreringstiden og titreringens følsomhed overfor tilstedeværelsen af CO_2 . Prøvemængde har også indflydelse på både hvor meget ligevægten forskydes og titreringstiden. Samtidig vil tilstedeværelsen af CO_2 ved en lille prøvemængde give en forholdsvis større fejl end ved en større mængde. Derfor er det interessant at variere prøvemængden. Der er ændret på omrøringstiden inden titreringsstart for at sikre at systemet er i ligevægt inden titreringsstart. Ændring af den maksimale doseringsmængde kan på samme måde som titrantkoncentrationen gøre at forskydningen af ligevægten bliver mindre pr. tilsætning, men dette vil samtidig øge titreringstiden. Den maksimale doseringsmængde vil derfor blive varieret. Den maksimale stabiliseringstid inden ny titranttilsætning er en vigtig parameter i forhold til om der er tid til indstilling af ligevægten. Hvis den er sat for lav, vil den i sig selv kunne være skyld til at der ikke opnås ligevægt. Men samtidig vil parameteren kunne stilles så høj at titreringstiden øges uden at forbedre titreringen.

For at tjekke om ændring af de enkelte parametre forbedrer metoden, er de fremkomne titreringskurver, bufferplot, samt Gran plot studeret. Yderligere er der lavet beregninger for at simulere titreringen, for derved at kunne forudsige om der er problemer ved metoden.

Titreringskurverne er sammenlignet med hinanden ved at afbilde pH som funktion af titrant mængde. Hvis titreringen med syre ikke er tilsvarende titreringen med base må det enten skyldens en for hurtig titrering eller et problem med CO_2 . Bufferplottene fra de to titreringer sammenlignes på samme måde som titreringskurverne.

Gran plot af titreringerne bruges blandt andet til at se efter CO_2 påvirkninger, da sådanne vil gøre at Gran funktionerne mister noget af deres linearitet. Samtidig tjekkes Gran plottene for ændring i den polyacrylsyremængde, der udregnes. Da Gran funktionen F1, der udtrykker molmængden af H₃O⁺ [Pankow, 1991], er fremkommet på baggrund af data fra titrering på den stærke syre og måles ved pH-værdier hvor skalstørrelsen er på sit minimum, forventes denne ikke at forskydes hvis titreringen går for hurtig. Derimod forventes skæringen for Gran funktionen F4, der udtrykker molmængden af OH⁻ [Pankow, 1991], at blive forskudt mod større titrant mængde ved en for hurtig titrering. Derved vil en tilsyneladende faldende polyacrylsyremængde tyde på titreringen har været for hurtig. Ved at ændre på de forskellige parametre, er titreringen forbedret indtil der opnås en titrering, der er tilstrækkelig sikker til brug ved afprøvning af modellen. Først herefter er titreringer lavet til karakteriseringen.

Den ovennævnte metodeoptimering foretages kun på det ene modelstof med 24,9 masse-% acrylsyre. Efter optimeringen vil der blive lavet en titrering på de andre modelstoffer for at validerer metoden. Dette er gjort ved først at titrerer en nedsyret prøvet med base til pH 9, for derefter at titrerer den samme prøve med syre til pH 3. Hvis titreringerne viser ens kurveforløb og bufferplot, er målingerne korrekte og ligevægten har derved haft tid til at indstille sig imellem titrant tilsætningerne.

3. Metoder

I dette kapitel gennemgås det benyttede metoder. Først beskrives de eksperimentelle metoder der er benyttet til karakteriseringsforsøgene. Derefter beskrives beregningsmetoderne benyttet til databehandlingen heraf. Til sidst beskrives metoden benyttet til modeludviklingen.

3.1 Eksperimentel metode

3.1.1 Materialer

De benyttede modelstofsuspensioner var tidligere fremstillet, og var dialyseret inden modtagelse. For at sikre at suspensionerne var tilstrækkelig oprenset blev konduktiviteten tjekket (CDM210 MeterLab[®], Radiometer Analytical, Franking; elektrode: CDC566T, Radiometer Analytical, Frankrig) inden brug.

Borax (Na₂B₄O₇·10 H₂O, pro analysis, Merck, Tyskland), natriumhydroxid (NaOH, Baker analyzed, 50 %, J.T. Baker, Holland), perchlorsyre (HClO₄, pro analysi, 60 %, Merck, Tyskland) og natriumperchlorat (NaClO₄·H₂O, Bie & Berntsen, Danmark) blev alle anvendt som modtaget.

Alle opløsninger blev lavet med demineraliseret vand. Natriumhydroxid- og perchlorsyreopløsninger blev indstillet inden brug, enten ved titrering på borax eller en allerede indstillet opløsning.

3.1.2 Tørstofbestemmelse

Der blev lavet trippelbestemmelse af tørstofindholdet på alle modelstofsuspensioner ud fra Dansk Standard 204.

En foliebakke blev tørret i en ovn (Model UE 200, Memmert, Tyskland) ved 105 °C i 1 time. Den afkøledes i en ekssikkator, hvorefter den blev vejet (AM100, Mettler, Schweiz). 3 mL modelstofsuspension blev afmålt og overført til foliebakken. Foliebakken vejedes, hvorefter den placeredes i ovnen ved 105 °C i minimum 20 timer. Herefter blev foliebakken afkølet i en ekssikkator og vejet igen.

3.1.3 Potentiometrisk titrering

Der blev minimum lavet trippelbestemmelse af titreringen på alle modelstofsuspensionerne.

Den potentiometriske titrering blev udført med autotitrator. Titrator: ABU901 Autoburette 10 ml, Radiometer, Danmark. pH-meter: TitraLabTM TIM900 titration Manager, Radiometer, Danmark. pH-elektrode: 6.0232.100, Metrohm, Schweiz. PC program: TimTalk 9 v. 1.3, LabSoft, Danmark.

pH-metret blev kaliberet imod standard bufferopløsninger på pH 4 og 10. 1 mL modelstofsuspension blev blandet med 19 mL 0,1 M NaClO₄. For at sikre fuld protonering blev $300 \ \mu$ L 106 mM HClO₄ tilsat.

Ved alle titreringerne blev der benyttet magnetomrøring og gennembobling med N_2 . Forsøgene blev udført ved stuetemperatur. Figur 3.1 viser titreringsopstillingen.

Inden titreringsstart blev der omrørt i 60 s, hvorefter titreringen begyndte. Der blev tilsat maksimal 10 μ L ca. 50 mM NaOH af gangen. Nyt titrant blev tilsat, når pH ikke ændredes mere end 0,1 pH/s eller maksimalt efter 180 sekunder. Der blev titreret til pH 11.

I forbindelse med alle titreringer blev der lavet et kontrolforsøg til undersøgelse af NaOH koncentrationen. Dette blev gjort ved at erstatte modelstofsuspensionen med 1 mL vand. Ellers samme procedure.



Figur 3.1: Illustration af opstillingen benyttet til titreringen.

3.1.4 Størrelsesmåling

Der blev målt på alle modelstofsuspensioner ved hver pH-enhed imellem pH 3 og 11, samt ved hver halve pH-enhed imellem pH 4,5 og 7,5. Desuden blev der lavet en referencemåling ved pH 3 og 11.

Der blev lavet dobbeltbestemmelse af størrelsen.

Størrelsesmålingerne blev udført ved brug af Zeta Master S og programmet PCS version 1.32a fra Malvern Instruments Ltd, Storbritannien. En måling bestod af tre undermålinger, der hver var gennemsnittet af ti størrelsesmålinger. Det målte signal reflekteredes i en 90 graders vinkel. Hvis målingen ikke overholdte kriterierne for monomodale partikler gentages den. Den hydrodynamiske diameter var udregnet ud fra volumen fordelingen.

25 μ L modelstofsuspension blev blandet med 95 mL 0,1 M NaClO₄ og 4,975 mL vand, sådan at det modtagne signal var på 50-200 kilocounts per sekund. Ved referencemålingerne blev der kun benyttet 5 μ L modelstofsuspension og 20 mL vand. Hvis der blev målt over 200 kilocounts per sekund blev suspensionen fortyndet med yderligere 5 mL NaClO₄/vand. pH i suspensionen blev målt (PHM200 MeterLab TM, Radiometer, Danmark, Elektrode: pH electrode BlueLine 11 pH, Schott Instruments, Tyskland). pH-meteret blev kaliberet imod standard bufferopløsninger på enten pH 4 og 7 ved måling op til pH 7, eller på pH 7 og 10 ved måling over pH 7.

4 ml suspension blev overført til en 4-sidet cuvette hvorpå der blev foretaget en måling. For måling ved de ønskede pH-værdier blev pH i suspensionen først indstillet med en ca. 100 mM HClO₄ til pH 3. Der blev igen udtaget 4 ml suspension til måling.

Herefter blev pH i suspensionen justeret op med en ca. 50 mM NaOH inden en ny måling. Den anvendte metode gav en sænkning i ionstyrke på i alt 3-4 % fra en start ionstyrke på 0,095 M. Ved referencemålingen blev ionstyrken maksimal 0,002 M.

Indstilling af pH i systemet var svær på grund af kontakt med atmosfærens CO_2 . Derfor blev kontakten med atmosfæren minimeret ved tildækning af beholdere.

3.2 Beregningsmetode

For at kunne udvikle en model, skal data fra karakteriseringsforsøgene behandles for at få de nødvendige parametre. Det beskrives i det følgende.

3.2.1 Data fra tørstofbestemmelserne

Tørstofindholdet i modelstofsuspensionerne udregnes ud fra tørstofmålingerne ved hjælp af ligning 3.1 [Dansk Standardiseringsråd, 1980].

$$dw = \frac{m_{\rm tør} - m_{\rm foliebakke}}{V_{\rm afmålt}} \cdot 10^3 \tag{3.1}$$

hvor dw er tørstofindholdet i modelstofsuspensionen i $\left[\frac{\text{g TS}}{\text{L}}\right]$, $m_{\text{tør}}$ er massen af den tørrede foliebakke med prøve i [g], $m_{\text{foliebakke}}$ er massen af den tørrede foliebakke uden prøve i [g] og $V_{\text{afmålt}}$ er volumen af afmålt modelstofsuspension i [mL].

3.2.2 Data fra titreringerne

Ud fra titreringsforsøgene kan mængden af polyacrylsyre i skallen findes. Dette gøres ved brug af Gran plot. Dissociationsgraden af polyacrylsyren som funktion af pH findes også ud fra titreringsdataene. Endvidere er det muligt at finde den masse-% acrylsyren i skallen udgør.

Acrylsyreindhold i skallen

Ækvivalentspunkter for henholdsvis $HClO_4$, brugt til nedsyring, og polyacrylsyren i skallen findes ved hjælp af to modificerede Gran funktioner. De modificerede Gran funktioner kan bruges når ionstyrken essentielt er konstant, og tager modsat almindelige Gran funktioner ikke hensyn til ionstyrken [Pankow, 1991].

Ligning 3.2 viser en modificeret F1 funktion [Pankow, 1991].

$$(V_0 + V_t) \, 10^{-\mathrm{pH}} \approx (V_{EP1} - V_t) \, C_t \gamma_{H_3O^+} \tag{3.2}$$

hvor V_0 er start volumen i [L], V_t er volumen af tilsat titrant i [L], V_{EP1} er volumen af titrant, der skal til for at nå ligevægtspunktet for den tilsatte HClO₄, i [L], C_t er koncentrationen af titranten i [M] og $\gamma_{H_3O^+}$ er aktivitetskoefficienten for H₃O⁺.

Hvis den venstre side af ligning 3.2 plottes som funktion af V_t fås der en lineær sammenhæng så længe $V_t \ll V_{EP1}$ med hældningen $-C_t \gamma_{H_3O^+}$ og skæringen ved $V_t = V_{EP1}$ [Pankow, 1991].

Start volumen er fundet med ligning 3.3.

$$V_0 = V_m + V_s + V_n (3.3)$$

hvor V_m er volumen af tilsat modelstofsuspension i [L], V_s er volumen af tilsat NaClO₄ i [L] og V_n er volumen af tilsat HClO₄ i [L].

En modificeret udgave af F4 med baggrund i [Pankow, 1991] ses i ligning 3.4.

$$(V_0 + V_t) K_w 10^{\text{pH}} \approx (V_t - V_{EP2}) C_t \gamma_{OH^-}$$
 (3.4)

hvor V_{EP2} er volumen af titrant, der skal til for at nå ligevægtspunktet for acrylsyregrupperne i skallen i [L], K_w er dissociationskonstanten for vand i [M²] og γ_{OH^-} er aktivitetskoefficienten for OH⁻.

Hvis den venstre side af ligning 3.4 plottes som funktion af V_t fås der en lineær sammenhæng når $V_t >> V_{EP2}$ med hældningen $C_t \gamma_{OH^-}$ og skæringen ved $V_t = V_{EP2}$ [Pankow, 1991].

 V_{EP1} og V_{EP2} kan altså findes ved at plotte de modificerede Gran funktioner mod titrant volumen og finde skæringen ud fra den lineære del af funktionerne. Da lineariteten ophører nær ækvivalentspunkterne, er det datapunkter et stykke fra ækvivalentspunkterne, der skal bruges til at frembringe de rette linier, se figur 3.2.



Figur 3.2: Afbildning af Gran funktionerne. De sorte linier er den lineære del at Gran funktionerne, der er forlænget ned til titrant volumen aksen. Denne skæring aflæses som henholdsvis V_{EP1} og V_{EP2} . De stiplede linier viser af Gran funktionerne ikke er lineære helt til skæringen.

Ud fra V_{EP1} og V_{EP2} er det muligt at beregne det tilgængelige acrylsyreindholdet pr. gram tørstof ud fra ligning 3.5.

$$\sigma = \frac{\left(V_{EP2} - V_{EP1}\right)C_t}{dwV_m} \tag{3.5}$$

hvor σ er det tilgængelige acrylsyreindhold i partiklerne $\left[\frac{\text{mol}}{\text{g TS}}\right]$.

Dissociationsgraden

Dissociationsgraden er defineret som den del af syren HA der er på formen A⁻, se ligning 3.6 [Harris, 2003].

$$\alpha = \frac{\left[\mathbf{A}^{-}\right]}{\left[\mathbf{A}^{-}\right] + \left[\mathbf{H}\mathbf{A}\right]} \tag{3.6}$$

hvor α er dissocieringsgraden, [A⁻] er koncentrationen af den konjugerede base i [M] og [HA] er koncentrationen af syren i [M].

 $[A^-] + [HA]$ er den totale koncentration af både protoneret og deprotoneret syre, og kan findes ud fra tørstofindholdet og det tilgængelige acrylsyreindhold i partiklerne, se ligning 3.7.

$$\left[\mathbf{A}^{-}\right] + \left[\mathbf{H}\mathbf{A}\right] = \frac{\sigma dw V_m}{V_0 + V_t} \tag{3.7}$$

Koncentrationen af den konjugerede base ved første ligevægtspunkt er lig $[H^+] - [OH^-]$, da kun dissociationen af syre og vands autoprotolyse spiller ind her. Når der tilsættes mere titrant vil det både bidrage til forskydning af vands autoprotolyse, samt deprotonering af syren. Derved opnås sammenhængen, der ses i ligning 3.8.

$$\left[A^{-}\right] = \frac{\left(V_{t} - V_{EP1}\right)C_{t}}{V_{0} + V_{t}} + \left[H_{3}O^{+}\right] - \left[OH^{-}\right]$$
(3.8)

Dissociationsgraden af polyacrylsyren til brug ved udregning af eksperimentelle pK_{app} -værdier kan derved udregnes ved hjælp af ligning 3.9 så længe titrant volumen er imellem V_{EP1} og V_{EP2} .

$$\alpha = \frac{\frac{(V_t - V_{EP1})C_t}{V_0 + V_t} + \frac{10^{-\text{pH}}}{\gamma_{H_3O^+}} - \frac{K_w 10^{\text{pH}}}{\gamma_{OH^-}}}{\frac{\sigma dw V_m}{V_0 + V_t}}$$
(3.9)

Aktivitetskoefficienterne brugt til denne udregning er beregnet med den udvidede Debye-Hückel ligning under antagelse af at ionstyrken er ens i hele systemet. Dette er gjort da det ikke er muligt at regne mere præcise aktivitetskoefficienter uden brug af modellen. Den udvidede Debye-Hückel ligning beskrives i afsnit 3.3.

Acrylsyremassen i skallen

Det er tidligere vist at den benyttede syntesemetode giver 1:1 inkorporering af monomererne med et 5 masse-%-point tab af tilgængelige acrylsyregrupper [Hinge, 2006]. Acrylsyregrupper, der sidder i skallen, vil kunne titreres og er derved tilgængelig, mens acrylsyregrupper i kernen ikke er tilgængelige, da de ikke kan titreres. Tabet af acrylsyregrupperne er tilskrevet inkorporeret af acrylsyre i partiklernes kerner på baggrund af tidligere forsøg [Hinge, 2006]. Altså vil de første 5 masse-%-point acrylsyre i partiklerne sidde i kernen, og kun acrylsyremængden over 5 masse-%-point vil sidde i skallen.

Den del de tilgængelige acrylsyregrupper udgør af partiklerne kan findes med ligning 3.10.

$$Masse\%_{AA,tit} = M_{AA}\sigma \cdot 100\% \tag{3.10}$$

hvor Masse $\mathcal{H}_{AA,tit}$ er den del de tilgængelige acrylsyregrupper udgør af partiklerne i [masse- \mathcal{H}] og M_{AA} er molekylevægten af acrylsyremonomeren i $\left[\frac{g}{mol}\right]$.

3.2.3 Data fra størrelsmålingerne

Størrelsesmålingerne giver et overblik over opbygningen af partiklerne. De bruges både til udregning af kernediameteren, volumenfraktionen af partikler i modelstofsuspensionen og undersøgelse af skalopbygningen.

Figur 3.3 viser en oversigt over en partikel ved forskellige forhold. På oversigten ses det hvilke længder de forskellige mål henviser til.



Figur 3.3: Skematisk oversigt over de størrelser på partiklerne de forskellige mål henviser til.

Kernediameteren

Kernediameteren i partiklerne kan findes ud fra en betragtning af volumen af kernen, se ligning 3.11

$$V_{kerne} = V_{partikel} - V_{skal} \tag{3.11}$$

27

hvor V_{kerne} er volumen af en partikels kerne i [L], $V_{partikel}$ er volumen af en partikel i [L] og V_{skal} er volumen af en partikels skal i [L].

Volumen af skallen kan udtrykkes på baggrund af volumenforholdet imellem kernen og skallen ved omskrivningen i ligning 3.12.

$$V_{kerne} = V_{partikel} - V_{partikel} \frac{V_{skal}}{V_{kerne} + V_{skal}}$$
$$= V_{partikel} - V_{partikel} \frac{1}{1 + V_R}$$
(3.12)

hvor $V_R = \frac{\text{Volumen af kernen}}{\text{Volumen af skallen}}$ er volumenforholdet imellem kernen og skallen. Dette udtryk kan reduceres til ligning 3.13.

$$V_{kerne} = \frac{V_{partikel} (1 + V_R) - V_{partikel}}{1 + V_R}$$
$$= \frac{V_{partikel} V_R}{1 + V_R}$$
(3.13)

Ved omregning af volumenerne til diametre opnås ligning 3.14.

$$\frac{\pi}{6} \left(D_{kerne} \cdot 10^{-8} \right)^3 = \frac{\frac{\pi}{6} \left(D_{ref} \cdot 10^{-8} \right)^3 V_R}{1 + V_R} \tag{3.14}$$

hvor D_{kerne} er diameteren af kernen i [nm] og D_{ref} er den hydrodynamiske diameter af de kollapsede partikler målt ved pH 3 uden tilsat salt i [nm].

Ved isolering af kernediameteren opnås ligning 3.15, som bruges til udregning af kernediameteren.

$$D_{kerne} = \sqrt[3]{\frac{V_R D_{ref}^3}{1 + V_R}}$$
(3.15)

 V_R kan udregnes fra masseforholdet imellem kernen og skallen. Under antagelsen af at kerne indeholder de første 5 masse-%-point acrylsyre og resten danner skallen vil V_R kunne findes med ligning 3.16.

$$V_{R} = \frac{\frac{dw \frac{\text{Masse}\%_{kerne}}{100}}{\rho_{kerne}}}{\frac{dw \frac{\text{Masse}\%_{skal}}{100}}{\rho_{skal}}}$$
$$= \frac{\left(1,05 - \frac{\text{Masse}\%_{AA}}{100}\right)\rho_{skal}}{\left(\frac{\text{Masse}\%_{AA}}{100} - 0,05\right)\rho_{kerne}}$$
(3.16)

hvor Masse $\%_{kerne}$ er massen af kernen i [masse-%], ρ_{kerne} er densiteten af kernen i $\left[\frac{g}{L}\right]$, Masse $\%_{skal}$ er massen af skallen i [masse-%], ρ_{skal} er densiteten af skallen i $\left[\frac{g}{L}\right]$ og Masse $\%_{AA}$ er den tilsatte acrylsyremængde i [masse-%]. Ved pH 3 og ingen salt tilsætning antages ρ_{skal} at være tilsvarende densiteten af polyacrylsyre (ρ_{PAA}). ρ_{kerne} udregnes fra densiteten af henholdsvis polyacrylsyre og polystyren og andelen af styren og acrylsyre i kernen jævnfør ligning 3.17.

$$\rho_{kerne} = \rho_{PS} \frac{\text{Masse} \%_{PS,kerne}}{100} + \rho_{PAA} \frac{\text{Masse} \%_{PAA,kerne}}{100} \\ = \rho_{PS} \frac{1 - \frac{\text{Masse} \%_{AA}}{100}}{1,05 - \frac{\text{Masse} \%_{AA}}{100}} + \rho_{PAA} \frac{0,05}{1,05 - \frac{\text{Masse} \%_{AA}}{100}}$$
(3.17)

hvor ρ_{PS} er densiteten af polystyren i $\left[\frac{g}{L}\right]$, Masse $\%_{S,kerne}$ er massen af styren i kernen i [masse-%], ρ_{PAA} er densiteten af polyacrylsyre i $\left[\frac{g}{L}\right]$ og Masse $\%_{AA,kerne}$ er massen af acrylsyre i kernen i [masse-%].

Densiteten af polystyren sættes til 1060 $\frac{g}{L}$ på baggrund af [Lide, 2009b, Stuart, 2002], mens densiteten af polyacrylsyre sættes til 1250 $\frac{g}{L}$ på baggrund af [Hiraoka et al., 1982].

Volumenfraktionen i modelstofsuspensionen

Det er nødvendigt at beregne volumenfraktionen af partikler i modelstofsuspensionen for at få kendskab til volumenforholdet imellem de to faser i systemet. Den hydrodynamiske volumenfraktion af partikler i modelstofsuspensionen kan udregnes med ligning 3.18 ud fra antallet af partikler pr. volumen og partiklernes volumen.

$$\varphi = \omega V_{partikel}$$

= $\omega \left(D_{ref} \cdot 10^{-8} \right)^3 \frac{\pi}{6}$ (3.18)

hvor φ er den hydrodynamiske volumenfraktion af partikler i modelstofsuspensionen i $\left[\frac{L \text{ partikler}}{L}\right]$ og ω er partikelkoncentrationen i modelstofsuspensionen i $\left[\frac{\text{partikler}}{L}\right]$.

Partikelkoncentrationen i modelstofsuspensionen kan udregnes ud fra tørstofindholdet og massen af en partikel. Massen af en partikel findes ud fra volumen og densiteten af de forskellige dele af partiklen. Ligning 3.19 viser denne udregning.

$$\omega = \frac{dw}{m_{partikel}}$$
$$= \frac{dw}{V_{skal}\rho_{PAA} + V_{kerne}\rho_{kerne}}$$
(3.19)

hvor $m_{partikel}$ er massen af en partikel i [g].

Da volumen af en skal og en kerne kan findes ud fra diameteren af kernen og skallen, fås

partikelkoncentrationen i modelstofsuspensionen fra ligning 3.20.

$$\omega = \frac{dw}{\left(\left(D_{ref} \cdot 10^{-8} \right)^3 - \left(D_{kerne} \cdot 10^{-8} \right)^3 \right) \frac{\pi}{6} \rho_{PAA} + \left(D_{kerne} \cdot 10^{-8} \right)^3 \frac{\pi}{6} \rho_{kerne}}$$
(3.20)

Skalopbygningen

For at kunne se hvordan acrylsyremængden påvirker de forskellige modelstoffers opbygning er længden af polyacrylsyrekæderne, antallet af kæder og hvor tæt de sidder udregnet. Denne viden kan bruges til at forklare eventuelle forskelle der opdages ved validering af modelleringen.

Et estimat på længden af polyacrylsyrekæderne i skallen kan udregnes da kæder af polyacrylsyre ved lav ionstyrke vil blive udstrakt til næsten fuld længde [Guo og Ballauff, 2001]. Hvis det antages at polyelektrolytkæderne faktisk har deres fulde længde ved pH 11 i en suspension uden tilsat salt og at alle kæderne er lige lange, vil kædelængden kunne findes med ligning 3.21.

$$L_{\text{kæde}} = \frac{D_{ref,\text{pH}=11} - D_{kerne}}{2} \tag{3.21}$$

hvor $L_{\text{kæde}}$ er længden af en polymerkæde i [nm] og $D_{ref,pH=11}$ er den hydrodynamiske diameter af partiklerne målt ved pH 11 uden tilsat salt i [nm].

Når kædelængden kendes kan antallet af kæder i hver partikelskal udregnes med ligning 3.22.

$$\upsilon = \frac{\frac{\sigma dw}{\omega} N_A}{\frac{L_{\text{kæde}}}{2L_{C-C}}} \tag{3.22}$$

hvor v er antal af polyacrylsyrekæder i en partikels skal, N_A er Avogadros konstant på $6,02214199 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ [Harris, 2003] og L_{C-C} er bindingslængden af polymerens carboncarbon bindinger i [nm]. L_{C-C} er for sp_3 hybridiseret atomer 0,154 nm [McMurry, 2003]. Det er interessant at finde ud at hvor stort areal, der er pr. polyacrylsyrekæde både ved kerneoverfladen og partikelkanten, se figur 3.4.

Det areal på kerneoverfalden, der er pr. polyacrylsyrekæde, kan findes med ligning 3.23.

$$\varsigma_{kerne} = \frac{\pi D_{kerne}^2}{\upsilon} \tag{3.23}$$

hvor ς_{kerne} er arealet på kerneoverfladen pr. polyacrylsyrekæde i [nm²].

På samme måde som areal på kerneoverfalden pr. polyacrylsyrekæde er udregnet kan arealet ved partikelkanten udregnes, se ligning 3.24.

$$\varsigma_{kant} = \frac{\pi D^2}{\upsilon} \tag{3.24}$$



Figur 3.4: Her ses en skitse af en partikel og et udsnit heraf tilsvarende en polyacrylsyrekæde. I udsnittet af partiklen ses arealet pr. polyacrylsyrekæde ved kerneoverfladen og partikelkanten. Det ses at arealet ved partikelkanten er større end ved kerneoverfladen.

hvor ς_{kant} er arealet på partikelkanten pr. polyacrylsyrekæde i $[nm^2]$ og D er den hydrodynamiske diameter af partiklerne i [nm].

3.3 Modeludvikling

Der skal opstilles en model til beskrivelse af pK_{app} 's variation afhængig af dissociationsgraden af polyacrylsyren i modelstofferne. Dette gøres ved at opstille en række modelversioner ud fra ligevægte i systemet på baggrund af kendt teori. Derefter afprøves hvilken af modelversionerne der beskriver de eksperimentelle data for PSAA-24,9 bedst.

Der er lavet fire modelversioner i et forsøg på at beskrive systemet, se figur 3.5. De tager alle udgangspunkt i Donnan ligevægten. Forskellen imellem de tre første modelversioner er at skallen inddeles i henholdsvis 1, 2 og 3 zoner med forskellig koncentration af acrylsyregrupper. Den sidste modelversion har kun 1 zone i skallen, men til forskel fra de første modelversion medtages kondensation af modioner.

 pK_{app} kan udregnes ud fra dissociationsgraden af polyacrylsyren og pH i bulk ved hjælp



Figur 3.5: Skitse af forskellene imellem de forskellige modelversioner.

af ligning 3.25 [Miyajima, 2001].

$$pK_{app} = pH_{bulk} - \log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$$
 (3.25)

Denne ligning benyttes både til at finde de eksperimentelle pK_{app} -værdier, ved indsætning af dissociationsgrader udregnet med ligning 3.9 på side 26, og til at finde pK_{app} -værdier udregnet på baggrund af de forskellige modelversioner.

For at kunne udregne pK_{app} -værdier for modelversionerne skal modellerne beskrive dissociationsgraden ved forskellige pH-værdier i bulk. Derfor er det nødvendigt med kendskab til Donnan ligevægten, kondensation af modioner, volumen af faserne, massebalance, ladningsbalance, ionstyrke, aktivitetskoefficienter og den hypotetiske indre pK_a . Disse vil blive beskrevet i det efterfølgende afsnit, hvorefter modelversionerne vil blive præsenteret.

Donnan ligevægten

Der er tale om en Donnan ligevægt, når en membran er permeabel for solventen og nogle, men ikke alle, ioner [Moore, 1972]. At ikke alle ioner kan trænge igennem membranen giver en skæv fordeling af resten af ionerne. Potentialeforskellen over membranen kan findes ved hjælp af ligning 3.26, når væsken er inkompressibel [Moore, 1972].

$$\Delta \phi = \frac{RT}{z_j F} \ln \frac{\left(a_{sol}^B\right)^{\frac{V_j}{V_{sol}}} a_j^A}{\left(a_{sol}^A\right)^{\frac{V_j}{V_{sol}}} a_j^B} \tag{3.26}$$

hvor j er en ion, der kan passere membranen, A og B symbolisere faserne på hver side af membranen, $\Delta \phi$ er forskellen i elektriskpotentiale over membranen, R er gaskonstanten, T er temperaturen i K, z_j er ladningen af j, F er Faradays konstant, a_{sol}^A og a_{sol}^B er aktiviteten af solventen i henholdsvis A og B fasen, V_j er det partielle molære volumen af j, V_{sol} er det partielle molære volumen af solventen og a_j^A og a_j^B er aktiviteten af j i henholdsvis A og B fasen.

Der er ikke tale om en normal Donnan ligevægt i systemet med kerneskalpartikler, da der ikke er tale om en ligevægt over en membran. Donnan ligevægten kan dog bruges til en simpel beskrivelse af polyelektrolytskallens opførelse afhængig af variationer i ionstyrke og pH [Ballauff og Borisov, 2006]. Ligevægten imellem en ionisk vandkvældende gel og dens opgivelser ligner meget Donnan ligevægten [Flory, 1953]. Endvidere har forsøg vist at teori baseret på Donnan ligevægten beskriver en ionisk gels kvældning godt hvis der ikke er divalente ioner tilstede [Ricka og Tanaka, 1984].

En tilnærmet beskrivelse af fordelingen af ioner, der kan diffundere frit, kan derfor opnås ved at benytte teorien for Donnan ligevægten. Selve potentialeovergangen mellem skal og

bulk vil dog være mindre brat end ved en membran.

Donnan ligevægten for alle ionerne i systemet, der kan diffundere frit, kan ses i figur 3.6 og ligning 3.27.



Figur 3.6: Skitsen viser at ionerne findes i begge faser hvorved fordelingen kan beskrives ud fra Donnan radiusen, symboliseret ved r.

$$\Delta \phi = \frac{RT}{1F} \ln \frac{\left(a_{H_2O}^{bulk}\right)^{\frac{V_{H_3O^+}}{V_{H_2O}}} a_{H_3O^+}^{skal}}{\left(a_{H_2O}^{skal}\right)^{\frac{V_{H_3O^+}}{V_{H_2O}}} a_{Bulk}^{bulk}} = \frac{RT}{-1F} \ln \frac{\left(a_{H_2O}^{bulk}\right)^{\frac{V_{OH^-}}{V_{H_2O}}} a_{OH^-}^{skal}}{\left(a_{H_2O}^{skal}\right)^{\frac{V_{OH^-}}{V_{H_2O}}} a_{OH^-}^{bulk}} = \frac{RT}{-1F} \ln \frac{\left(a_{H_2O}^{bulk}\right)^{\frac{V_{OH^-}}{V_{H_2O}}} a_{OH^-}^{bulk}}{\left(a_{H_2O}^{skal}\right)^{\frac{V_{OH^-}}{V_{H_2O}}} a_{OH^-}^{skal}} = \frac{RT}{-1F} \ln \frac{\left(a_{H_2O}^{bulk}\right)^{\frac{V_{OH^-}}{V_{H_2O}}} a_{OH^-}^{skal}}{\left(a_{H_2O}^{skal}\right)^{\frac{V_{OH^-}}{V_{H_2O}}} a_{OH^-}^{skal}} = \frac{RT}{-1F} \ln \frac{\left(a_{H_2O}^{bulk}\right)^{\frac{V_{OH^-}}{V_{H_2O}}} a_{OH^-}^{skal}}{\left(a_{H_2O}^{skal}\right)^{\frac{V_{OH^-}}{V_{H_2O}}} a_{OH^-}^{skal}}$$
(3.27)

Hvis vands aktivitet i både skallen og bulk antages at være lig 1, bliver udtrykket forkortet til ligning 3.28.

$$\Delta\phi = \frac{RT}{1F} \ln \frac{a_{H_3O^+}^{skal}}{a_{H_3O^+}^{bulk}} = \frac{RT}{-1F} \ln \frac{a_{OH^-}^{skal}}{a_{OH^-}^{bulk}} = \frac{RT}{1F} \ln \frac{a_{Na^+}^{skal}}{a_{Na^+}^{bulk}} = \frac{RT}{-1F} \ln \frac{a_{ClO_4}^{skal}}{a_{ClO_4}^{bulk}}$$
(3.28)

Udtrykket kan forkortes til ligning 3.29.

$$r = \frac{a_{H_3O^+}^{skal}}{a_{H_3O^+}^{bulk}} = \frac{a_{OH^-}^{bulk}}{a_{OH^-}^{skal}} = \frac{a_{Na^+}^{skal}}{a_{Na^+}^{bulk}} = \frac{a_{ClO_4^-}^{bulk}}{a_{ClO_4^-}^{skal}}$$
(3.29)

...

hvor forholdet r er Donnan radiusen [Christensen og Keiding, 2005].

Kondensation af modioner

En eventuel kondensation af modioner på polyelektrolytkæderne kan findes ud fra Mannings begrænsede lov. I Mannings begrænsede lov er interaktioner imellem polyelektrolytkæderne negligeret, og der er kun tale om en begrænset lov, der kun gælder når koncentrationen af mobile ioner nærmer sig nul [Manning, 1969]. Da loven kræver meget lave koncentrationer, kan der ikke opnås kvantitative data fra eksperimentelle forsøg [Blaul et al., 2000].

Polyelektrolytkæden betragtes som en linie med ladninger, hvor afstanden imellem hver ladning er b [Manning, 1969]. Den lineære ladningdensitets parameter, se ligning 3.30, vil afgøre om der vil være kondensation af modioner på polyelektrolytkæderne [Manning, 1969].

$$\xi = \frac{l_B}{b} \tag{3.30}$$

hvor ξ er den lineære ladningdensitets parameter, l_B er Bjerrum længden i [nm] og b er afstanden imellem ladningerne på polyelektrolytkæden i [nm].

Bjerrum længden er afstanden imellem to små monovalente ioner når energien fra deres elektrostatiske interaktioner er lig kT [Manning, 2007], og kan udregnes med ligning 3.31 [Stiger, 1995].

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon kT} \tag{3.31}$$

hvor *e* er elementærladningen på 1,602177·10⁻¹⁹ C [Levine, 1995], ϵ_0 er dielektricitetskonstanten i vakuum på 8,8541878·10⁻¹² $\frac{C^2}{Nm^2}$ [Levine, 1995], ϵ er solventens dielektricitetskonstant, som for vand ved 25 °C og 1 atm er 78,38 [Levine, 1995] og *k* er Boltzmann's konstant på 1,38066·10⁻²³ $\frac{J}{K}$ [Levine, 1995].

Hvis $\xi > \frac{1}{z_j}$, hvor z_j er ladningen af modionerne, vil systemet være ustabil og modioner vil kondensere på polyelektrolytkæderne indtil $\xi = \frac{1}{z_j}$ [Manning, 1969, Stiger, 1995]. Derved vil en brøkdel på $1 - \frac{1}{z_j\xi}$ af ladningerne på polyelektrolytkæderne blive neutraliseret af modioner [Manning, 1969, Stiger, 1995]. Altså vil brøkdelen $\frac{1}{z_j\xi}$ af ladningerne på polyelektrolytkæde stadig være ladet. Hvis $\xi < \frac{1}{z_j}$ vil der ikke være kondensation af modioner.

Volumen af faserne i systemet

For at kunne modellere systemet er det nødvendigt med viden om hvor stor volumen faserne i systemet udgør.

Den totale volumen af skal i en suspension kan findes ved hjælp af ligning 3.32.

$$V_{skal,tot} = \frac{\chi\varphi}{\left(\frac{D_{ref}}{D}\right)^3} V_m \tag{3.32}$$

hvor $V_{skal,tot}$ er den totale volumen af skal i [L], $\left(\frac{D_{ref}}{D}\right)^3$ er en volumen udvidelses faktor og $\chi = \frac{V_{skal}}{V_{partikler}}$ er et udtryk for hvor stort en volumendel af partiklerne skallen udgør i $\left[\frac{L \text{ skal}}{L \text{ partikler}}\right]$.

 χ kan findes ud fra ligning 3.33.

$$\chi = \frac{D^3 - D_{kerne}^3}{D^3}$$
(3.33)

Hvis skallen er opdelt i flere zoner, som vist i figur 3.7, kan volumen af hver zone udregnes.



Figur 3.7: Skematisk oversigt over hvordan skallen er inddelt i zoner.

Hvis skallen er opdelt i m zoner med ens bredde, vil bredden af hver zone kunne findes med ligning 3.34.

$$\Delta R = \frac{D - D_{kerne}}{2m} \tag{3.34}$$

hvor ΔR er bredden af en zone i [nm] og m er antallet af zoner.

Hvis zonen i betragtes vil den ydre radius være givet ved ligning 3.35.

$$R_i = \frac{D_{kerne}}{2} + i \cdot \Delta R \tag{3.35}$$

hvor i er zone nr. målt fra kerne og R_i er den ydre radius af zonen i angivet i [nm]. Den totale volumen af zonen i findes med ligning 3.36.

$$V_{i,tot} = \frac{4}{3}\pi \left(\left(R_i \cdot 10^{-8} \right)^3 - \left(R_{i-1} \cdot 10^{-8} \right)^3 \right) \omega V_m$$
(3.36)

hvor $V_{i,tot}$ er den totale volumen af zone *i* angivet i [L] og R_{i-1} den ydre radius af zonen *i*-1, som ligger tættere på kernen, angivet i [nm]. Hvis i=1 vil $R_{i-1} = \frac{D_{kerne}}{2}$.

Volumen af bulk kan findes ud fra totalvolumen af suspensionen og den totale volumen af partiklerne, se ligning 3.37.

$$V_{bulk,tot} = V_{tot} - V_{partikler,tot}$$

= $V_t + V_0 - \frac{\varphi}{\left(\frac{D_{ref}}{D}\right)^3} V_m$ (3.37)

hvor $V_{bulk,tot}$ er den totale volumen af bulk i [L], V_{tot} er den totale volumen af suspension i [L] og $V_{partikler,tot}$ er den totale volumen af partikler i [L].

Massebalance

For alle ioner i systemet vil der kunne opstilles massebalancer. Massebalancen for Na⁺ ses i ligning 3.38, mens balancen for ClO_4^- ses i ligning 3.39.

$$n_{Na^{+}}^{tot} = c_s \cdot V_s + c_t \cdot V_t$$
$$= n_{Na^{+}}^{skal} + n_{Na^{+}}^{bulk}$$
(3.38)

hvor $n_{Na^+}^{tot}$ er den totale mængde af Na⁺ i [mol], c_s er koncentrationen af NaClO₄ i den tilsatte opløsningen i [M], $n_{Na^+}^{skal}$ er mængden af Na⁺ i skallen i [mol] og $n_{Na^+}^{bulk}$ er mængden af Na⁺ i bulk i [mol].

$$n_{ClO_{4}^{-}}^{tot} = c_{n} \cdot V_{n} + c_{s} \cdot V_{s}$$

= $n_{ClO_{4}^{-}}^{skal} + n_{ClO_{4}^{-}}^{bulk}$ (3.39)

hvor $n_{ClO_4^-}^{tot}$ er den totale mængde af ClO_4^- i [mol], c_n er koncentrationen af $HClO_4$ i opløsningen brugt til nedsyringen i [M], $n_{ClO_4^-}^{skal}$ er mængden af ClO_4^- i skallen i [mol] og
$n^{bulk}_{ClO_4^-}$ er mængden af ClO_4^- i bulk i [mol].

Når skallen er opdelt i flere zoner, som vist i figur 3.7 på side 35, vil massebalancen blive udvidet. Ved m zoner i skallen vil massebalancen for Na⁺ og ClO₄⁻ blive som vist i henholdsvis ligning 3.40 og ligning 3.41.

$$n_{Na^+}^{tot} = n_{Na^+}^{bulk} + \sum_{i=1}^m n_{Na^+}^i$$
(3.40)

hvor $n_{Na^+}^i$ er mængden af Na⁺ i zonen *i* i [mol].

$$n_{ClO_{4}}^{tot} = n_{ClO_{4}}^{bulk} + \sum_{i=1}^{m} n_{ClO_{4}}^{i}$$
(3.41)

hvor $n_{ClO_4}^i$ er mængden af ClO_4^- i zonen *i* i [mol].

Deprotonerede acrylsyregrupper vil kun være tilstede i skallen, derfor vil den totale mængde være tilsvarende den i skallen. Til gengæld vil der være en ligevægt, der beskriver hvor meget af polyacrylsyren, der er deprotoneret, se ligning 3.42.

$$n_{-COO^-}^{skal} = \alpha \ n_{AA}^{tot} \tag{3.42}$$

hvor $n_{-COO^-}^{skal}$ er den totale mængde deprotonerede acrylsyregrupper i [mol] og n_{AA}^{tot} er den totale mængde acrylsyregrupper i [mol].

Den totale mængde deprotonerede acrylsyregrupper kan findes ud fra kendskab til acrylsyreindhold i partiklerne, tørstofindholdet i modelstofsuspensionen og mængden af modelstofsuspensionen. Derved kan ligning 3.42 udtrykkes som ligning 3.43.

$$n_{-COO^-}^{skal} = \alpha \sigma dw V_m \tag{3.43}$$

Koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper i skallen kan udregnes med ligning 3.44.

$$c_{-COO^{-}}^{skal} = \frac{n_{-COO^{-}}^{skal}}{V_{skal,tot}}$$
(3.44)

hvor $c_{-COO^-}^{skal}$ er koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper i skallen i [M]. Ved indsætning af ligning 3.32 og ligning 3.43 i ligning 3.44 fremkommer ligning 3.45.

$$c_{-COO^{-}}^{skal} = \frac{\alpha \sigma dw V_m}{\left(\frac{D_{ref}}{D}\right)^3} V_m$$
$$= \frac{\alpha \sigma dw}{\chi \varphi} \left(\frac{D_{ref}}{D}\right)^3$$
(3.45)

For at forenkle udtrykket defineres netværkdensiteten af partiklerne, se ligning 3.46.

$$\rho = \frac{dw}{\varphi} \left(\frac{D_{ref}}{D}\right)^3 \tag{3.46}$$

hvor ρ er netværkdensiteten af partiklerne i $\left[\frac{g \text{ TS}}{L \text{ partikler}}\right]$. Derved opnås udtrykket for koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper, der ses i ligning 3.47.

$$c_{-COO^{-}}^{skal} = \frac{\alpha \sigma \rho}{\chi} \tag{3.47}$$

Hvis skallen er opdelt i m zoner kan koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper i hver zone udregnes. Koncentrationen skal udregnes ud fra mængden af deprotonerede acrylsyregrupper i den enkelte zone, se ligning 3.48.

$$c^{i}_{-COO^{-}} = \frac{n^{i}_{-COO^{-}}}{V_{i,tot}}$$
(3.48)

hvor $c^i_{-COO^-}$ er koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper i zonen *i* i [M] og $n^i_{-COO^-}$ er mængden af deprotonerede acrylsyregrupper i zonen *i* i [mol].

Hvis polyacrylsyrekæderne alle er lige lange og når partikelkanten vil polyelektrolytkæderne vare ligeligt fordelt i alle zoner. En konstant dissociationsgraden i hele skallen giver derved ens molmængde af deprotonerede acrylsyregrupper i hver zone. Derved vil koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper i den enkelte zone kunne udregnes ved brug af ligning 3.43, se ligning 3.49.

$$c_{-COO^{-}}^{i} = \frac{\frac{n^{skal}_{-COO^{-}}}{m}}{V_{i,tot}}$$
$$= \frac{\alpha \sigma dw V_{m}}{m V_{i,tot}}$$
(3.49)

Ladningsbalance

I hver fase vil der være ladningsbalance. Det vil sige at for bulk vil ligning 3.50 skulle være opfyldt, mens ligning 3.51 skal være opfyldt i skallen. Den sidste ladningsbalance er lavet ud fra en antagelse af at ladningen fra initiatoren brugt ved syntesen kan negligeres. Udtrykket for koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper kommer fra ligning 3.47.

$$\left[\mathrm{ClO}_{4}^{-}\right]_{bulk} + \left[\mathrm{OH}^{-}\right]_{bulk} = \left[\mathrm{Na}^{+}\right]_{bulk} + \left[\mathrm{H}_{3}\mathrm{O}^{+}\right]_{bulk}$$
(3.50)

$$\frac{\alpha \sigma \rho}{\chi} + \left[\text{ClO}_4^- \right]_{skal} + \left[\text{OH}^- \right]_{skal} = \left[\text{Na}^+ \right]_{skal} + \left[\text{H}_3 \text{O}^+ \right]_{skal}$$
(3.51)

Ionstyrke og aktivitetskoefficienter

Ionstyrken i opløsningen findes ud fra ligning 3.52, hvor der summes over alle ioner i opløsningen [Harris, 2003].

$$I = \frac{1}{2} \sum_{j} c_j z_j^2$$
(3.52)

hvor I er ionstyrken, c_j er koncentrationen af j i [M] og z_j er ladningen af j. Polyelektrolytterne er ikke medtaget i summeringen. Dette er gjort da polyelektrolytter ikke bidrager til opløsningen på samme måde som ioner generelt. Ionstyrkeligningen tager ikke hensyn til dette, hvorved medtagning af polyelektrolytterne ikke giver det rigtige bidrag fra dem. Polyelektrolytternes bidrag er ikke indlysende, så det er valgt at undlade dem.

Ved omregning imellem aktiviteten og koncentrationen af et ion skal aktivitetskoefficienten benyttes, se ligning 3.53 [Harris, 2003].

$$a_j = \gamma_j c_j \tag{3.53}$$

hvor a_j er aktiviteten af j og γ_j er aktivitetskoefficienten for j.

Aktivitetskoefficienten angiver afvigelsen af stoffers opførsel fra ideel, og er lig 1 hvis stoffets opførsel er ideel [Harris, 2003]. Der findes flere metoder til udregning af aktivitetskoefficienten for et stof. En mulighed for vandige opløsning ved 25 °C er den udvidede Debye-Hückel ligning, se ligning 3.54 [Harris, 2003].

$$\log \gamma_j = -\frac{0,51 \cdot z_j^2 I^{1/2}}{1 + \frac{d_{ion}I^{1/2}}{305}}$$
(3.54)

hvor d_{ion} er gennemsnit iondiameteren i [nm]. Denne formel giver gode resultater hvis $I \leq 0,1$ M.

En anden mulighed er at udregne aktivitetskoefficienten med Davies ligning, se ligning 3.55 [Davies, 1962, Levine, 1995].

$$\log \gamma_j = -0,51 \cdot z_j^2 \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,3I \right)$$
(3.55)

Davies ligning er en empirisk modificeret udgave af Debye-Hückel ligning, og kan benyttes ved højere ionstyrker, dog vil fejlen stige med ionstyrken. Ved I = 0.5 M er fejlen typisk på 5-10 % [Levine, 1995].

Den hypotetisk indre pK_a

Til beskrivelse af gennemsnit pH-værdien i skallen kan pK_0 benyttes. Ligning 3.56 beskriver sammenhængen imellem disse to parametre [Miyajima, 2001].

$$pK_0 = pH_{skal} - \log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$$
(3.56)

hvor pH_{skal} er gennemsnit pH-værdien i skallen.

 pK_0 er lig eller ret tæt på pK_a for den tilsvarende monomersyre [Miyajima, 2001]. I dette tilfælde sættes pK_0 til 4,87, hvilket er pK_a -værdien for propansyre [Lide, 2009a]. pK_0 kan normalt estimeres eksperimentel ved at plotte pK_{app} som funktion af dissociationsgraden, og så ekstrapolere til skæringen med pK_{app} -aksen hvor polymeren er uladet, se figur 3.8 [Miyajima, 2001].



_ ---- 8-----

Figur 3.8: Figuren viser hvordan pK_0 findes. Den sorte streg symboliserer målingerne af pK_{app} . Den stiplede linie viser ekstrapoleringen ud til pK_{app} -aksen hvor pK_0 aflæses.

3.3.1 Opstilling af modelversioner

Der skal opstilles fire modelversioner. Tre med henholdsvis 1, 2 og 3 zoner i skallen og en med 1 zone i skallen hvor ionkondensationen medtages. For at kunne opstille modelversionerne er det nødvendigt at lave en række antagelser om systemet og om hvordan skallen af partiklerne er opbygget.

Det er antaget at alle partiklerne er ens og helt runde, sådan at modellerne kan opstilles med udgangspunkt i en skal. Helt runde kugler giver symmetri, så de forskellige parametre kun vil afhænge af afstanden til kernen. Der ses helt bort fra kernevolumen i modellerne. Til modellerne antages det også at partiklerne ikke interagerer med hinanden og en eventuel koncentrationsgradient ved overgangen imellem faserne negligeres.

Det antages yderligt at alle polyelektrolytkæderne i skallen er lige lange, og alle når ud til partikelkanten. For at kunne benytte ligning 3.25 på side 32 er det også nødvendigt at antage at dissociationsgraden er ens overalt i skallen, altså at alle acrylsyregrupper i skallen har lige let ved at blive deprotoneret. Figur 3.9 viser en partikel, der opfylder antagelserne.



Figur 3.9: Skitsen viser en partikel, der opfylder antagelserne. Det ses at polyelektrolytkæderne er lige lange og når partikelkanten. Ladningerne er ligeligt fordelt på polyelektrolytkæderne, da dissociationsgraden er ens overalt i skallen.

Modelversionerne er opstillet på baggrund af den førnævnte teori og data fra karakterisering af partiklerne. Det har ikke været muligt at isolere dissociationsgraden i modelversionerne, så en analytisk løsning var ikke muligt. Derfor har det været nødvendigt af itererer for at få værdier for dissociationsgraden til modellerne. Denne fremgangsmåde nedsætter nøjagtigheden. Iterationen er lavet ud fra et start gæt på dissociationsgraden ved hver pHværdi. Der er også gættet på startværdier for aktivitetskoefficienterne og koncentrationen af ClO_4^- i bulk. Her er startværdien den samme for alle pH-værdier nemlig at alle aktivitetskoefficienterne er lig 1 og koncentrationen ClO_4^- i bulk er lig 0,095 M. Ud fra disse værdier og ligningerne i de enkelte modelversioner er der fundet en ny dissociationsgrad. Hertil benyttes Microsoft Excel problemløser. Ud fra den nye dissociationsgrad udregnes nye startværdier af aktivitetskoefficienterne og koncentrationen af ClO_4^- i bulk, hvorefter der laves en ny iteration med Microsoft Excel problemløseren. Dette forsættes indtil to efterfølgende iterationer giver ens dissociationsgrader.

Microsoft Excel problemløser er afprøvet ved en enkelt iteration. En manuel udregning af

dissociationsgraden gav samme resultat som Microsoft Excel problemløser ned til sjette decimal. To gange har det ikke været muligt at opnå en værdi med Microsoft Excel problemløseren, her er Microsoft Excel målsøgning i stedet brugt.

Da ionstyrken inden i skallen vil være høj, er der ingen af de normale formler til beregning af aktivitetskoefficienter, der gælder. Derfor er aktivitetskoefficienten forsøgt udregnet på tre forskellige måder ved alle modelversionerne. Både den udvidede Debye-Hückel ligning og Davies ligning benyttes, samtidig forsøges der også med den simple udgave hvor aktivitetskoefficienterne sættes lig 1.

Modeller hvor Davies ligning blev brugt til udregning af aktivitetskoefficienten har i enkelte tilfælde givet problemer med iterationerne. Ved gentagende iterationer ved en enkel pH-værdi ved en enkel modelversion har det ikke været muligt af opnå en konstant dissociationsgrad. Dette skyldes at iterationerne svingede imellem to værdier. Forskellen imellem de to værdier var minimal og lå på ottende decimal. Derfor valgtes en af værdierne. Ved enkelte andre modelversioner er det også set at værdier begynder at svinge igen efter at iterationerne har stabiliseret sig første gang. Her er værdien fra den første stabilisering brugt.

Skallen inddelt i 1 zone

I denne modelversion er skallen ikke inddelt i zoner. Det antages at ladningen fra acrylsyregrupperne er ligelig fordelt i skallen, sådan at ladningsdensiteten er ens overalt i skallen. I modellen kan Na⁺ ikke sætte sig på polyacrylsyren. Figur 3.10 viser en skitse af partiklernes opbygning ved modelversionen. Det ses, at der til modellen kun er en Donnan



Figur 3.10: Skitse af partiklernes opbygning ved modelversionen. Det ses at ladningsdensiteten vil være ens overalt i skallen, da polyelektrolytkæderne er ligeligt fordelt i skallen. Systemet har kun en Donnan ligevægt, der beskrives ud fra Donnan radiusen r.

radius.

Ligningerne til modelversionen er udledt i bilag A på side 123. Selve modelversionen er opbygget af ligning 3.57 og ligning 3.58.

$$\left[\mathrm{Na}^{+}\right]_{bulk} = \left[\mathrm{ClO}_{4}^{-}\right]_{bulk} + \frac{K_{w}}{\gamma_{OH^{-}}^{bulk} 10^{-\mathrm{pH}_{bulk}}} - \frac{10^{-\mathrm{pH}_{bulk}}}{\gamma_{H_{3}O^{+}}^{bulk}}$$
(3.57)

$$0 = -\frac{\alpha \sigma \rho}{\chi} - \frac{\left[\text{ClO}_{4}^{-}\right]_{bulk} \gamma_{ClO_{4}}^{bulk} 10^{-\text{pH}_{bulk}}}{\gamma_{ClO_{4}}^{skal} 10^{-pK_{0}} \frac{1-\alpha}{\alpha}} - \frac{K_{w}}{\gamma_{OH^{-}}^{skal} 10^{-pK_{0}} \frac{1-\alpha}{\alpha}} + \frac{\left[\text{Na}^{+}\right]_{bulk} \gamma_{Na^{+}}^{bulk} 10^{-pK_{0}} \frac{1-\alpha}{\alpha}}{\gamma_{Na^{+}}^{skal} 10^{-pH}_{bulk}} + \frac{10^{-pK_{0}} \frac{1-\alpha}{\alpha}}{\gamma_{H_{3}O^{+}}^{skal}}$$
(3.58)

Når der skal findes nye startværdier til en ny iteration benyttes ligning 3.59, ligning 3.60 og ligning 3.61, som også er udledt i bilag A på side 123.

$$a_{H_3O^+}^{skal} = 10^{-pK_0} \frac{1-\alpha}{\alpha}$$
(3.59)

$$n_{Na^+}^{bulk} = \frac{\gamma_{Na^+}^{skal} V_{bulk} n_{Na^+}^{tot}}{r \gamma_{Na^+}^{bulk} V_{skal} + \gamma_{Na^+}^{skal} V_{bulk}}$$
(3.60)

$$n_{ClO_{4}^{-}}^{bulk} = \frac{r\gamma_{ClO_{4}^{-}}^{skal}V_{bulk}n_{ClO_{4}^{-}}^{tot}}{\gamma_{ClO_{4}^{-}}^{bulk}V_{skal} + r\gamma_{ClO_{4}^{-}}^{skal}V_{bulk}}$$
(3.61)

For hver pH i bulk laves iterationer for at få dissociationsgraden af polyacrylsyren. Iterationen forløber på følgende måde:

- 1. Der gættes på en værdi af dissociationsgraden.
- 2. Der gættes på startværdier til aktivitetskoefficienterne og koncentrationen af ClO_4^- i bulk. Alle aktivitetskoefficienterne sættes til 1, mens ClO_4^- i bulk sættes til 0,095 M.
- Startværdierne sættes ind i ligning 3.57 hvorved en værdi for Na⁺ koncentrationen opnås.
- 4. Startværdierne og den opnåede Na⁺ koncentration sættes ind i ligning 3.58.
- 5. Problemløseren i Microsoft Excel benyttes til minimering af ligning 3.58 ved ændring af dissociationsgraden.
- 6. Ud fra buddet på dissociationsgraden fra Microsoft Excel problemløseren regnes nye startværdier af aktivitetskoefficienterne og koncentrationen af ClO_4^- i bulk. Dette gøres ved at:

- (a) Udregne $a_{H_3O^+}^{skal}$ ud fra ligning 3.59.
- (b) Udregne $a_{OH^-}^{skal}$ og $a_{OH^-}^{bulk}$ ved hjælp af vands autoprotolyse.
- (c) Udregne Donnan radiusen ud fra aktiviteten af H_3O^+ ved hjælp af ligning 3.29.
- (d) Udregne koncentrationen af H_3O^+ og OH^- ved hjælp af iterationens startværdierne for aktivitetskoefficienterne.
- (e) Udregne mængden af Na⁺ og ClO_4^- i bulk ud fra ligning 3.60, ligning 3.61 og iterationens startværdierne for aktivitetskoefficienterne.
- (f) Udregne mængden af Na⁺ og ClO_4^- i skallen ud fra massebalancerne i ligning 3.38 og ligning 3.39.
- (g) Udregne koncentrationerne af Na⁺ og ClO_4^- i skallen og bulk ved hjælp af volumener fundet med ligning 3.32 og ligning 3.37.
- (h) Udregne koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper med ligning 3.47.
- (i) Udregne ionstyrken i bulk og skallen ved hjælp af ligning 3.52.
- (j) Udregne nye aktivitetskoefficienter med enten ligning 3.54, ligning 3.55 eller sætte aktivitetskoefficienter lig 1.
- Buddet på dissociationsgraden fra Microsoft Excel problemløser og de nye startværdier benyttes som udgangspunkt for en ny iteration ved gentagelse af punkterne 3-6
- 8. Der stoppes når Microsoft Excel problemløser giver ens dissociationsgrader ved to efterfølgende iterationer.

Skallen inddelt i 2 zoner

Den sfæriske form af partiklerne, kan være skyld i at ladningsdensiteten ikke er ens over alt i skallen, som antaget i den første modelversion. Hvis dette er tilfældet vil en opdeling af skallen i flere zoner med hver sin ladningsdensitet give en bedre beskrivelse af systemet. Hvis alle polyelektrolytkæderne er lige lange og ladningerne sidder jævn spredt ud over kæderne vil ladningsdensiteten være størst inde ved kernen. Som det ses i figur 3.11 af modelversionen vil kæderne nemlig sidde tættere her end nærmere ved partikelkanten. Skallen inddeles i to zoner således at bredden af hver zone er lige stor, se figur 3.11. Derved vil polyacrylsyrekæderne være ligeligt fordelt i zonerne, hvorved molmængden af deprotonerede acrylsyregrupper bliver den samme i hver zone. Den antages derfor også at molmængden af Na⁺ og ClO_4^- er den samme i begge zoner. Vandkvældningen antages at være lineær og proportional med den samlede diameter, hvorved bredden af hver zone udvides lige meget. I modellen kan Na⁺ ikke sætte sig på polyacrylsyren.



Figur 3.11: Skitse af partiklernes opbygning ved modelversionen. Det ses at polyacrylsyrekæderne er ligeligt fordelt i zonerne, og at ladningsdensiteten er størst ved kernen. Systemet har to Donnan ligevægte, der beskrives ud fra Donnan radiuserne r_1 og r_2 .

Som det se på figuren giver de to zoner i skallen to Donnan ligevægte og derved to Donnan radiuser. Donnan radiuserne kaldes r_1 og r_2 for henholdsvis forholdet imellem de to zoner i skallen og forholdet imellem den yderste zone i skallen og bulk. De to zoner giver også to ladningsbalancer i skallen, en i hver zone.

Udledning af ligningerne til modelversionen ses i bilag B på side 126. Selve modelversionen er opbygget af ligning 3.57 og ligning 3.62 til ligning 3.66.

$$a_{H_{3}O^{+}}^{i=2} = \frac{\frac{\alpha \sigma dw V_{m}}{2V_{i=2,tot}}}{2\frac{\left[Na^{+}\right]_{bulk}\gamma_{Na^{+}}^{bulk}}{\gamma_{Na^{+}}^{i=2} 10^{-pH_{bulk}}} + \frac{2}{\gamma_{H_{3}O^{+}}^{i=2}}}$$

$$+ \frac{\sqrt{\left(-\frac{\alpha \sigma dw V_{m}}{2V_{i=2,tot}}\right)^{2} - 4\left(\frac{\left[Na^{+}\right]_{bulk}\gamma_{Na^{+}}^{bulk}}{\gamma_{Na^{+}}^{i=2} 10^{-pH_{bulk}}} + \frac{1}{\gamma_{H_{3}O^{+}}^{i=2}}\right)\left(-\frac{\left[ClO_{4}^{-}\right]_{bulk}\gamma_{ClO_{4}}^{bulk} 10^{-pH_{bulk}}}{\gamma_{ClO_{4}}^{i=2}} - \frac{K_{w}}{\gamma_{OH^{-}}^{i=2}}\right)}{2\frac{\left[Na^{+}\right]_{bulk}\gamma_{Na^{+}}^{bulk}}{\gamma_{Na^{+}}^{i=2} 10^{-pH_{bulk}}} + \frac{2}{\gamma_{H_{3}O^{+}}^{i=2}}}$$

$$(3.62)$$

$$\left[\text{ClO}_{4}^{-}\right]_{i=2} = \frac{\left[\text{ClO}_{4}^{-}\right]_{bulk} \gamma_{ClO_{4}^{-}}^{bulk} 10^{-\text{pH}_{bulk}}}{\gamma_{ClO_{4}^{-}}^{i=2} a_{H_{3}O^{+}}^{i=2}}$$
(3.63)

$$\left[\mathrm{Na}^{+}\right]_{i=2} = \frac{\left[\mathrm{Na}^{+}\right]_{bulk} \gamma_{Na^{+}}^{bulk} a_{H_{3}O^{+}}^{i=2}}{\gamma_{Na^{+}}^{i=2} 10^{-\mathrm{pH}_{bulk}}}$$
(3.64)

45

$$a_{H_3O^+}^{i=1} = \frac{\left[\text{ClO}_4^-\right]_{i=2} \gamma_{ClO_4}^{i=2} a_{H_3O^+}^{i=2}}{\frac{n_{ClO_4}^{tot} - \left[\text{ClO}_4^-\right]_{i=2} V_{i=2,tot} - \left[\text{ClO}_4^-\right]_{bulk} V_{bulk}}{V_{i=1,tot}} \gamma_{ClO_4^-}^{i=1}}$$
(3.65)

$$0 = -\frac{\alpha \sigma dw V_m}{2V_{i=1,tot}} - \frac{n_{ClO_4^-}^{tot} - [ClO_4^-]_{i=2} V_{i=2,tot} - [ClO_4^-]_{bulk} V_{bulk}}{V_{i=1,tot}} - \frac{K_w}{\gamma_{OH^-}^{i=1} a_{H_3O^+}^{i=1}} + \frac{n_{Na^+}^{tot} - [Na^+]_{i=2} V_{i=2,tot} - [Na^+]_{bulk} V_{bulk}}{V_{i=1,tot}} + \frac{a_{H_3O^+}^{i=1}}{\gamma_{H_3O^+}^{i=2}}$$
(3.66)

Når der skal findes nye startværdier til en ny iteration benyttes ligning 3.67 og ligning 3.68, som også er udledt i bilag B på side 126.

$$n_{Na^{+}}^{bulk} = \frac{\gamma_{Na^{+}}^{i=2} V_{bulk} n_{Na^{+}}^{tot}}{r_2 2 \gamma_{Na^{+}}^{bulk} V_{i=2,tot} + \gamma_{Na^{+}}^{i=2} V_{bulk}}$$
(3.67)

$$n_{ClO_{4}}^{bulk} = \frac{r_{2}\gamma_{ClO_{4}}^{i=2}V_{bulk}n_{ClO_{4}}^{tot}}{\gamma_{ClO_{4}}^{bulk}V_{i=2,tot}^{i=2}2 + r_{2}\gamma_{ClO_{4}}^{i=2}V_{bulk}}$$
(3.68)

For hver pH i bulk laves iterationer for at få dissociationsgraden af polyacrylsyren. Iterationen forløber på følgende måde:

- 1. Der gættes på en værdi af dissociationsgraden.
- 2. Der gættes på startværdier til aktivitetskoefficienterne og koncentrationen af ClO_4^- i bulk. Alle aktivitetskoefficienterne sættes til 1, mens ClO_4^- i bulk sættes til 0,095 M.
- Startværdierne sættes ind i ligning 3.57 hvorved en værdi for Na⁺ koncentrationen opnås.
- 4. Startværdierne og den opnåede Na⁺ koncentration sættes ind i ligning 3.62.
- 5. Startværdierne, den opnåede Na⁺ koncentration og aktivitet af H_3O^+ sættes ind i ligning 3.63 og ligning 3.64.
- 6. Startværdierne, den opnå
ede aktivitet af ${\rm H_3O^+}$ og ${\rm ClO_4^-}$ koncentration sættes ind i
ligning 3.65.
- 7. Startværdierne og alle se udregnede værdier sættes ind i ligning 3.66.
- 8. Problemløseren i Microsoft Excel benyttes til minimering af ligning 3.66 ved ændring af dissociationsgraden.

- 9. Ud fra buddet på dissociationsgraden fra Microsoft Excel problemløseren regnes nye startværdier af aktivitetskoefficienterne og koncentrationen af ClO₄⁻ i bulk. Dette gøres ved at:
 - (a) Udregne $a_{H_3O^+}^{i=1}$ og $a_{H_3O^+}^{i=2}$ ud fra ligning 3.65 og ligning 3.62.
 - (b) Udregne aktiviteterne af OH⁻ i zonerne og bulk ved hjælp af vands autoprotolyse.
 - (c) Udregne Donnan radiuserne ud fra aktiviteten af H_3O^+ ved hjælp af ligning 3.29 opstillet over de enkelte fase/zone overgange.
 - (d) Udregne koncentrationen af H_3O^+ og OH^- ved hjælp af iterationens startværdierne for aktivitetskoefficienterne.
 - (e) Udregne mængden af Na⁺ og ClO_4^- i bulk ud fra ligning 3.67, ligning 3.68 og iterationens startværdierne for aktivitetskoefficienterne.
 - (f) Udregne mængden af Na⁺ og ClO_4^- i skallen ud fra massebalancerne i ligning 3.40 og ligning 3.41.
 - (g) Udregne koncentrationerne af Na⁺ og ClO_4^- i skallen og bulk ved hjælp af volumener fundet med ligning 3.36 og ligning 3.37.
 - (h) Udregne koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper i hver zone med ligning 3.49.
 - (i) Udregne ionstyrken i bulk og skallen ved hjælp af ligning 3.52.
 - (j) Udregne nye aktivitetskoefficienter med enten ligning 3.54, ligning 3.55 eller sætte aktivitetskoefficienter lig 1.
- Buddet på dissociationsgraden fra Microsoft Excel problemløser og de nye startværdier benyttes som udgangspunkt for en ny iteration ved gentagelse af punkterne 3-9
- 11. Der stoppes når Microsoft Excel problemløser giver ens dissociationsgrader ved to efterfølgende iterationer.

Skallen inddelt i 3 zoner

Ligesom modelversionen med 2 zoner i skallen bygger denne modelversion på antagelsen om at ladningsdensiteten ikke er ens over alt i skallen. Her er skallen bare inddelt i tre zoner for at forbedre modellen.

Som figur 3.12 viser, er skallen inddelt i tre zoner således at bredden af hver zone er lige stor. Derved er molmængden af deprotonerede acrylsyregrupper den samme i hver zone. Den antages også at molmængden af Na^+ og ClO_4^- er den samme i alle zoner og at vandkvældningen er lineær og proportional med den samlede diameter, sådan at bredden af hver zone udvides lige meget. I modellen kan Na^+ ikke sætte sig på polyacrylsyren.



Figur 3.12: Skitse af partiklernes opbygning ved modelversionen. Det ses at polyacrylsyrekæderne er ligeligt fordelt i zonerne, og at ladningsdensiteten er størst ved kernen. Systemet har tre Donnan ligevægte, der beskrives ud fra Donnan radiuserne r_1 , r_2 og r_3 .

Som figuren viser giver de tre zoner i skallen tre Donnan ligevægte og derved også tre Donnan radiuser. Donnan radiuserne kaldes r_1 , r_2 og r_3 for henholdsvis forholdet imellem zonen i=1 og zonen i=2, forholdet imellem zonen i=2 og zonen i=3 og forholdet imellem zonen i=3 og bulk. De tre zoner i skallen giver også tre ladningsbalancer i skallen, en i hver zone.

Ligningerne til modelversionen er udledt i bilag C på side 130. Selve modelversionen er opbygget af ligning 3.57 og ligning 3.69 til ligning 3.76. Modelversionen adskiller sig ikke meget fra modelversionen med to zoner i skallen, den medregner blot flere ligevægte på grund af den sidste zone i skallen.

$$a_{H_{3}O^{+}}^{i=3} = \frac{\frac{\alpha\sigma dw V_{m}}{3V_{i=3,tot}}}{2\frac{\left[Na^{+}\right]_{bulk}\gamma_{Na^{+}}^{bulk}}{\gamma_{Na^{+}}^{i=3}10^{-pH}bulk} + \frac{2}{\gamma_{H_{3}O^{+}}^{i=3}}}}{\sqrt{\left(-\frac{\alpha\sigma dw V_{m}}{3V_{i=3,tot}}\right)^{2} - 4\left(\frac{\left[Na^{+}\right]_{bulk}\gamma_{Na^{+}}^{bulk}}{\gamma_{Na^{+}}^{i=3}10^{-pH}bulk} + \frac{1}{\gamma_{H_{3}O^{+}}^{i=3}}\right)\left(-\frac{\left[ClO_{4}^{-}\right]_{bulk}\gamma_{ClO_{4}}^{bulk}}{\gamma_{ClO_{4}}^{i=3}} - \frac{K_{w}}{\gamma_{OH^{-}}^{i=3}}\right)}{2\frac{\left[Na^{+}\right]_{bulk}\gamma_{Na^{+}}^{bulk}}{\gamma_{Na^{+}}^{i=3}10^{-pH}bulk}} + \frac{2}{\gamma_{H_{3}O^{+}}^{i=3}}}\right)}$$

$$(3.69)$$

$$\left[\text{ClO}_{4}^{-}\right]_{i=3} = \frac{\left[\text{ClO}_{4}^{-}\right]_{bulk} \gamma_{ClO_{4}}^{bulk} 10^{-\text{pH}_{bulk}}}{\gamma_{ClO_{4}}^{i=3} \alpha_{H_{3}O^{+}}^{i=3}}$$
(3.70)

$$\left[\mathrm{Na}^{+}\right]_{i=3} = \frac{\left[\mathrm{Na}^{+}\right]_{bulk} \gamma_{Na^{+}}^{bulk} a_{H_{3}O^{+}}^{i=3}}{\gamma_{Na^{+}}^{i=3} 10^{-\mathrm{pH}_{bulk}}}$$
(3.71)

$$a_{H_{3}O^{+}}^{i=2} = \frac{\frac{\alpha\sigma dw V_{m}}{3V_{i=2,tot}}}{2\frac{\left[Na^{+}\right]_{i=3}\gamma_{Na^{+}}^{i=3}}{\gamma_{Na^{+}}^{i=2}a_{H_{3}O^{+}}} + \frac{2}{\gamma_{H_{3}O^{+}}^{i=2}}}{\sqrt{\left(-\frac{\alpha\sigma dw V_{m}}{3V_{i=2,tot}}\right)^{2} - 4\left(\frac{\left[Na^{+}\right]_{i=3}\gamma_{Na^{+}}^{i=3}}{\gamma_{Na^{+}}^{i=2}a_{H_{3}O^{+}}} + \frac{1}{\gamma_{H_{3}O^{+}}^{i=2}}\right)\left(-\frac{\left[ClO_{4}^{-}\right]_{i=3}\gamma_{ClO_{4}}^{i=3}a_{H_{3}O^{+}}}{\gamma_{ClO_{4}}^{i=2}a_{H_{3}O^{+}}} - \frac{K_{w}}{\gamma_{OH^{-}}^{i=2}}\right)}{2\frac{\left[Na^{+}\right]_{i=3}\gamma_{Na^{+}}^{i=3}}{\gamma_{Na^{+}}^{i=2}a_{H_{3}O^{+}}}} + \frac{2}{\gamma_{H_{3}O^{+}}^{i=2}}}$$

$$(3.72)$$

$$\left[\text{ClO}_{4}^{-}\right]_{i=2} = \frac{\left[\text{ClO}_{4}^{-}\right]_{i=3} \gamma_{ClO_{4}}^{i=3} a_{H_{3}O^{+}}^{i=3}}{\gamma_{ClO_{4}}^{i=2} a_{H_{3}O^{+}}^{i=2}}$$
(3.73)

$$\left[\mathrm{Na}^{+}\right]_{i=2} = \frac{\left[\mathrm{Na}^{+}\right]_{i=3} \gamma_{Na^{+}}^{i=3} a_{H_{3}O^{+}}^{i=2}}{\gamma_{Na^{+}}^{i=2} a_{H_{3}O^{+}}^{i=3}}$$
(3.74)

$$a_{H_3O^+}^{i=1} = \frac{\left[\text{ClO}_4^-\right]_{i=2} \gamma_{ClO_4}^{i=2} a_{H_3O^+}^{i=2}}{\frac{n_{ClO_4}^{tot} - \left[\text{ClO}_4^-\right]_{i=2} V_{i=2,tot} - \left[\text{ClO}_4^-\right]_{i=3} V_{i=3,tot} - \left[\text{ClO}_4^-\right]_{bulk} V_{bulk}}{V_{i=1,tot}} \gamma_{ClO_4^-}^{i=1}}$$
(3.75)

$$0 = -\frac{\alpha \sigma dw V_m}{3V_{i=1,tot}} - \frac{n_{ClO_4^-}^{tot} - [ClO_4^-]_{i=2} V_{i=2,tot} - [ClO_4^-]_{i=3} V_{i=3,tot} - [ClO_4^-]_{bulk} V_{bulk}}{V_{i=1,tot}} - \frac{K_w}{\gamma_{OH^-}^{i=1} a_{H_3O^+}^{i=1}} + \frac{n_{Na^+}^{tot} - [Na^+]_{i=2} V_{i=2,tot} - [Na^+]_{i=3} V_{i=3,tot} - [Na^+]_{bulk} V_{bulk}}{V_{i=1,tot}} + \frac{a_{H_3O^+}^{i=1}}{\gamma_{H_3O^+}^{i=2}}$$

$$(3.76)$$

Når der skal findes nye startværdier til en ny iteration benyttes ligning 3.77 og ligning 3.78, som også er udledt i bilag C på side 130.

$$n_{Na^{+}}^{bulk} = \frac{\gamma_{Na^{+}}^{i=3} V_{bulk} n_{Na^{+}}^{tot}}{r_3 3 \gamma_{Na^{+}}^{bulk} V_{i=3,tot} + \gamma_{Na^{+}}^{i=3} V_{bulk}}$$
(3.77)

$$n_{ClO_{4}}^{bulk} = \frac{r_{3}\gamma_{ClO_{4}}^{i=3}V_{bulk}n_{ClO_{4}}^{tot}}{\gamma_{ClO_{4}}^{bulk}V_{i=3,tot}3 + r_{3}\gamma_{ClO_{4}}^{i=3}V_{bulk}}$$
(3.78)

For hver pH i bulk laves iterationer for at få dissociationsgraden af polyacrylsyren. Iterationen forløber på følgende måde:

- 1. Der gættes på en værdi af dissociationsgraden.
- 2. Der gættes på startværdier til aktivitetskoefficienterne og koncentrationen af ClO_4^- i bulk. Alle aktivitetskoefficienterne sættes til 1, mens ClO_4^- i bulk sættes til 0,095 M.
- 3. Startværdierne sættes ind i ligning 3.57 hvorved en værdi for Na⁺ koncentrationen opnås.
- 4. Startværdierne og den opnåede Na⁺ koncentration sættes ind i ligning 3.69.
- 5. Startværdierne, den opnåede Na⁺ koncentration og aktivitet af H_3O^+ sættes ind i ligning 3.70 og ligning 3.71.
- 6. Startværdierne, de opnåede koncentrationer og aktiviteter sættes ind i ligning 3.72.
- 7. Startværdierne, de opnåede koncentrationer og aktiviteter sættes ind i ligning 3.73 og ligning 3.74.
- 8. Startværdierne, den opnåede aktivitet af H_3O^+ og ClO_4^- koncentration sættes ind i ligning 3.75.
- 9. Startværdierne og alle se udregnede værdier sættes ind i ligning 3.76.
- 10. Problemløseren i Microsoft Excel benyttes til minimering af ligning 3.76 ved ændring af dissociationsgraden.
- 11. Ud fra buddet på dissociationsgraden fra Microsoft Excel problemløseren regnes nye startværdier af aktivitetskoefficienterne og koncentrationen af ClO_4^- i bulk. Dette gøres ved at:
 - (a) Udregne $a_{H_3O^+}^{i=1}$, $a_{H_3O^+}^{i=2}$ og $a_{H_3O^+}^{i=3}$ ud fra ligning 3.75, 3.72 og ligning 3.69.
 - (b) Udregne aktiviteterne af OH⁻ i zonerne og bulk ved hjælp af vands autoprotolyse.
 - (c) Udregne Donnan radiuserne ud fra aktiviteten af H_3O^+ ved hjælp af ligning 3.29 opstillet over de enkelte fase/zone overgange.
 - (d) Udregne koncentrationen af H_3O^+ og OH^- ved hjælp af iterationens startværdierne for aktivitetskoefficienterne.

- (e) Udregne mængden af Na⁺ og ClO_4^- i bulk ud fra ligning 3.77, ligning 3.78 og iterationens startværdierne for aktivitetskoefficienterne.
- (f) Udregne mængden af Na⁺ og ClO_4^- i skallen ud fra massebalancerne i ligning 3.40 og ligning 3.41.
- (g) Udregne koncentrationerne af Na⁺ og ClO_4^- i skallen og bulk ved hjælp af volumener fundet med ligning 3.36 og ligning 3.37.
- (h) Udregne koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper i hver zone med ligning 3.49.
- (i) Udregne ionstyrken i bulk og skallen ved hjælp af ligning 3.52.
- (j) Udregne nye aktivitetskoefficienter med enten ligning 3.54, ligning 3.55 eller sætte aktivitetskoefficienter lig 1.
- Buddet på dissociationsgraden fra Microsoft Excel problemløser og de nye startværdier benyttes som udgangspunkt for en ny iteration ved gentagelse af punkterne 3-11
- 13. Der stoppes når Microsoft Excel problemløser giver ens dissociationsgrader ved to efterfølgende iterationer.

Skallen inddelt i 1 zone medtaget ionkondensation

I denne modelversion er skallen ikke inddelt i zoner, så ligesom i den første modelversionen er det antaget at ladningsdensiteten er ens overalt i skallen.

Når ionkondensation medtages er der ikke kun en ligevægt imellem frie ioner i bulk og skallen, men også med kondenserede ioner på polyelektrolytterne. I modellen antages det at Na⁺ kondensere på polyacrylsyren når den lineære ladningdensitets parameter er for høj. Det antages at dissociationsgraden af polyelektrolytten ikke ændres herved. Figur 3.13 viser et billede af modelversionen.



Figur 3.13: Skitse af partiklernes opbygning ved modelversionen. Det ses at ladningsdensiteten vil være ens overalt i skallen, da polyelektrolytkæderne er ligeligt fordelt i skallen. På figuren ses det at der på nogle af de deprotonerede acrylsyregrupper er kondenseret ioner. Systemet har kun en Donnan ligevægt, der beskrives ud fra Donnan radiusen r.

Som det ses har denne modelversionen kun en Donnan radius.

Selve modellen ligner meget den første model med 1 zone i skallen. Kun i tilfælde af den lineære ladningdensitets parameter er så høj af der er ionkondensation i systemet vil modelversionen adskille sig fra den første modelversion. Udledning af ligningerne til modelversionen ses i bilag D på side 133.

Selve modelversionen er opbygget af ligning 3.57 og ligning 3.58, som i modelversionen uden ionkondensation, hvis den lineære ladningdensitets parameter er under 1. Men hvis den lineære ladningdensitets parameter er over 1 benyttes ligning 3.57 og ligning 3.79.

$$0 = -\frac{\alpha \sigma \rho}{\chi} \frac{1}{\frac{l_B \alpha}{2L_{C-C}}} - \frac{\left[\text{ClO}_{4}^{-}\right]_{bulk} \gamma_{ClO_{4}}^{bulk} 10^{-\text{pH}_{bulk}}}{\gamma_{ClO_{4}}^{skal} 10^{-pK_{0}} \frac{1-\alpha}{\alpha}} - \frac{K_{w}}{\gamma_{OH^{-}}^{skal} 10^{-pK_{0}} \frac{1-\alpha}{\alpha}} + \frac{\left[\text{Na}^{+}\right]_{bulk} \gamma_{Na^{+}}^{bulk} 10^{-pK_{0}} \frac{1-\alpha}{\alpha}}{\gamma_{Na^{+}}^{skal} 10^{-\text{pH}_{bulk}}} + \frac{10^{-pK_{0}} \frac{1-\alpha}{\alpha}}{\gamma_{H_{3}O^{+}}^{skal}}$$
(3.79)

Den lineære ladningdensitets parameter kan findes ud fra ligning 3.80.

$$\xi = \frac{l_B \alpha}{2L_{C-C}} \tag{3.80}$$

Når der skal findes nye startværdier til en ny iteration benyttes ligning 3.59 og ligning 3.61 på side 43 direkte. Når den lineære ladningdensitetsparameter er under 1 benyttes ligning 3.60 også direkte. Men hvis den lineære ladningdensitets parameter istedet er over 1, er det nødvendigt med korrigering af massebalancen for Na⁺ da en del af natriummet vil

sidde på polyelektrolytkæderne, se ligning 3.81.

$$n_{Na^+}^{tot} = n_{Na^+}^{skal} + n_{Na^+}^{bulk} + \left(1 - \frac{1}{\frac{l_B\alpha}{2L_{C-C}}}\right) \frac{\alpha \sigma \rho}{\chi} V_{skal}$$
(3.81)

Derfor benyttes ligning 3.82 i stedet for ligning 3.60 når den lineære ladningdensitets parameter er over 1. De korrigerede ligninger er udledt i bilag D på side 133.

$$n_{Na^+}^{bulk} = \frac{\gamma_{Na^+}^{skal} V_{bulk} \left(1 - \frac{1}{\frac{l_B \alpha}{2L_{C-C}}}\right) \frac{\alpha \sigma \rho}{\chi} V_{skal}}{r \gamma_{Na^+}^{bulk} V_{skal} + \gamma_{Na^+}^{skal} V_{bulk}}$$
(3.82)

Ligesom mængden af Na⁺ korrigeres når den lineære ladningdensitets parameter er over 1, bliver koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper også korrigeret, se ligning 3.83.

$$c_{-COO^{-}}^{skal} = \frac{\alpha \sigma \rho}{\chi} \frac{1}{\frac{l_B \alpha}{2L_{C-C}}}$$
(3.83)

For hver pH i bulk laves iterationer for at få dissociationsgraden af polyacrylsyren. Iterationen forløber på følgende måde:

- 1. Der gættes på en værdi af dissociationsgraden.
- 2. Der gættes på startværdier til aktivitetskoefficienterne og koncentrationen af ClO_4^- i bulk. Alle aktivitetskoefficienterne sættes til 1, mens ClO_4^- i bulk sættes til 0,095 M.
- 3. Den lineære ladningdensitets parameter udregnes med ligning 3.80.
- 4. Startværdierne sættes ind i ligning 3.57 hvorved en værdi for Na⁺ koncentrationen opnås.
- 5. Hvis $\xi < 1$ sættes startværdierne og den opnå
ede Na⁺ koncentration ind i ligning 3.58.
- 6. Hvis $\xi > 1$ sættes startværdierne og den opnå
ede Na⁺ koncentration ind i ligning 3.79.
- Problemløseren i Microsoft Excel benyttes til minimering af ligning 3.58 eller ligning 3.79 ved ændring af dissociationsgraden.
- 8. Ud fra buddet på dissociationsgraden fra Microsoft Excel problemløseren regnes nye startværdier af aktivitetskoefficienterne og koncentrationen af ClO_4^- i bulk. Dette gøres ved at:
 - (a) Udregne $a_{H_3O^+}^{skal}$ ud fra ligning 3.59.

- (b) Udregne $a_{OH^-}^{skal}$ og $a_{OH^-}^{bulk}$ ved hjælp af vands autoprotolyse.
- (c) Udregne Donnan radiusen ud fra aktiviteten af H_3O^+ ved hjælp af ligning 3.29.
- (d) Udregne koncentrationen af H_3O^+ og OH^- ved hjælp af iterationens startværdierne for aktivitetskoefficienterne.
- (e) Hvis $\xi < 1$ udregnes mængden af Na⁺ og ClO₄⁻ i bulk ud fra ligning 3.60, ligning 3.61 og iterationens startværdierne for aktivitetskoefficienterne.
- (f) Hvis $\xi > 1$ udregnes mængden af Na⁺ og ClO₄⁻ i bulk ud fra ligning 3.82, ligning 3.61 og iterationens startværdierne for aktivitetskoefficienterne.
- (g) Hvis $\xi < 1$ udregnes mængden af Na⁺ og ClO₄⁻ i skallen ud fra massebalancerne i ligning 3.38 og ligning 3.39.
- (h) Hvis $\xi > 1$ udregnes mængden af Na⁺ og ClO₄⁻ i skallen ud fra massebalancerne i ligning 3.81 og ligning 3.39.
- (i) Udregne koncentrationerne af Na⁺ og ClO_4^- i skallen og bulk ved hjælp af volumener fundet med ligning 3.32 og ligning 3.37.
- (j) Hvis $\xi < 1$ udregnes koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper med ligning 3.47.
- (k) Hvis $\xi > 1$ udregnes koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper med ligning 3.83.
- (l) Udregne ionstyrken i bulk og skallen ved hjælp af ligning 3.52.
- (m) Udregne nye aktivitetskoefficienter med enten ligning 3.54, ligning 3.55 eller sætte aktivitetskoefficienter lig 1.
- Buddet på dissociationsgraden fra Microsoft Excel problemløser og de nye startværdier benyttes som udgangspunkt for en ny iteration ved gentagelse af punkterne 3-8
- 10. Der stoppes når Microsoft Excel problemløser giver ens dissociationsgrader ved to efterfølgende iterationer.

Behandling af modelversionerne

Dissociationsgraderne for PSAA-24,9 udregnet ved de forskellige modelversionerne er først sammenlignet med titreringskurverne. Derefter udregnes pK_{app} -værdier, der sammenlignes med de eksperimentelle værdier. Denne udregning er dog kun mulig ved de pH-værdier hvor dissociationsgraden er under 1. Sammenligningen med titreringskurverne sker ved at titrant volumen isoleres i ligning 3.9 på side 26 til udregning af dissociationsgraden af de eksperimentelle data, hvorved ligning 3.84 fremkommer.

$$V_{t} = \frac{\alpha \sigma dw V_{m} + V_{EP1} C_{t} - V_{0} \left(\frac{10^{-\text{pH}}}{\gamma_{H_{3}O^{+}}} - \frac{K_{w} 10^{\text{pH}}}{\gamma_{OH^{-}}} \right)}{C_{t} + \frac{10^{-\text{pH}}}{\gamma_{H_{3}O^{+}}} - \frac{K_{w} 10^{\text{pH}}}{\gamma_{OH^{-}}}}$$
(3.84)

Herefter udregnes en titrant volumen ud fra modellens dissociationsgrad og værdier for V_m , V_{EP1} , C_t , $\gamma_{H_3O^+}$ og γ_{OH^-} opnået ved den 1. titrering.

 pK_{app} -værdier til sammenligning imellem modellernes værdier og de eksperimentelle værdier er alle udregnet med ligning 3.25 på side 32.

Systemet, de forskellige modelversioner beskriver, undersøges. Her sammenlignes værdier for koncentrationer, Donnan radiuser, ionstyrker og aktivitetskoefficienten fra de enkelte modelversioner. Dette gøres for at vurdere om systemet, som modelversionerne beskriver, er realistisk.

Forskellen mellem de forskellige aktivitetskoefficienter udregnet på forskellig måde vurderes også. Der gøres for at kunne se hvor stor en fejl udregningen af aktivitetskoefficienten giver.

Altså vurderes de enkelte modelversioner først ved sammenligning med eksperimentelle data, og derefter vurderes de på baggrund af det system de beskriver. Ud fra disse vurderinger udvælges modelversioner til validering på andre modelstoffer end PSAA-24,9.

4. Eksperimentelle resultater

I dette kapitel beskrives og diskuteres resultaterne fra af titreringsmetodeudviklingen, karakterisering af partiklerne og bestemmelsen af eksperimentelle pK_{app} -værdier. Alle beregninger er foretaget under antagelse af at temperaturen var 25 °C ved alle forsøgene. Hvor det er muligt, er resultaterne angivet med 95 % konfidensinterval, udregnet som 2 gange standardafvigelsen. Standardafvigelsen er udregnet på baggrund af usikkerhederne på dobbelt- og trippelbestemmelserne. Usikkerheder på densiteter og lignede, der ikke kendes, er sat til nul.

4.1 Validering af titreringsmetode

Under titreringsmetodeudviklingen viste det sig at CO_2 kunne være et problem ved de højest pH-værdier. Derfor blev titreringerne stoppet ved pH 9 inden problemet opstod. Ved titreringerne, der benyttes til udregning af eksperimentelle værdier, var det nødvendigt at titrerer til pH 11 for at få data til Gran plottene. Her bør CO_2 dog ikke være et problem i samme omfang som ved udviklingen af titreringsmetoden. Problemet opstod først og fremmest på det flade stykke af titreringskurven efter ækvivalentspunktet for titreringen med base, og fremstod først rigtigt efter ændringen af titranten. Da der ikke skiftes titrant ved de øvrige titreringer vil problemet derfor ikke være til stede.

På figur 4.1 og figur 4.3 ses to af titreringskurverne, der skal validere titreringsmetoden. Figur 4.1 viser titreringskurven for PSAA-0 og figur 4.2 viser det tilsvarende bufferplot. På figur 4.3 ses titreringskurven for PSAA-45,3, mens figur 4.4 viser det tilsvarende bufferplot. PSAA-45,3 er det modelstof med størst acrylsyremængde, derfor forventes det at dette modelstof sætter de største krav til titreringshastigheden. Bufferplottene er støjreduceret ved at differencerer over flere målepunkter. Støjen er ikke helt væk, men differencering over et større område fjerner toppene i plottet.



Figur 4.1: Titreringskurverne for titrering af PSAA-0 til afprøvning af titreringsmetode. De sorte romber er titreringen med base, mens de grå romber er titreringen med syre.



Figur 4.2: Bufferplot for titrering af PSAA-0 til afprøvning af titreringsmetode. De sorte romber er titreringen med base, mens de grå romber er titreringen med syre.



Figur 4.3: Titreringskurverne for titrering af PSAA-45,3 til afprøvning af titreringsmetode. De sorte romber er titreringen med base, mens de grå romber er titreringen med syre.



Figur 4.4: Bufferplot for titrering af PSAA-45,3 til afprøvning af titreringsmetode. De sorte romber er titreringen med base, mens de grå romber er titreringen med syre.

Det ses at titreringskurverne fra titrering med henholdsvis base og syre på samme modelstof følger hinanden godt. Det ses ved at hældningen ved sammen pH er lige stejl. Ved bufferpottet er de to titreringer med henholdsvis base og syre fra titrering på samme modelstof lidt forskellige fra hinanden, især for PSAA-45,3. Her ligger niveauet højere ved titreringen med syre end ved titreringen med base. Men for begge modelstoffers vedkommende kommer selve udsvingen på plottet ved de samme pH-værdier. Målingerne på de øvrige modelstoffer viser tilsvarende sammenhænge.

4.2 Karaktisering af modelstofferne

4.2.1 Tørstofbestemmelserne

Tabel 4.1 viser en oversigt over modelstofsuspensionernes tørstofindhold udregnet ved hjælp af ligning 3.1 på side 24.

Tabel 4.1: Oversigt over tørstofindholdet i modelstofsuspensionerne (dw). *Kun udregnet fra to målinger pga. spild.

	PSAA-0	PSAA-7,6	PSAA-14,2	PSAA-24,9	PSAA-45,3
$dw \left[\frac{g TS}{L}\right]$	$22,2 \pm 0,1$	$27,8 \pm 0,2$	$26,3 \pm 0,05^*$	$24,4 \pm 0,3$	$30,7 \pm 0,4$

Det ses at der ikke er den store forskel på tørstofindholdet i modelstofsuspensionerne.

4.2.2 Potentiometrisk titrering



I figur 4.5 ses de tre titreringskurver af titrering af PSAA-0.

Figur 4.5: Titreringskurver fra titrering af PSAA-0. De sorte, lysegrå og mørkegrå romber er henholdsvis 1., 2. og 3. titrering.

Det ses at alle tre titreringer følger hinanden godt. Der er et tydeligt ækvivalentspunkt omkring 6,4 mL. Ud fra hver at titreringerne er der lavet et Gran plot ved hjælp af ligning 3.2 på side 24 og ligning 3.4 på side 25. Figur 4.6 viser Gran plottet for den 1. titrering.



Figur 4.6: Gran plot af 1. titrering af PSAA-0. De mørkegrå romber er den modificerede F1 funktion, mens de lysegrå firkanter er den modificerede F4 funktion. Linearisering af den modificerede F1 funktion er: $y = -5, 41 \cdot 10^{-5} x + 3, 43 \cdot 10^{-5}$, og linearisering af den modificerede F4 funktion er: $y = 4, 30 \cdot 10^{-5} x - 2, 81 \cdot 10^{-5}$.

De to lineariserede kurver følger punkterne godt helt hen til ækvivalentspunkterne. Lineariseringerne skærer titrant volumen aksen i næsten samme punkt ved 0,64 mL. Det viste Gran plot er repræsentativ for alle titreringerne.

De tre titreringskurver fra titrering på PSAA-7,6 er vist i figur 4.7.



Figur 4.7: Titreringskurver fra titrering af PSAA-7,6. De sorte, lysegrå og mørkegrå romber er henholdsvis 1., 2. og 3. titrering.

Igen ses det at de tre titreringer følger hinanden godt. Stigningen omkring ækvivalentspunkter er ikke lige så stejl som i figur 4.5. Der er for hver titrering lavet et Gran plot. I figur 4.8 er Gran plottet for 1. titrering vist.



Figur 4.8: Gran plot af 1. titrering af PSAA-7,6. De mørkegrå romber er den modificerede F1 funktion, mens de lysegrå firkanter er den modificerede F4 funktion. Linearisering af den modificerede F1 funktion er: $y = -5, 29 \cdot 10^{-5}x + 3, 39 \cdot 10^{-5}$, og linearisering af den modificerede F4 funktion er: $y = 4, 02 \cdot 10^{-5}x - 3, 31 \cdot 10^{-5}$.

Her ses en tydelig afstand imellem de to lineariserede kurvers skæring med titrant volumen aksen ved henholdsvis 0,64 mL og 0,82 mL. Lineariseringen af den modificerede F1 funktion følger punkterne helt ned til skæringen med aksen. Hvorimod punkterne til den modificerede F4 funktion drejer af lidt inden skæringen. Det viste Gran plot er repræsentativ for alle titreringerne.



Kurverne fra de tre titrering af PSAA-14,2 ses i figur 4.9.

Figur 4.9: Titreringskurver fra titrering af PSAA-14,2. De sorte, lysegrå og mørkegrå romber er henholdsvis 1., 2. og 3. titrering.

De tre titreringer følger hinanden godt. På kurven er det tydeligt at der er to ækvivalentspunkter, et omkring 0,6-0,7 mL og et omkring 1,3-1,4 mL. Der er lavet Gran plot for hver titrering, plottet for 1. titrering ses i figur 4.10.



Figur 4.10: Gran plot af 1. titrering af PSAA-14,2. De mørkegrå romber er den modificerede F1 funktion, mens de lysegrå firkanter er den modificerede F4 funktion. Linearisering af den modificerede F1 funktion er: $y = -4, 88 \cdot 10^{-5} x + 3, 36 \cdot 10^{-5}$, og linearisering af den modificerede F4 funktion er: $y = 4, 11 \cdot 10^{-5} x - 5, 55 \cdot 10^{-5}$.

Her er det punkterne til den modificerede F1 funktion, der afbøjer mest inden skæringen med titrant volumen aksen. De to lineariserede kurver følger fint punkterne et stykke fra skæringen med aksen. Skæringerne er ved henholdsvis 0,69 mL og 1,35 mL. Det viste Gran plot er repræsentativ for alle titreringerne.



De tre titreringskurver fra titrering af PSAA-24,9 ses i figur 4.11.

Figur 4.11: Titreringskurver fra titrering af PSAA-24,9. De sorte, lysegrå og mørkegrå romber er henholdsvis 1., 2. og 3. titrering.

Alle tre titreringer ligner hinanden. Igen ses det tydeligt at der er tale om to ækvivalentspunkter. Afstanden imellem de to er større end for PSAA-14,2 i figur 4.9. For hver titrering er der lavet Gran plot. Figur 4.12 viser Gran plottet for 1. titrering.



Figur 4.12: Gran plot af 1. titrering af PSAA-24,9. De mørkegrå romber er den modificerede F1 funktion, mens de lysegrå firkanter er den modificerede F4 funktion. Linearisering af den modificerede F1 funktion er: $y = -4, 45 \cdot 10^{-5} x + 3, 23 \cdot 10^{-5}$, og linearisering af den modificerede F4 funktion er: $y = 3, 31 \cdot 10^{-5} x - 6, 14 \cdot 10^{-5}$.

De to lineariserede kurver følger målingerne godt længst væk fra skæringen med titrant volumen aksen, men inden skæringen afbøjer den modificerede F1 funktion. Der er over 1 mL titrant volumen forskel imellem der to skæringer ved henholdsvis 0,73 mL og 1,85 mL. Det viste Gran plot er repræsentativ for alle titreringerne.



Figur 4.13 viser de fire titreringskurver fra titrering på PSAA-45,3.

Figur 4.13: Titreringskurver fra titrering af PSAA-45,3. De sorte, lysegrå, mellemgrå og mørkegrå romber er henholdsvis 1., 2., 3. og 4. titrering.

Her skiller 4. titrering sig lidt ud i starten, mens 2. titrering skiller sig lidt ud ved slutningen af titreringen. Til forskel fra titrering på de andre modelstofsuspensioner er 1. og 2. titrering af PSAA-45,3 foretaget en anden dag end 3. og 4. titrering, hvilket gør at titrant koncentrationen ikke var helt den samme. Dog er ændringen under 0,5 mM, så der burde ikke ses den store forskel ved titreringskurverne. Der er for alle titreringerne lavet Gran plot. I figur 4.14 ses Gran plottet for 1. titrering.



Figur 4.14: Gran plot af 1. titrering af PSAA-45,3. De mørkegrå romber er den modificerede F1 funktion, mens de lysegrå firkanter er den modificerede F4 funktion. Linearisering af den modificerede F1 funktion er: $y = -4,55 \cdot 10^{-5}x + 3,76 \cdot 10^{-5}$, og linearisering af den modificerede F4 function er: $y = 3,56 \cdot 10^{-5}x - 1,59 \cdot 10^{-4}$.

De to lineariserede kurver følger de yderste målepunkter godt, men der ses en klar afbøjning fra lineariseringen nærmest skæringen med titrant volumen aksen. Den modificerede F1 funktion afbøjer mest. Forskelle imellem skæringerne med aksen er markant øget i forhold til titrering på de andre modelstoffer. Skæringerne er ved henholdsvis 0,83 mL og 4,47 mL. Det viste Gran plot er repræsentativ for alle titreringerne.

Generelt ses der lineære Gran plot for alle modelstofsuspensionerne. Der ses en tendens til at den modificerede F1 funktion afbøjer mere fra lineariseringerne jo større acrylsyreindhold, der er i modelstofsuspensionen.

Ud fra V_{EP1} og V_{EP2} aflæst i Gran plottene er det tilgængelige acrylsyreindhold i partiklerne udregnet med ligning 3.5 på side 25, se tabel 4.2.

Tabel 4.2: Det tilgængelige acrylsyreindhold i partiklerne (σ).						
	PSAA-0	PSAA-7,6	PSAA-14,2	PSAA-24,9	PSAA-45,3	
$\sigma \left[\frac{\text{mmol}}{\text{g TS}}\right]$	$0,05 \pm 0,03$	$0,35 \pm 0,03$	$1,3 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,1$	$5,9 \pm 0,4$	

m 1 1 4 9 D 4 4' 11 11.

Det ses at det tilgængelige acrylsyreindhold i partiklerne stiger med den tilsatte acrylsyremængde. Det tilgængelige acrylsyreindhold i PSAA-0 er ikke helt nul selvom konfidensintervallet medtegnes, men betydeligt mindre end de øvriges. PSAA-0 indeholder ikke acrylsyre, så det tilgængelige acrylsyreindhold burde være lig nul.

Ud fra titreringerne er det også udregnet hvor stor masse-% de tilgængelige acrylsyregrupper udgør af partiklerne. Dette er gjort med ligning 3.10 på side 27. Figur 4.15 viser Masse%_{AA,tit} som funktion af den tilsatte acrylsyre masse-%. Den af Hinge (2006) bestemte 1:1 inkorporering af monomererne med et 5 masse-%-point tab af acrylsyregrupper, der er tilgængelig, er også vist i figuren med en stiplet linie.



Figur 4.15: Masse $%_{AA,tit}$ som funktion af den tilsatte acrylsyre masse-%. De sorte romber er Masse $%_{AA,tit}$, mens den grå stiplede linie er den af Hinge (2006) bestemte inkorporering af acrylsyregrupper, der er tilgængelig. Målingerne er vist med 95 % konfidensinterval.

Det ses at Masse $%_{AA,tit}$ for alle modelstoffer, hvor der er tilsat acrylsyre, ligger lige ved den af Hinge (2006) bestemte inkorporering af acrylsyregrupper, der er tilgængelige. Dog når alle målingernes konfidensinterval ikke det tidligere bestemte, men værdierne ligger både højere og lavere end det tidligere bestemte. Masse $%_{AA,tit}$ for PSAA-0 passer, som forventet, ikke med den af Hinge (2006) bestemte inkorporering da den ikke indeholder acrylsyre.

4.2.3 Data fra størrelsesmålingerne

I tabel 4.3 ses referencemålingerne af modelstoffernes hydrodynamiske diametre målt uden tilsat salt. I tabellen ses også hvor meget diameteren forøges fra pH 3 til pH 11. Ud fra målingerne er kernediameter udregnet med ligning 3.15 på side 28, disse diametre ses også i tabellen. Det blev observeret at størrelsesmålingerne varierede meget, også indenfor den enkelte målings tre undermålinger. Derfor er diametrene fremkommet ved at de enkelte målinger fra de to bestemmelser er vurderet samlet. Hvis 95 % konfidensintervallet ikke var under 20 nm, blev målingen, der lå længst fra gennemsnittet af de tilbageværende målinger, fjernet indtil konfidensintervallet kom ned under 20 nm.

Tabel 4.3: Referencemålinger af partiklernes hydrodynamiske diameter målt uden tilsat salt ved pH 3 (D_{ref}) og pH 11 $(D_{ref,pH=11})$. I tabellen er forøgelsen af diameteren samt den udregnede kernediameter (D_{kerne}) også vist.

	PSAA-0	PSAA-7,6	PSAA-14,2	PSAA-24,9	PSAA-45,3
D_{ref} [nm]	382 ± 14	348 ± 18	396 ± 15	232 ± 7	316 ± 17
$D_{ref, pH=11}$ [nm]	414 ± 19	356 ± 19	459 ± 16	310 ± 7	777 ± 19
Forøgelse [%]	8	2	16	34	146
D_{kerne} [nm]	382 ± 14	345 ± 18	384 ± 14	216 ± 7	265 ± 14

Det ses at diameteren ved lav pH ikke er ens eller er umiddelbart afhængig af acrylsyreindholdet. PSAA-24,9 indeholder partiklerne med den mindste diameter, mens PSAA-14,2 indholder de største partikler. Diameteren af partiklerne i PSAA-0 øges med 8 % selvom de ikke indeholder acrylsyre, og derfor ikke forventes af ændre størrelse. Ved de øvrige modelstoffer stiger forøgelsen med acrylsyreindholdet.

Kernediametrene af de forskellige modelstoffer er ikke ens. De mindste diametre ses ved PSAA-24,9 og PSAA-45,3 med det største acrylsyreindhold. Da der på partiklerne i PSAA-0 ikke kan være en polyacrylsyreskal er kernediameteren her sat lig referencemålingen fra pH 3.

Ud fra diametrene målt ved referencemålingerne ved pH 3 og kernediameteren er både partikelkoncentrationen og den hydrodynamiske volumenfraktion af partiklerne i modelstofsuspensionerne udregnet med henholdsvis ligning 3.20 på side 30 og ligning 3.18 på side 29. Disse værdier kan ses i tabel 4.4. For at undersøge hvor nøjagtig konfidensintervallet er, er konfidensintervallet forsøgt udregnet både som ellers, men også med antagelse af en usikkerhed på densiteten på 10 %.

1	T	$\langle 1 \rangle$			
	PSAA-0	PSAA-7,6	PSAA-14,2	PSAA-24,9	PSAA-45,3
$\omega \left[\frac{\text{partikler}}{L} \right]$	$7,2 \cdot 10^{14}$	$12 \cdot 10^{14}$	$7 \cdot 10^{14}$	$34 \cdot 10^{14}$	$16 \cdot 10^{14}$
Uden usikkerhed på ρ	$\pm 0,8{\cdot}10^{14}$	$\pm 3.10^{14}$	$\pm 1.10^{14}$	$\pm 5.10^{14}$	$\pm 4.10^{14}$
Med usikkerhed på ρ	$\pm 1,\! 6{\cdot}10^{14}$	$\pm 5.10^{14}$	$\pm 3.10^{14}$	$\pm 10.10^{14}$	$\pm 5.10^{14}$
$\varphi \left[\frac{\text{L partikler}}{\text{L}} \right]$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$2,4{\cdot}10^{-2}$	$2,2{\cdot}10^{-2}$	$2,7{\cdot}10^{-2}$
Uden usikkerhed på ρ	$\pm 0,3 \cdot 10^{-2}$	$\pm 0,9{\cdot}10^{-2}$	$\pm 0,6 \cdot 10^{-2}$	$\pm 0,4 \cdot 10^{-2}$	$\pm 0,7{\cdot}10^{-2}$
Med usikkerhed på ρ	$\pm 0,5{\cdot}10^{-2}$	$\pm 1,2{\cdot}10^{-2}$	$\pm 0,9{\cdot}10^{-2}$	$\pm 0,7{\cdot}10^{-2}$	$\pm 0,9{\cdot}10^{-2}$

Tabel 4.4: Oversigt over partikelkoncentrationen (ω) og den hydrodynamiske volumenfraktion af partiklerne i modelstofsuspensionerne (φ).

Partikelkoncentrationen svinger fra 7,2·10¹⁴ til 34·10¹⁴ $\frac{\text{partikler}}{\text{L}}$. Konfidensintervallet er højere hvis usikkerheden på densiteten medtages og ved PSAA-7,6 og PSAA-14,2 er den næsten det halve af partikelkoncentrationen.

Den hydrodynamiske volumenfraktion af partiklerne i modelstofsuspensionerne ligner hinanden mere end partikelkoncentrationen, den svinger nemlig kun fra $2,09\cdot10^{-2}$ til $2,68\cdot10^{-2} \frac{\text{L partikler}}{\text{L}}$. Også her er der forskel på konfidensintervallet alt efter om usikkerheden på densiteten medtages, dog er forskellen mindre end ved partikelkoncentrationen. Ved PSAA-7,6 nærmer konfidensintervallet sig igen det halve af værdien.

Størrelsesmålingerne på modelstofferne målt med tilsat salt kan ses i figur 4.16, figur 4.17, figur 4.18 og figur 4.19 for henholdsvis PSAA-7,6; PSAA-14,2; PSAA-24,9 og PSAA-45,3. Der er ingen målinger for PSAA-0 da målingerne på denne suspension ikke overholdt kriterierne for monomodale partikler. Derfor antages det at diameteren målt uden salt ved pH 3, er tilsvarende den ved tilstedeværelse af salt.

Også når der var tilsat salt kunne størrelsesmålingerne varierer meget. Derfor er diametrene fremkommet ved at de enkelte målinger fra en bestemmelse er vurderet. Hvis 95 % konfidensintervallet var over 22 nm, blev målingen, der lå længst fra gennemsnittet af de tilbageværende målinger, fjernet indtil konfidensintervallet kom ned på maksimal 22 nm. Hvis der på det punkt kun er to målinger tilbage frasorteres hele målesættet. Først herefter blev der fundet et gennemsnit af de to bestemmelser.

Figur 4.16 viser den hydrodynamiske diameteren målt på PSAA-7,6.



Figur 4.16: Den hydrodynamiske diameter af partiklerne i PSAA-7,6 målt på DLS. De sorte romber viser målingerne ved de forskellige pH-værdier. Den stiplede grå linie viser et gennemsnit heraf. Den hvide firkant viser den første måling fra før pH blev indstillet.

Det ses at der ikke er en tendens til at diameteren øges med pH. Alle målinger ligger i det samme område, og for alle pH-værdier undtagen fire er gennemsnittet indenfor målingernes konfidensinterval. Konfidensintervallet på det udregnede gennemsnit er ± 3 nm. Den første måling fra før indstilling af pH-værdien, markeret med hvid firkant i figur 4.16, ligger noget lavere end de andre målinger i grafen.

Størrelsesmålingerne på PSAA-14,2 ses i figur 4.17. Ved dette modelstof var der også problemer med at flere målinger ikke overholdt kriterierne for monomodale partikler, derfor er størrelsesmålinger ved flere pH-værdier frasorteret.



Figur 4.17: Den hydrodynamiske diameter af partiklerne i PSAA-14,2 målt på DLS. De sorte romber viser målingerne ved de forskellige pH-værdier. Den hvide firkant viser den første måling fra før pH blev indstillet.

I figur 4.17 er diameteren større end for partiklerne i PSAA-7,6. Heller ikke i dette tilfælde se en tydelig tendens til stigning i diameteren ved de højere pH-værdier. Dog kan det se ud som om der fra pH 8 og op er et plateau. Målingerne ved pH 4,5 og pH 7,5 ligger lavere end dette plateau, og kunne være en del af et andet plateau. Igen ligger den første måling lavere end resten.



Figur 4.18 viser den hydrodynamiske diameter målt på partiklerne i PSAA-24,9.

Figur 4.18: Den hydrodynamiske diameter af partiklerne i PSAA-24,9 målt på DLS. De sorte romber viser målingerne ved de forskellige pH-værdier. Den hvide firkant viser den første måling fra før pH blev indstillet.

Der ses en tydelig stigning i diameteren når pH stiger. Stigningen ses fra et plateau under pH 4,5 til et nyt plateau over pH 7,5. Kun målingen ved pH 7 ligger højere end den kurve resten af målingerne tegner. Selve diameteren er ved alle pH-værdier noget under den der ses i både figur 4.16 og figur 4.17. Første måling ligger lige på kurven de øvrige målinger tegner.
Størrelsen af partiklerne i PSAA-45,3 ses i figur 4.19. Ved pH 3 overholdt målingerne ikke kriterierne for monomodale partikler, så dataene er frasorteret ved denne pH.



Figur 4.19: Den hydrodynamiske diameter af partiklerne i PSAA-45,3 målt på DLS. De sorte romber viser målingerne ved de forskellige pH-værdier. Den hvide firkant viser den første måling fra før pH blev indstillet.

Igen ses der en klar stigning af diameteren, dog noget større end i figur 4.18. Der ses ikke et klart plateau før stigningen i diametrene, men der er et tydeligt plateau efter pH 8. Den eneste måling, der ligger lidt uden for den kurve de andre tegner, er målingen ved pH 6. I dette tilfælde ligger første måling højere end den kurve de andre målinger tegner. For at få et overblik over skallens opbygning er længden af polyacrylsyrekæderne i skallen, antal polyacrylsyrekæder i skallen, samt arealet pr. polyacrylsyrekæde udregnet med henholdsvis ligning 3.21, ligning 3.22, ligning 3.23 og ligning 3.24. Tabel 4.5 viser en oversigt over resultaterne til beskrivelse af skallens opbygning.

Tabel 4.5: Oversigt over længden af polyacrylsyrekæderne i skallen $(L_{kæde})$, antallet af polyacrylsyrekæder i skallen (v) og arealet pr. polyacrylsyrekæde på både kerneoverfladen (ς_{kerne}) og ved partikelkanten ved pH 11 (ς_{kant}) . Hvor meget mindre arealet pr. polyacrylsyrekæde er ved kerne end ved kanten er også udregnet.

	PSAA-0	PSAA-7,6	PSAA-14,2	PSAA-24,9	PSAA-45,3
$L_{\text{kæde}} [\text{nm}]$	16 ± 12	5 ± 13	37 ± 11	47 ± 5	256 ± 12
v	-	$3.10^5 \pm 8.10^5$	$2.10^5 \pm 1.10^5$	$7.10^4 \pm 1.10^4$	$8.10^4 \pm 2.10^4$
$\varsigma_{kerne} \ [nm^2]$	-	1 ± 3	2 ± 1	$2,2 \pm 0,4$	3 ± 1
ς_{kant} pH 11 [nm ²]	-	2 ± 4	3 ± 1	3 ± 1	9 ± 2
Arealforskel [%]	-	18	26	35	70

Hvis der ses bort fra PSAA-0, stiger længden af polyacrylsyrekæderne med acrylsyreindholdet. Udregningerne giver partiklerne i PSAA-0 en polyacrylsyrekædelængde på 16 nm, selvom der ikke er acrylsyre i partiklerne. Det ses at antallet af polyacrylsyrekæder er størst ved de laveste acrylsyremængder. Dog er konfidensintervallet her så stort at der reelt ikke kan siges noget om dette antal. Arealet pr. polyacrylsyrekæde stiger samtidig med acrylsyremængden både hvis der ses på kerneoverfladen og partikeloverfladen ved pH 11. Igen er konfidensintervallet for PSAA-7,6 så stort at der reelt ikke kan siges noget om denne. Det procentvise mindre areal ved kerneoverfladen stiger med acrylsyremængden.

4.3 Eksperimentelle værdier af pK_{app}

For modelstofferne med polyacrylsyre er der udregnet eksperimentelle værdier af pK_{app} . Disse kan ses i figur 4.20, figur 4.21, figur 4.22 og figur 4.23 for henholdsvis PSAA-7,6; PSAA-14,2; PSAA-24,9 og PSAA-45,3.



Figur 4.20: Eksperimentelle værdier af pK_{app} som funktion af α for PSAA-7,6. De sorte, lysegrå og mørkegrå romber er henholdsvis fra 1., 2. og 3. titrering.



Figur 4.21: Eksperimentelle værdier af pK_{app} som funktion af α for PSAA-14,2. De sorte, lysegrå og mørkegrå romber er henholdsvis fra 1., 2. og 3. titrering.



Figur 4.22: Eksperimentelle værdier af pK_{app} som funktion af α for PSAA-24,9. De sorte, lysegrå og mørkegrå romber er henholdsvis fra 1., 2. og 3. titrering.



Figur 4.23: Eksperimentelle værdier af pK_{app} som funktion af α for PSAA-45,3. De sorte, lysegrå, mellemgrå og mørkegrå romber er henholdsvis fra 1., 2., 3. og 4. titrering.

I alle figurerne har pK_{app} -kurven en anden hældning ved både lave og især høje værdier af α i forhold til kurven i midten. pK_{app} -værdierne for PSAA-7,6 ligger mere spredt end de andre.

For at få en ide om værdien af pK_0 er graferne forsøgt ekstrapoleret til skæringen med pK_{app} -aksen. Dette er gjort ud fra alle værdier af α , der ligger imellem 0,1 og 0,9. Dette stykke af graferne er tilnærmelses vis lineær så ekstrapoleringen er lavet ud fra en linearisering af disse værdier. Skæring med pK_{app} -aksen samt hældningen af disse lineariseringer ses i tabel 4.6. Hældningen er medtaget for nemmere af kunne sammenligne forløbet af graferne med modellernes værdier.

Tabel 4.6: Oversigt over skæring med pK_{app} -aksen samt hældningen af lineariseringerne af pK_{app} -graferne.

	PSAA-0	PSAA-7,6	PSAA-14,2	PSAA-24,9	PSAA-45,3
Skæring	-	$5,\!10$	4,96	4,95	4,72
Hældningen	-	$3,\!80$	1,94	1,84	2,01

Skæringen ligger for alle modelstoffer i området 4,72-5,10, hvilket er tæt på hinanden. Hældningen af ekstrapoleringen for PSAA-7,6 er stejlere end de andre, som alle ligger i samme område.

4.4 Diskussion af de eksperimentelle resultater

Generelt er det antaget at temperaturen var 25 °C ved alle forsøg. Den reelle temperatur kunne selvfølgelig godt svinge, både i løbet af den enkelte dag og fra dag til dag. Men temperaturudsvingene har ikke været markante. Antagelse om temperaturen er lavet for at have et fælles grundlag at behandle alle data på.

Konfidensinterval udregningerne er kun lavet på baggrund af dobbelt- og trippelbestemmelserne. Dette er gjort af praktiske årsager, da disse usikkerheder er kendte. At der ikke er medtaget usikkerheder på f.eks. densiteter giver selvfølgelig en fejlkilde. Derfor er der i et enkelt tilfælde udregnet to konfidensintervaller, hvor den ene medtager et gæt på usikkerheden af densiteten.

4.4.1 Diskussion af valideringen af titreringsmetoden

På figur 4.1 til figur 4.4 ses valideringen af titreringsmetoden. Det ser ud til at de to titreringer med henholdsvis base og syre på det enkelte modelstof, har samme forløb. På titreringskurverne ses der kun små forskelle på hvor stejle kurverne er for de to titranter ved samme pH, hvilket tyder på at der har været tid nok til indstilling af ligevægten imellem bulk og skal imellem hver tilsætning. Bufferplottene ligger dog ikke helt oven i hinanden, men selve udsvingene kommer ved de samme pH-værdier. At udsvingene kommer ved samme pH-værdi tyder på at titreringen ikke var for hurtig, da dette ville forskyde toppene. Altså må titreringsmetoden være brugbar. Derved kan alle titreringer betragtes som nøjagtige og præcise, hvorved de kan bruges til kalibrering og validering af modellerne.

4.4.2 Diskussion af karaktiseringen af modelstofferne

Trippelbestemmelserne på tørstofindholdet i modelstofsuspensionerne var meget ens, hvilket ses på konfidensintervallet i tabel 4.1 på side 59. Ved en enkelt af suspensionerne blev der spildt lidt stof, sådan at tørstoffet kun er bestem med dobbeltbestemmelse. Dette har dog ikke indvirket på usikkerheden, da dobbeltbestemmelserne var så ens at de gav det mindste konfidensinterval.

Ændringen i tørstofindholdet fra den ene suspension til den anden er begrænset. Derfor burde det ikke give problemer med modelvalideringen af mængderne af modelstofsuspension er afmålt på basis af volumen og ikke på basis af tørstof. Koncentrationsforskellen af partikler i de forskellige systemer vil være lille, når tørstofindholdet ligner hinanden.

Generelt har titreringerne givet fine titreringskurver, hvor gentagelserne ligner hinanden. Den eneste suspension hvor der ses lidt forskel imellem titreringerne er PSAA-45,3, se figur 4.13 på side 66. Her ligger 4. titreringskurve lidt lavere end de andre i starten af titreringen, mens kurven for 2. titrering ligger lavere end de andre når pH nærmere sig 11. 2. og 4. titrering er ikke lavet samme dag, så forskellene skyldes ikke den lille forskel i titrant koncentration. At det er titreringer fra forskellige dage, der skiller sig ud, og at disse titreringerne følger de andre fint i noget af pH-intervallet tyder på at ingen af titreringerne falder udenfor. Hvorved de alle benyttes i den videre udregning.

Gran plottene er generelt meget lineære. Alle de lineariserede kurver er lineære i områderne længst væk fra skæringerne med titrant volumen aksen. Selv ved de største titrant volumener er de modificerede F4 plot lineære, hvilket viser at CO_2 problemet fra titreringsmetodeudviklingen ikke er tilstede her.

Ud fra Gran plottene ses en tendens til at de modificerede F1 funktion afbøjer mere fra lineariseringen jo mere polyacrylsyre, der er i modelstofferne. Dette skylles at den lineære sammenhæng for den modificerede F1 funktion bygger på antagelse af at alt H_3O^+ i systemet stammer fra den tilsatte $HClO_4$, hvilket passer bedre tæt på ækvivalentspunktet når der er mindre polyacrylsyre, der også kan bidrage til H_3O^+ mængden.

Det tilgængelige acrylsyreindhold i partiklerne stiger med mængden af acrylsyre i partiklerne, se tabel 4.2 på side 67, hvilket er helt som forventet. Dog er det ikke forventet at PSAA-0 uden acrylsyre skulle have en tilgængelig mængde acrylsyre. Udregningerne ud fra Gran plottet giver et acrylsyreindhold på $0,05 \pm 0,03 \frac{\text{mmol}}{\text{g TS}}$ i PSAA-0. Indholdet af svage syre kan derved ikke være nul medtaget konfidensintervallet. Fejlen tilskrives usikkerheder ved brug af Gran plot og ikke en tilstedeværelse af polyacrylsyre. Når dataene fra Gran funktionerne lineariseres er det svært at få to lineariseringer, der ender i helt samme punkt. Derfor vil Gran plottene altid give et lille indhold af svag syre, selv om det ikke er tilstede. Mængden af syre bestemt i dette tilfælde er minimalt, og kan derved tilskrives denne usikkerhed.

Når det tilgængelige indhold at acrylsyregrupper sammenlignes med den tilsatte mængde acrylsyre ved syntesen af partiklerne, fås en sammenhæng, der passer godt med den af Hinge (2006) bestemte, se figur 4.15 på side 68. Ved et af datapunkterne ligger den af Hinge (2006) bestemte sammenhængen dog ikke inden for konfidensintervallet. Denne afvigelse kan eventuelt skyldes usikkerheder omkring syntesen og betyder derfor ikke nødvendigvis at sammenhængen ikke eksisterer. Derfor forventes det at antagelsen om at 5 masse-%-point acrylsyren sidder i kernen passer rimelig godt. Hvorved antagelsen ikke burde være skyld i fejl ved udregningerne hvor den er benyttet.

Det var svært at indstille pH ved størrelsesmålingerne. Derfor har pH varieret lidt i forhold til den ønskede værdi. Ved hver størrelsesmåling er der målt på to forskellige opløsninger med hver deres pH-indstilling. De to pH-indstillinger gør at usikkerheden i forhold til pH minimeres for gennemsnit størrelsen. Hvorved pH kan antages at være den ønskede værdi. Det at pH var svær at indstille giver også en usikkerhed i forhold til om den målte pH ved indstillingen var tilsvarende den faktiske pH ved alle undermålingerne. Det har ikke været muligt at tjekke dette, men der har ikke været en tendens til generel stigning eller fald i undermålingerne, så det antages ikke at være et problem.

Generelt svingede størrelsen for de enkelte undermålinger. Derfor blev målinger der lå langt var de andre frasorteret. Dette blev gjort ved at fjerne de målinger der lå længst fra gennemsnittet indtil konfidensintervallet kom ned på et ønsket niveau. Der var ingen tendens til at det enten var de højeste eller de laveste værdier, der blev fjerne. Det, sammenholdt med at de fremkommende diametre viser forventede tendenser ved sammenligning med hinanden, gør at de fremkommende diametre er troværdige.

Ved referencemålingerne af størrelsen uden tilsat salt ses en stigning i den hydrodynamiske diameter for alle stoffer fra pH 3 til pH 11, se tabel 4.3 på side 69. Her er den udregnet kernediameter også vist. Hvis der ses bort fra PSAA-0 er størrelsesforøgelsen større jo mere polyacrylsyre modelstoffet indeholder. Dette er forventet da mere polyacrylsyre betyder forholdsvis mere skal, som kan kvælde vand. Ved PSAA-0, der ikke har en polyacrylsyreskal, ses en forøgelse af diameteren på 8 %. Dette er noget uventet da polystyren skulle være inkompressibel, og derfor ikke kvælde vand. Der er ikke fundet en forklaring på denne ændring af diameteren, så ændringen tilskrives en fejlmåling.

Kernediameteren for partiklerne i PSAA-0 er antaget at være den samme som referencemålingen ved pH 3. Hvis polystyrenen er inkompressibel er denne antagelse helt reel, da partiklerne så ikke vil kunne ændre størrelse. Derfor passer antagelsen om at diameteren er den sammen når der er tilsat salt også.

Selve størrelsen af partiklerne, når de ikke har kvældet vand ved pH 3, ser ikke ud til at hænge sammen med acrylsyreindholdet. Størrelsen svinger en del og især PSAA-24,9 ligger langt fra de andre. Det samme gælder for de udregnede kernediametre.

Ionstyrken ved referencemålingerne blev maksimalt 0,002 M. Den højeste ionstyrke blev opnået ved den ene bestemmelse ved pH 11. Der var ingen generel tendens til at denne bestemmelse gav mindre undermålinger end den anden bestemmelse ved denne pH. Derfor ses denne ionstyrke ikke som et problem.

Modelstofsuspensionerne er karakteriseret med hensyn til partikelkoncentrationen og den hydrodynamiske volumenfraktion af partiklerne, se tabel 4.4 på side 69. Til begge disse parametre er der udregnet to konfidensintervaller, et kun ud fra de kendte usikkerheder og et hvor det antages at densiteten har en usikkerhed på 10 %. Den sidste er lavet for at undersøge nøjagtigheden af konfidensintervallet. Partikelkoncentrationen svinger en del fra den ene suspension til den anden. Dette skyldes både forskelle i tørstofindhold og partikelstørrelser. Den hydrodynamiske volumenfraktion af partiklerne minder mere om hinanden. Det ses at medregning af en 10 % usikkerhed på densiteten giver størst ændring i konfidensintervallet for partikelkoncentrationen. Partikelkoncentrationen benyttes kun til modellerne igennem udregning af den hydrodynamiske volumenfraktion, så en stor usikkerhed på partikelkoncentrationen betyder mindre for usikkerheden af modellerne. Det vil sige at en usikkerhed på densiteten kun har mindre betydning for modellerne.

Det var ikke muligt at måle størrelsen af partiklerne i PSAA-0 når der var salt tilsat. De enkelte målinger overholdt ikke kriterierne for monomodale partikler. Dette problem var også tilstede ved PSAA-14,2 og ved pH 3 ved PSAA-45,3. Partikler fremstillet med samme metode, som de benyttede, har vist sig at være monodisperse [Hinge, 2006]. Det sammenholdt med at alle partiklerne overholdt kriterierne når der ikke var tilsat salt gør at fejlen ikke kan tilskrives at partiklerne ikke er monomodale. En årsag kan være at partiklerne er aggregeret. Dette er meget sandsynligt for PSAA-0 og PSAA-45,3 ved pH 3, da partiklerne her ikke har ladninger fra polyacrylsyren. Dette er dog ikke tilfældet for PSAA-14,2 ved alle pH-værdierne hvor problemet er, så det kan ikke være forklaringen her. Forklaringen ved PSAA-14,2 kendes ikke.

Den hydrodynamiske diameter af partiklerne i PSAA-7,6 ser ud til at være konstant uanset pH, se figur 4.16 på side 70. Det er ikke overraskende hvis de første 5 masse-%-point acrylsyre sidder i kernen. Det giver nemlig ikke meget acrylsyre tilovers til at danne en skal. Derfor sidder de deprotonerede acrylsyregrupper ikke tæt nok til at vandkvældning detekteres.

Gennemsnitværdien af diameteren udregnet på baggrund af målinger på partiklerne i PSAA-7,6 ligger ikke indenfor alle konfidensintervallerne for de enkelte diametre. Der er både diametre der ligger højere og lavere. Årsagen til at enkelte diametre ikke passer med gennemsnittet kan selvfølgelig være at partiklerne ikke har samme størrelse eller usikkerheder, der ikke er medregnet i konfidensintervallet.

De hydrodynamiske diametre for partiklerne i PSAA-14,2 ses i figur 4.17 på side 71. Der ses ikke en tydelig tendens til at den hydrodynamiske diameter stiger når pH bliver højere. Dog ses der et plateau for diameteren fra pH 8 og op. Det større acrylsyreindhold i partiklerne gør at manglen af en tydelig stigning i diameteren ikke tilskrives de samme årsager som ved partiklerne i PSAA-7,6. Der var generelt problemer med måling af den hydrodynamiske diameter af partiklerne i PSAA-14,2, hvilket ses ved at det ved flere pHværdier ikke har været muligt at få en måling. Årsagen til at lige netop disse partiklerne i PSAA-14,2 tilskrives fejlmålinger på grund af de generelle problemer med målingerne.

Hvis plateauet fra pH 8, er et reelt billede af den hydrodynamiske diameter af partiklerne i PSAA-14,2, virker de hydrodynamiske diameter ved pH 4,5 og 7,5 realistiske, da disse ligger lavere end plateauet. Derfor er det kun de hydrodynamiske diametre ved pH 4,5; pH 7,5 og over pH 8 der benyttes til modelvalidering.

Den hydrodynamiske diameter af partiklerne i både PSAA-24,9 og PSAA-45,3 vokser tydeligt med pH, se figur 4.18 på side 72 og figur 4.19 på side 73. For partiklerne i PSAA-24,9 ses et start plateau under pH 4,5. For partiklerne i PSAA-45,3 ses der ikke er start plateau, hvilket kan skyldes den manglende måling ved pH 3. Partiklerne i begge suspensionerne har et plateau ved de højeste pH-værdier. For partiklerne i PSAA-24,9 er dette efter pH 7,5, mens det er efter pH 8 ved PSAA-45,3. Altså stiger størrelsen af partiklerne i PSAA-45,3 over et større pH-interval, hvilket kan skyldes det højere acrylsyreindhold.

Den hydrodynamiske diameter ved pH 7 for partiklerne i PSAA-24,9 er lidt højere end de øvrige, hvis der ikke ses på konfidensintervallet. Derfor er der til modelkalibreringen brugt en gennemsnitsværdi for denne diameter udregnet fra de hydrodynamiske diametre ved pH 6,5 og pH 7,5.

Sænkningen af ionstyrken ved ændringen af pH var minimal og regnes ikke for en fejlkilde. Hvis det havde været en fejlkilde ville diameteren af partiklerne blive ved med at stige i stedet for at lande på et plateau. For partiklerne i PSAA-45,3 ses der en meget svag stigning af den hydrodynamiske diameter ved de højeste pH-værdier, men dette ses ikke for partiklerne i PSAA-24,9. Hvis den meget svage stigning ved PSAA-45,3 skyldes ionstyrken, er denne så lille at den alligevel ikke er en fejlkilde.

Den første måling af den hydrodynamiske diameter fra før pH blev indstillet er også afbilledet for partiklerne. Denne diameter falder udenfor de andre ved både PSAA-7,6; PSAA-14,2 og PSAA-45,3; mens den passer til de andre ved PSAA-24,9. Ved PSAA-7,6 og PSAA-14,2 giver denne måling en mindre diameter end forventet ud fra de andre målinger, mens målingen ved PSAA-45,3 giver en større hydrodynamiske diameter end forventet. Der ses altså en tendens til at første måling ligger under de øvrige ved lavt acrylsyreindhold og over ved højt acrylsyreindhold. Umiddelbart kunne det forventes at målingen lå forkert på grund at diameteren ikke passede til pH-værdien. Men hvis den hydrodynamiske diameter af partiklerne i PSAA-7,6 ikke ændres med pH kan dette ikke være tilfældet her. En anden mulighed er at koncentrationen af partikler påvirker størrelsen, og at der således ikke er ligevægt ved den første måling efter fortyndingen. Hvis dette var tilfældes burde koncentrationsfortyndingen påvirke alle partiklerne ens. Så denne forklaring er heller ikke sandsynlig. En tredje mulighed er ændringen af ionstyrken ved pH-indstillingen. Ionstyrken ved første måling er højre end ved de øvrige. En sænkning i ionstyrken vil give en udstrækning af polyelektrolytterne. Altså vil den første diameter skulle være lavere end de andre, hvis ionstyrken er skyld i forskellen. Dette er ikke tilfældet ved PSAA-45.3 hvor partiklerne på grund af det høje acrylsyreindhold forventes at have den største afhængighed af ionstyrken. Derfor kan afvigelsen ikke tilskrives ionstyrken. Hvad forklaringen på at den første diameter ikke altid passer med de øvrige kendes altså ikke, og det kan derfor ikke bekræftes at der er en sammenhæng med acrylsyreindholdet. Sammenlignes målingerne ved pH 3 med tilsat salt med referencemålinger uden tilsat salt ses det at den hydrodynamiske diameter for partiklerne i både PSAA-7,6 og PSAA-24,9 er størst, når der er salt tilstede. Ved de øvrige suspensioner kan denne sammenligning ikke laves da der ikke er målinger ved pH 3 med tilsat salt. At den hydrodynamiske diameter er størst når der er salt tilsat burde være umuligt så længe at polyacrylsyren er helt protoneret, hvilket den er ved pH 3. Den eneste forklaring på denne udvidelse må derfor være at selve størrelsesmålingerne er usikre.

Størrelsesmålingerne har ikke altid vist det forventet, og i flere tilfælde er der målinger, der ikke kan forklares. Overordnet set er der dog en del resultater, der passer med det forventet. F.eks. ses der ved modelstofferne med størst acrylsyreindhold en tydelig udvidelse med pH, selvom en del data er frasorteret. Derfor regnes målingerne overordnede som anvendelig til brug ved kalibering og validering af modellerne.

Opbygningen af de forskellige modelstoffers polyacrylsyreskaller er ikke helt ens, hvilket ses i tabel 4.5 på side 73. Ses der bort fra partiklerne i PSAA-0 så stiger længden af polyacrylsyrekæderne med acrylsyreindholdet, hvilket er som forventet. At partiklerne i PSAA-0 ser ud til at have polyacrylsyrekæder må, som før diskuteret, tilskrives en målefejl.

Antallet af kæder ser ud til at være størst ved partiklerne med det laveste acrylsyreindhold, hvilket betyder at disse partikler har mange korte kæder. Dog kan der ikke siges noget med sikkerhed for PSAA-7,6 på grund af det store konfidensinterval.

Antallet af polyelektrolytkæder siger i sig selv ikke noget om hvor tæt de sidder da kernediametrene ikke er ens. Derfor er arealet pr. kæde udregnet ved kerneoverfladen og ved partikelkanten. Det ses at arealet pr. kæde ved kerneoverfladen er stor set ens for alle modelstofferne. Hvis konfidensintervallet medregnes kan de enkelte arealer ikke skilles ad. Ved partikelkanten er arealet derimod ikke ens. Det hænger sammen med at arealforskellen mellem kerneoverfladen og partikelkanten vokser med acrylsyreindholdet.

Altså er de forskellige modelstoffer ikke helt ens opbygget. Selve kernediameteren ser ud til at være tilfældig, og især partiklerne i PSAA-24,9 har en anden størrelse end de øvrige partikler. Ses der på hvor tæt polyacrylsyrekæderne sidder ved kerneoverfladen er der ikke forskel på de forskellige modelstoffer. Altså ligner forholdene ved kerneoverfladen hinanden for alle modelstofferne, men længere ude i skallen ændres dette.

Studeres modelstofferne opførsel afhængig af acrylsyreindholdet, ses det at der skal en given mængde polyacrylsyre til for at der opnås kvældning af vand. Ud fra graferne, der viser de hydrodynamiske diametre af partiklerne ved forskellige pH-værdier, er det tydeligt at størrelsen af vandkvældningen afhænger at acrylsyreindholdet. Længden af polyacrylsyrekæderne afhænger også af acrylsyreindholdet. Derved må vandkvældningen også afhænge af længden af polyacrylsyrekæderne.

4.4.3 Diskussion af de eksperimentelle værdier af pK_{app}

De udregnede eksperimentelle værdier af pK_{app} for de forskellige modelstoffer ses i figur 4.20 til figur 4.23. Det ses at spredningen af værdierne for de enkelte bestemmelser er størst for PSAA-7,6. Der er dog også spredning imellem 1. og 2. titreringen og 3. og 4. titrering af PSAA-45,3. Ved PSAA-45,3 kunne denne spredning skyldes at de to hold titreringer ikke er lavet samme dag. Forskellen ses ikke på selve titreringskurverne, men omregningen af dataene til logaritmiskskala, kan tydeliggøre små forskelle. Ved PSAA-7,6 kan spredningen skyldes at den lille mængde polyacrylsyre giver en stor usikkerhed på udregningen af dissociationsgraden. En lille fejl i aflæsningen af volumen ved ækvivalentspunktet for $HClO_4$ i Gran plottet vil give en større usikkerhed for PSAA-7,6 end for de andre suspensioner, da der ved PSAA-7,6 arbejdes med meget små volumener titrant. På graferne ses det at ved de høje og lave dissociationsgrader har pK_{app} -kurven en anden hældning i forhold til midte. Dette kan selvfølgelig skyldes at pK_{app} ændres meget ved disse dissociationsgrader, men kan også skyldes usikkerheder i udregningen. Ved de mindste og største dissociationsgrader er følsomheden af pK_{app} -udregningen over for aflæsningsfejl af ækvivalentspunktet for $HClO_4$ i Gran plottet størst. Dette gør de yderste punkter på graferne mindre sikre end de midterste, og kan derved være forklaringen på de store udsving.

Ekstrapoleringen for at få en ide om værdien af pK_0 er lavet som en linearisering ud fra de midterste dissociationsgrader. Selve sammenhængen imellem pK_{app} og dissociationsgraden er ikke lineær. Linearisering er dog valgt, som bedste bud på en ekstrapolering. Kun dissociationsgraderne imellem 0,1 og 0,9 benyttes for at undgå usikkerheden fra aflæsningen af Gran plottet.

De lineariserede kurvers skæringen med pK_{app} -aksen er meget ens, se tabel 4.6 på side 76. De ligger fra 4,72 til 5,10 hvilket er i området omkring pK_a -værdien for propansyre på 4,87. Altså giver lineariseringen et godt bud på pK_0 .

Sammenlignes de eksperimentelle værdier af pK_{app} , ses det, at PSAA-14,2; PSAA-24,9 og PSAA-45,3 minder meget om hinanden, mens PSAA-7,6 skiller sig ud. Dette ses tydeligst på hældningen af ekstrapoleringen. PSAA-7,6 med mindst polyacrylsyre har den stejleste kurve, hvilket vil sige at pK_{app} varierer mest med dissociationsgraden. Dette er overraskende for den mindre acrylsyremængde gør "polyelektrolyt effekten" mindre da den enkelte deprotonering kan blive påvirket at færre i forvejen deprotonerede acrylsyregrupper. En mulig årsag til den stejlere kurve kan ligge i ladningen fra initiatoren brugt ved syntesen. Denne ladning må have en forholdsvis større betydning jo mindre polyacrylsyre, der er tilstede. Initiatoren er ladet ved alle pH-værdier, og vil derfor kunne påvirke deprotoneringen af polyacrylsyren selv ved lave dissociationsgrader. Initiator ladningen vil altså kunne gå ind og skabe en "polyelektrolyt effekt", der påvirker acrylsyregrupperne. Denne effekt vil have størst betydning ved PSAA-7,6 på grund af den lille acrylsyremængde, og kan derfor være grunden til at pK_{app} -værdierne for PSAA-7,6 skiller sig ud.

Dissociationsgraden til udregning af de eksperimentelle pK_{app} -værdier er udregnet ved brug af aktivitetskoefficienter. Disse aktivitetskoefficienter er udregnet under antagelse af ens ionstyrken i hele systemet. Ionerne i systemet fordeler sig i mellem bulk og skallen. Volumen af bulk er meget større end volumen af partiklerne selv inden fortynding, hvilket kan ses af den hydrodynamiske volumenfraktion i tabel 4.4 på side 69. Derved er volumen af bulk meget større end volumen af skallen. Denne store forskel i volumen gør at ionstyrken i bulk ikke ændres meget selvom ionstyrken stiger i skallen. Derved er antagelsen rimelig at bruge til udregningen.

5. Modellerede resultater

I det følgende præsenteres de fremkommende modelversioner. Først sammenlignes modellerne med de eksperimentelle data fra titrering af PSAA-24,9 ved både at sammenligne med titreringskurverne og pK_{app} -værdier. Herefter er de enkelte modelversioner nærmere undersøgt med hensyn til hvilket system de beskriver. Her tænkes på hvilke koncentrationsprofiler, Donnan radiuser, ionstyrker og aktivitetskoefficienten modelversionerne giver.

5.1 Sammenligning med eksperimentelle værdier

Figur 5.1 og figur 5.2 viser en sammenligning af 1. titreringskurve for PSAA-24,9 med data udregnet fra de dissociationsgrader de forskellige modelversioner har givet. Figur 5.1 sammenligner de tre første modelversioner, hvor forskellen er antallet af zoner i skallen, mens figur 5.2 sammenligner de to modelversionerne med en zone i skallen.



Figur 5.1: 1. titreringskurve for PSAA-24,9 sammenlignet med data fra modellerne med varierende zone antal i skallen. De sorte romber er titreringskurven fra 1. titrering. Cirklerne viser modellen med 1 zone i skallen, firkanterne viser modellen med 2 zoner i skallen, mens trekanterne viser modellen med 3 zoner i skallen.

I figur 5.1 ligner modellerne med 2 og 3 zoner i skallen hinanden meget, og der kan ikke ses forskel på dem. De ligger begge lidt til højre for titreringskurven, og har stort set samme dynamik som titreringskurven. Modellen med 1 zone i skallen har et andet forløb end de andre. Ved de mindste titrant volumener ligger modelversionen til venstre for titreringskurven, men ved ca. 1,5 mL krydser den titreringskurven og ligger derved til højre for titreringskurven ved de højere titrant volumener. Selve dynamikken af modelversionen med 1 zone i skallen er ikke tilsvarende titreringskurven.



Figur 5.2: 1. titreringskurve for PSAA-24,9 sammenlignet med data fra modellerne med 1 zone i skallen. De sorte romber er titreringskurven fra 1. titrering. Cirklerne viser modelversionen med 1 zone i skallen, mens krydsene viser modellen med 1 zone i skallen hvor ionkondensation er medtaget.

I figur 5.2 følger de to modelversioner hinanden indtil omkring de 1,5 mL hvor de begge krydser titreringskurven. Herefter ligger modelversionen med ionkondensation længere til højre end den uden. Dynamikken af modellen med ionkondensation ligner titreringen mindre end den uden.

Figur 5.3 og figur 5.4 viser begge sammenligninger af pK_{app} -værdier imellem de eksperimentelt udregnede værdier og værdierne fundet med modellerne. Igen sammenlignes de tre første modelversioner, hvor forskellen er antallet af zoner i skallen, hvilket kan ses i figur 5.3. Figur 5.4 viser en sammenligning af de to modelversionerne med en zone i skallen.



Figur 5.3: Afbildning af pK_{app} som funktion af α for modellerne med varierende zone antal i skallen af PSAA-24,9. De sorte romber er de eksperimentelle værdier fra 1. titrering. Cirklerne viser modellen med 1 zone i skallen, firkanterne viser modellen med 2 zoner i skallen, mens trekanterne viser modellen med 3 zoner i skallen.

Igen følges modelversionerne med 2 og 3 zoner i skallen ad. Disse modeller ligger lavere end de eksperimentelle data ved alle dissociationsgrader. Dynamikken af disse modeller ligner den eksperimentelle meget bortset fra sidste datapunkt. Modelversionen med 1 zone i skallen ligner de eksperimentelle værdier mindre. Dynamikken af modellen er anderledes da den starter med højere værdier end de eksperimentelle, men krydser de eksperimentelle værdier og ender med at have lavere værdier.

Hvis der laves en ekstrapolering i form af en linearisering af alle datapunkterne undtagen det sidste for modelversionen med 2 zoner i skallen fås skæringen med pK_{app} -aksen til 4,60, mens hældningen bliver 1,80.



Figur 5.4: Afbildning af pK_{app} som funktion af α for PSAA-24,9 for modellerne med 1 zone i skallen. De sorte romber er de eksperimentelle værdier fra 1. titrering. Cirklerne viser modelversionen med 1 zone i skallen, mens krydsene viser modelversionen med 1 zone i skallen hvor ionkondensation er medtaget.

I figur 5.4 ses det at de to modeller er ens til en dissociationsgrad på ca. 0,5. Herefter ligger modelversionen med ionkondensation noget lavere end den uden. Derved ligner modelversionen med ionkondensation de eksperimentelle data mindst.

Figur 5.5 viser den forskel i pK_{app} -værdier de forskellige udregningsmetoder af aktivitetskoefficienten giver.



Figur 5.5: Afbildning af pK_{app} som funktion af α for PSAA-24,9. De sorte romber er de eksperimentelle værdier fra 1. titrering. Cirklerne viser modellen med 1 zone og firkanterne viser modellen med 2 zoner. De hvide symboler er hvor aktivitetskoefficienten er udregnet med den udvidede Derby-Hückel ligning, lysegrå symboler er hvor aktivitetskoefficienten er sat til 1, og mørkegrå symboler er hvor aktivitetskoefficienten er udregnet.

Ved modelversionen med 2 zoner i skallen ses der stort set ingen forskel på de tre udregningsmetoder. Kun ved første datapunkt og de sidste datapunkter er der en tydelig forskel. Udregningerne med Davies ligning ligger lidt til højre for de andre og derved lidt længere fra de eksperimentelle data. Der er større forskel på modellerne alt efter udregningsmetode for modelversionen med 1 zone i skallen. Her ligger udregningerne med Davies ligning en del lavere og længere til højre end de øvrige. De to andre udregningsmetoder ligger heller ikke det samme sted. Ingen af udregningsmetoderne får modelversionen til at følge de eksperimentelle data, dog er de to andre modeller tættere på end den hvor Davies formel er brugt.

Hvis antagelserne omkring skallens opbygning holder, altså at alle polyelektrolytkæder er lige lange og når partikelkanten, så er det muligt at afbilde hvordan antallet af zoner i skallen påvirker koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper, se figur 5.6. Figuren viser hvordan koncentrationsprofilen af deprotonerede acrylsyregrupper vil være ved pH 9 hvis dissociationsgraden er 1 for PSAA-24,9.



Figur 5.6: Koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper som funktion af afstanden fra kerne for modelversionerne med forskellig antal zoner i skallen. Den sorte streg viser koncentrationsprofilen hvis skallen var opdelt i 1000 zoner. Den sorte stiplede linie viser koncentrationsprofilen for modellen med 1 zone i skallen, den lysegrå stiplede linie viser koncentrationsprofilen for modellen med 2 zoner i skallen og den mørkegrå stiplede linie viser koncentrationsprofilen for modellen med 3 zoner i skallen.

Det ses af modellerne med 1, 2 og 3 zoner alle har en meget grovere koncentrationsprofil end en model med 1000 zoner. Modellen med 1 zone har samme koncentration i hele skallen, og kommer derved til at ligge forholdsvis længere fra en 1000 zoners model. På samme måde ligger modellen med 2 zoner også længere væk end modellen med 3 zoner. Dette er tydeligst at se ved sammenligning af koncentrationen helt inde ved kernen.

5.2 Præsentation af modellernes beskrivelse af systemet

I dette afsnit præsenteres det system, som modelversionerne beskriver, for at kunne vurderer om det er realistisk. På grund af acrylsyregrupperne er det forventet at ionstyrken i skallen er højere end i bulk. Yderligere forventes ionstyrken i skallen at være højest i inderste zone, hvis skallen er inddelt i flere zoner. Samtidig forventes de højeste aktivitetskoefficienter ved den laveste ionstyrke. Da acrylsyregrupper er negativ ladet forventes det at Donnan radiusen imellem skal og bulk er over 1. Det vil sige at der er flere kationer i skallen end i bulk, mens der er færre anioner i skallen end i bulk. Da det er antaget at acrylsyregrupperne er ligeligt fordelt i zonerne, må koncentrationen heraf være størst inde ved kernen hvor volumen af en zone er mindst. Derved forventes Donnan radiusen imellem zonerne også at være over 1. Donnan radiusen imellem zonerne forventes dog at være mindre end den imellem skal og bulk, da der er acrylsyregrupper i alle zoner.

Beskrivelsen er lavet på baggrund af aktivitetskoefficient udregninger med den udvidede Debye-Hückel ligning. Systemet der beskrives ved brug af de andre aktivitetskoefficient udregninger minder meget om systemet, der beskrives her. Tendenserne er helt de samme for begge modelversioner med 1 zone i skallen, mens de afviger lidt for modelversionerne med flere zoner i skallen. Afvigelserne er kun ved brug af Davies ligning. De enkelte afvigelser er kommenteret ved beskrivelsen af de enkelte systemer.

I enkelte af tabellerne ses de omtalte tendenserne ikke på grund af det begrænsede antal cifre. På medfølgende cd-rom kan flere cifre, og derved tendenserne, ses.

Skallen inddelt i 1 zone

Tabel 5.1 viser pH, Donnan radius, ionstyrke og aktivitetskoefficienter for systemet modelversionen med 1 zone i skallen beskriver. Der er kun vist aktivitetskoefficienter for H_3O^+ da de øvrige viser samme tendenser.

w,	loublyin	c og anti	10000	100111010.	11001 101	1130 .	
	pH_{bulk}	pH_{skal}	r	I_{bulk}	I_{skal}	$\gamma^{bulk}_{H_3O^+}$	$\gamma^{skal}_{H_3O^+}$
	4	3,4	4	0,092	0,2	$0,\!83$	0,80
	4,5	3,7	6	0,092	$0,\!3$	$0,\!83$	0,78
	5	4,1	9	$0,\!091$	0,5	$0,\!83$	0,77
	5,5	4,4	12	0,090	0,7	$0,\!83$	0,75
	6	4,8	18	0,090	1,0	0,83	0,74
	6,5	5,1	24	0,089	1,4	0,83	0,73
	7	$5,\!6$	28	0,088	1,6	0,83	0,73
	7,5	6,0	29	0,088	1,7	0,83	0,73
	8	6,5	29	0,088	1,7	0,83	0,73
	9	7,5	30	0,088	1,8	0,83	0,73

Tabel 5.1: Oversigt over systemet modelversionen med 1 zone i skallen beskriver. I tabellen vises pH, Donnan radius, ionstyrke og aktivitetskoefficienter for H_3O^+ .

Det ses af pH i skallen er mindre end den målt i bulk. Forskellen imellem de to værdier bliver større når pH stiger. Donnan radiusen er over 1 og stiger med pH i bulk. Ionstyrken i skallen er ved alle pH-værdier meget højere end den i bulk. Ionstyrken i skallen ændres mest med pH. Aktivitetskoefficienten for H_3O^+ er højere i bulk end i skallen. Den er konstant ved alle pH-værdier i bulk, mens den falder i skallen, når pH øges. Altså viser både pH, Donnan radiusen, ionstyrken og aktivitetskoefficienterne de forventede tendenser. De forskellige stoffers koncentration i systemet beskrevet af modelversionen med 1 zone i skallen ses i tabel 5.2.

pH _{bulk}	$C_{Na^+}^{oulk}$	$C_{ClO_4^-}^{oulk}$	$C_{Na^+}^{skal}$	$C_{ClO_4^-}^{skal}$	$C_{-COO^{-}}^{s\kappa al}$
4	$9,2 \cdot 10^{-2}$	$9,2 \cdot 10^{-2}$	0,4	$2,6 \cdot 10^{-2}$	0,4
4,5	$9,2\cdot10^{-2}$	$9,1\cdot 10^{-2}$	0,6	$1,8 \cdot 10^{-2}$	0,6
5	$9,1\cdot10^{-2}$	$9,1\cdot 10^{-2}$	0,9	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,9
5,5	$9,1\cdot10^{-2}$	$9,0.10^{-2}$	1,3	$9,4 \cdot 10^{-3}$	1,3
6	$9,0.10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-2}$	2,0	$6,7 \cdot 10^{-3}$	2,0
6,5	$8,9 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-2}$	2,7	$5,2 \cdot 10^{-3}$	2,7
7	$8,8\cdot10^{-2}$	$8,8 \cdot 10^{-2}$	3,2	$4,5 \cdot 10^{-3}$	3,2
7,5	$8,8\cdot10^{-2}$	$8,8 \cdot 10^{-2}$	3,4	$4,3.10^{-3}$	3,3
8	$8,8\cdot10^{-2}$	$8,8 \cdot 10^{-2}$	3,4	$4,2.10^{-3}$	3,4
9	$8,8\cdot10^{-2}$	$8,7 \cdot 10^{-2}$	3,5	$4,1.10^{-3}$	3,5

Tabel 5.2: Oversigt over koncentrationer i systemet ud fra modelversionen med 1 zone i skallen.

Det ses at koncentrationen af både Na⁺ og ClO_4^- i bulk er stort set ens og svagt aftagende. Ses der på koncentrationen i skallen er der noget større forskel på de to stoffer. Koncentrationen af ClO_4^- er noget lavere end i bulk og falder med pH, mens koncentrationen af Na⁺ er meget højere og stiger med pH. Altså er tendenserne som forventet. Koncentrationen af Na⁺ er tilsvarende koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper.

Skallen inddelt i 2 zoner

System modelversionen med 2 zoner i skallen beskriver ses i tabel 5.3 og tabel 5.4. Tabel 5.3 viser pH, Donnan radius, ionstyrke og aktivitetskoefficienter for systemet.

Tabel 5.3: Oversigt over systemet modelversionen med 2 zoner i skallen beskriver. I tabellen vises pH, Donnan radius, ionstyrke og aktivitetskoefficienter for H_3O^+ .

, p=1, = 011	pri, Domian radius, ionstyrne og antivitetsheemelenter for 1130									
pH_{bulk}	$pH_{i=2}$	$\mathrm{pH}_{i=1}$	r_2	r_1	I_{bulk}	$I_{i=2}$	$I_{i=1}$	$\gamma^{bulk}_{H_3O^+}$	$\gamma^{i=2}_{H_3O^+}$	$\gamma_{H_3O^+}^{i=1}$
4	2,9	2,9	13	0,9	0,092	0,7	$0,\!8$	$0,\!83$	0,75	0,75
4,5	3,3	3,3	16	0,9	0,091	$0,\!9$	1,0	$0,\!83$	0,75	0,74
5	3,7	3,8	19	0,9	0,091	$1,\!1$	1,3	$0,\!83$	0,74	0,74
5,5	4,2	4,3	20	0,9	0,090	1,2	1,4	0,83	0,74	0,73
6	4,6	4,7	23	0,9	0,089	$1,\!3$	1,6	0,83	0,74	0,73
6,5	5,1	5,2	25	0,8	0,089	$1,\!5$	1,8	0,83	0,73	0,73
7	5,6	5,7	27	0,8	0,088	$1,\!5$	1,9	0,83	0,73	0,73
7,5	6,1	6,2	27	0,8	0,088	$1,\!6$	1,9	0,83	0,73	0,73
8	6,6	6,6	27	0,8	0,088	$1,\!6$	2,0	0,83	0,73	0,73
9	7,5	7,6	29	0,8	0,087	1,7	2,1	0,83	0,73	0,72

Igen er pH i bulk større end i skallen. pH i de to zoner i skallen er næsten ens, dog er den lidt højere i zonen i=1. Dette ses på Donnan radiusen hvor den højere pH gør at r_1 bliver

mindre end 1. At r_1 er under 1 passer ikke med det forventede.

Donnan radiusen r_2 er derimod over 1, som forventet. Ved de lave pH-værdier er den noget lavere end Donnan radiusen for system fra modelversionen med 1 zone i skallen. Men ved de høje pH-værdier er radiusen næsten ens for de to systemer. Ionstyrken er lavest i bulk og højest i zonen i=1. Aktivitetskoefficienter for H_3O^+ har lige den omvendte tendens og er højest i bulk. Disse parametre er som forventet. Ved brug af Davies ligning til udregning af aktivitetskoefficienter ses der en lidt anden tendens for pH. Her er pH-værdien i zonen i=1 lavere end i zonen i=2. Derved bliver r_1 over 1 og passer med forventningerne. Koncentrationerne i det beskrevne system kan ses i tabel 5.4.

pH_{bulk}	$C_{Na^+}^{bulk}$	$C_{ClO_4}^{bulk}$	$C_{Na^+}^{i=2}$	$C^{i=2}_{ClO_4^-}$	$C^{i=2}_{-COO^{-}}$	$C_{Na^+}^{i=1}$	$C_{ClO_4}^{i=1}$	$C^{i=1}_{-COO^{-}}$
4	$9,2\cdot10^{-2}$	$9,2\cdot10^{-2}$	1,4	$9,1\cdot 10^{-3}$	1,4	1,6	$1,0.10^{-2}$	1,6
4,5	$9,1\cdot 10^{-2}$	$9,1\cdot 10^{-2}$	1,8	$7,5 \cdot 10^{-3}$	1,8	2,0	$8,3 \cdot 10^{-3}$	2,1
5	$9,1\cdot 10^{-2}$	$9,1\cdot 10^{-2}$	2,2	$6, 4 \cdot 10^{-3}$	2,2	2,5	$7,3 \cdot 10^{-3}$	2,5
5,5	$9,0.10^{-2}$	$9,0.10^{-2}$	2,3	$6,0.10^{-3}$	2,3	2,8	$7,1.10^{-3}$	2,8
6	$8,9 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-2}$	2,7	$5,4.10^{-3}$	2,7	3,2	$6,4 \cdot 10^{-3}$	3,2
6,5	$8,9 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-2}$	3,0	$4,9 \cdot 10^{-3}$	3,0	3,6	$5,9 \cdot 10^{-3}$	3,6
7	$8,8\cdot10^{-2}$	$8,8\cdot10^{-2}$	3,1	$4, 7 \cdot 10^{-3}$	3,1	3,8	$5,7 \cdot 10^{-3}$	3,8
7,5	$8,8\cdot10^{-2}$	$8,8\cdot10^{-2}$	3,1	$4,6\cdot10^{-3}$	3,1	3,9	$5,7 \cdot 10^{-3}$	3,9
8	$8,8\cdot10^{-2}$	$8,8\cdot10^{-2}$	3,2	$4,5\cdot10^{-3}$	3,2	4,0	$5,6\cdot 10^{-3}$	4,0
9	$8,7\cdot10^{-2}$	$8,7\cdot10^{-2}$	3,4	$4,3\cdot10^{-3}$	3,4	4,2	$5,3\cdot10^{-3}$	4,2

Tabel 5.4: Oversigt over koncentrationer i systemet ud fra modelversionen med 2 zoner i skallen.

Koncentrationerne i bulk er igen stort set ens og let faldende med pH. Na⁺ koncentrationen er lavere i bulk end i zonen i=2, som er lavere end i zonen i=1. I de to zoner i skallen stiger koncentrationen også med pH. Koncentrationen af ClO_4^- er mindre i skallen end i bulk. Alle disse koncentrationer som forventet. Derimod passer koncentrationen af $\text{ClO}_4^$ i zonerne ikke med det forventet, da koncentrationen i zonen i=1, der er inderst, er lidt højere end i zonen i=2.

Koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupperne er tilsvarende koncentrationen af Na⁺, og stiger derved også fra zonen i=2 til zonen i=1 og med pH.

Skallen inddelt i 3 zoner

Tabel 5.5 og tabel 5.6 beskriver systemet for modelversionen med 3 zoner i skallen. I tabel 5.5 vises pH og Donnan radius, mens tabel 5.6 viser ionstyrke og aktivitetskoefficienter.

Tabel 5.5: Oversigt ov	ver systeme	t model	lversionen	med a	$3 \mathrm{zon}$	er i s	kallen	beskriver.	I tabe	ellen
vises pH og Donnan ra	adius.									
ſ	TT	тт	TT	тт						

pH_{bulk}	$pH_{i=3}$	$pH_{i=2}$	$pH_{i=1}$	r_3	r_2	r_1
4	2,9	2,9	3,0	13	1,1	0,8
4,5	3,3	3,3	3,4	16	1,1	0,7
5	3,7	3,7	3,9	19	1,1	0,7
5,5	4,2	4,2	4,4	20	1,1	0,6
6	4,6	4,6	4,8	23	1,1	0,6
6,5	5,1	5,1	5,3	25	1,1	0,6
7	5,6	5,5	5,8	26	1,1	0,6
7,5	6,1	6,0	6,3	26	1,1	0,6
8	6,6	6,5	6,8	27	1,1	0,6
9	7,5	7,5	7,7	28	1,1	0,6

pH i de tre zoner i skallen er næsten ens og noget lavere end i bulk. pH falder fra zonen i=3 til zonen i=2, men stiger igen fra zonen i=2 til zonen i=1. Det gør at Donnan radiuserne r_3 og r_2 er over 1, mens r_1 er under 1. r_3 er meget større en r_2 og stiger med pH. r_2 er lige over 1 og ændres ikke med pH. r_1 ændres kun lidt med pH. Altså er det igen kun r_1 , og derved pH i skallen, der ikke opfører sig som forventet.

Ved brug af Davies ligning til udregning af aktivitetskoefficienter ses der en lidt anden tendens for pH. Her er pH i zonen i=3 højere end i zonen i=2 ved lav pH, mens den er lavere end i zonen i=2 ved høj pH. Altså passer Donnan radiusen r_2 kun med det forventede ved lav pH. Omvendt er det for den anden overgangen i mellem zonerne. Her er pH i zonen i=2 lavere end i zonen i=1 ved lav pH-værdier, mens den er højere end i zonen i=1 ved høre pH-værdier. Altså passer Donnan radiusen r_1 kun med det forventede ved høj pH.

,								
pH_{bulk}	I _{bulk}	$I_{i=3}$	$I_{i=2}$	$I_{i=1}$	$\gamma^{bulk}_{H_3O^+}$	$\gamma^{i=3}_{H_3O^+}$	$\gamma^{i=2}_{H_3O^+}$	$\gamma^{i=1}_{H_3O^+}$
4	0,092	0,7	$0,\!8$	$0,\!8$	$0,\!83$	0,75	0,75	0,75
4,5	0,091	0,9	1,0	$1,\!0$	$0,\!83$	0,75	0,74	0,74
5	0,091	1,1	$1,\!2$	1,3	$0,\!83$	0,74	0,74	0,74
5,5	0,090	1,1	$1,\!3$	1,4	$0,\!83$	0,74	0,74	0,73
6	0,089	$1,\!3$	1,5	1,7	$0,\!83$	0,74	0,73	0,73
6,5	0,089	1,4	$1,\!6$	1,9	$0,\!83$	0,73	0,73	0,73
7	0,088	$1,\!5$	1,7	2,0	$0,\!83$	0,73	0,73	0,73
7,5	0,088	$1,\!5$	1,7	2,0	$0,\!83$	0,73	0,73	0,73
8	0,088	1,5	$1,\!8$	2,1	0,83	0,73	0,73	0,72
9	0,087	1,6	$1,\!9$	2,2	0,83	0,73	0,73	0,72

Tabel 5.6: Oversigt over systemet modelversionen med 3 zoner i skallen beskriver. I tabellen vises ionstyrke og aktivitetskoefficienter for H_3O^+ .

Ionstyrken i de tre zoner i skallen er næsten ens, men lidt stigende fra zonen i=3 over zonen i=2 til zonen i=1. Ionstyrken i bulk er meget lavere end i skallen. Aktivitetskoefficienter i skallen er også næsten ens, dog falder de lidt jo tættere på kernen. I bulk er aktivitetskoefficienten større end i skallen. Altså viser tabellen kun forventede tendenser. Tabel 5.7 og tabel 5.8 viser koncentrationerne i system for modelversionen med 3 zoner i skallen.

	pH_{bulk}	$C_{Na^+}^{oulk}$	$C_{ClO_4^-}^{oulk}$	$C_{Na^+}^{i=3}$	$C_{ClO_4^-}^{i=3}$	$C_{-COO^{-}}^{i=3}$
	4	$9,2 \cdot 10^{-2}$	$9,2{\cdot}10^{-2}$	1,4	$9,2{\cdot}10^{-3}$	$1,\!4$
ĺ	4,5	$9,1\cdot 10^{-2}$	$9,1{\cdot}10^{-2}$	1,8	$7,5 \cdot 10^{-3}$	1,8
	5	$9,1\cdot 10^{-2}$	$9,1{\cdot}10^{-2}$	2,2	$6,5 \cdot 10^{-3}$	2,2
	5,5	$9,0.10^{-2}$	$9,0{\cdot}10^{-2}$	2,3	$6,1{\cdot}10^{-3}$	2,3
	6	$8,9 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-2}$	2,6	$5,5 \cdot 10^{-3}$	2,6
	6,5	$8,9 \cdot 10^{-2}$	$8,9{\cdot}10^{-2}$	2,9	$5,0{\cdot}10^{-3}$	2,9
	7	$8,8\cdot10^{-2}$	$8,8{\cdot}10^{-2}$	$_{3,0}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$_{3,0}$
	7,5	$8,8 \cdot 10^{-2}$	$8,8 \cdot 10^{-2}$	3,0	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$_{3,0}$
ĺ	8	$8,8 \cdot 10^{-2}$	$8,8{\cdot}10^{-2}$	3,1	$4,6 \cdot 10^{-3}$	3,1
	9	$8,7 \cdot 10^{-2}$	$8,7.10^{-2}$	3,3	$4, 4 \cdot 10^{-3}$	3,3

Tabel 5.7: Oversigt over koncentrationer i bulk og zone i=3 ud fra modelversionen med 3 zoner i skallen.

Tabel 5.8: Oversigt over koncentrationer i zone i=2 og i=1 ud fra modelversionen med 3 zoner i skallen.

pH_{bulk}	$C_{Na^+}^{i=2}$	$C^{i=2}_{ClO_4^-}$	$C^{i=2}_{-COO^-}$	$C_{Na^+}^{i=1}$	$C^{i=1}_{ClO_4^-}$	$C^{i=1}_{-COO^-}$
4	1,5	$9,8 \cdot 10^{-3}$	1,5	1,6	$1,0{\cdot}10^{-2}$	1,6
4,5	1,9	$8,1{\cdot}10^{-3}$	1,9	2,1	$8,7{\cdot}10^{-3}$	2,1
5	2,4	$7,1.10^{-3}$	2,4	2,6	$7,7{\cdot}10^{-3}$	2,6
5,5	2,5	$6,8 \cdot 10^{-3}$	2,5	2,8	$7, 7 \cdot 10^{-3}$	2,8
6	2,9	$6, 1 \cdot 10^{-3}$	2,9	3,3	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$3,\!3$
6,5	3,3	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$3,\!3$	3,7	$6, 4 \cdot 10^{-3}$	3,7
7	3,4	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$3,\!4$	$3,\!9$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$3,\!9$
7,5	3,5	$5,4 \cdot 10^{-3}$	3,5	4,0	$6,3 \cdot 10^{-3}$	4,0
8	3,5	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$_{3,5}$	4,1	$6,2 \cdot 10^{-3}$	4,1
9	3,8	$5,1.10^{-3}$	3,8	4,4	$5,9 \cdot 10^{-3}$	4,4

Igen er koncentrationen af både Na⁺ og ClO_4^- i bulk er stort ses ens og faldende. Koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper og Na⁺ i skallen er tilsvarende hinanden. Begge koncentrationer er højest nærmest kernen og ved de højeste pH-værdier. ClO_4^- koncentrationen i skallen falder, som forventet, fra zonen i=3 til zonen i=2, men fra zonen i=2 til zonen i=1 stiger koncentrationen, modsat det forventede.

Skallen inddelt i 1 zone medtaget ionkondensation

Systemet beskreven af modelversionen med 1 zone i skallen medtaget ionkondensation ses i tabel 5.9.

	тт	тт	T	7	bulk	chal		
beskriver. I tabellen	i vises pH	l, Donnar	n radius, io	onstyrke o	og aktivitets	koefficient	er for H_3O^+ .	
Tabel 5.9: Oversigt	over syste	met mod	elversione	n med 1 zo	one i skallen	medtaget	ionkondensatio	n

pH_{bulk}	pH_{skal}	r	I_{bulk}	I_{skal}	$\gamma_{H_3O^+}^{ouik}$	$\gamma^{s\kappa a\iota}_{H_3O^+}$
4	3,4	4	0,092	0,2	0,83	0,80
4,5	3,7	6	0,092	0,3	0,83	0,78
5	4,1	9	0,091	0,5	0,83	0,77
5,5	4,4	12	0,090	0,7	0,83	0,75
6	4,8	18	0,090	1,0	0,83	0,74
6,5	5,3	16	0,089	0,9	0,83	0,75
7	$5,\!8$	15	0,088	0,8	0,83	0,75
7,5	6,3	14	0,088	0,8	0,83	0,75
8	6,9	14	0,088	0,8	0,83	0,75
9	$7,\!8$	14	0,088	0,8	0,83	0,75

Både pH, Donnan radius, ionstyrke og aktivitetskoefficienter er tilsvarende modellen med 1 zone uden ionkondensation til og med pH 6. Herefter stiger pH i skallen mere end hvis ionkondensationen ikke medtages. Ved pH 6,5 stiger aktivitetskoefficienten i skallen, mens Donnan radiusen og ionstyrken i skallen falder. Selve tendenserne i systemet er de samme som hvis ionkondensationen ikke medtages. pH i skallen er mindre end i bulk så Donnan radiusen er over 1. Ionstyrken i skallen er højere end den i bulk og aktivitetskoefficienten for H_3O^+ er lavere i skallen end i bulk. Selvom systemet ikke er helt tilsvarende det beskrevet af modellen uden ionkondensation, passer det godt med det forventede. Koncentrationerne i systemet for modelversionen med ionkondensation ses i tabel 5.10.

pH_{bulk}	$C_{Na^+}^{bulk}$	$C^{bulk}_{ClO_4^-}$	$C_{Na^+}^{skal}$	$C^{skal}_{ClO_4^-}$	$C^{skal}_{-COO^-}$
4	$9,2 \cdot 10^{-2}$	$9,2 \cdot 10^{-2}$	$0,\!4$	$2,6{\cdot}10^{-2}$	$0,\!4$
4,5	$9,2 \cdot 10^{-2}$	$9,1{\cdot}10^{-2}$	$0,\!6$	$1,8{\cdot}10^{-2}$	$0,\!6$
5	$9,1 \cdot 10^{-2}$	$9,1 \cdot 10^{-2}$	0,9	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,9
5,5	$9,1{\cdot}10^{-2}$	$9,0{\cdot}10^{-2}$	1,3	$9,4{\cdot}10^{-3}$	1,3
6	$9,0{\cdot}10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-2}$	2,0	$6, 7 \cdot 10^{-3}$	2,0
6,5	$8,9 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-2}$	1,8	$7,1.10^{-3}$	1,8
7	$8,8{\cdot}10^{-2}$	$8,8{\cdot}10^{-2}$	1,7	$7,5 \cdot 10^{-3}$	1,7
7,5	$8,8 \cdot 10^{-2}$	$8,8 \cdot 10^{-2}$	1,5	$7,9{\cdot}10^{-3}$	1,5
8	$8,8.10^{-2}$	$8,8.10^{-2}$	1,5	$8,0.10^{-3}$	1,5
9	$8,8 \cdot 10^{-2}$	$8,7 \cdot 10^{-2}$	1,5	$7,9{\cdot}10^{-3}$	1,5

Tabel 5.10: Oversigt over koncentrationer i systemet ud fra modelversionen med 1 zone i skallen medtaget ionkondensation.

Her ses de samme tendenser som ved modelversionen uden ionkondensation, dog er stigningen i koncentrationen af Na⁺ og deprotonerede acrylsyregrupper med pH noget mindre. Koncentrationen af Na⁺ og ClO_4^- i bulk er næsten ens og lidt faldende. Koncentrationen af ClO_4^- i skallen er noget lavere end i bulk, mens koncentrationen af Na⁺ er højest i skallen. Koncentrationen af Na⁺ i skallen tilsvarer koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper. Da tendenserne er de samme som ved modelversionen uden ionkondensation passer systemet også med det forventede.

Systemerne generelt

Ved brug at andre udregningsmetoder til udregning af aktivitetskoefficienterne fås et system med ca. de samme tendenser, som ved brugen af den udvidede Debye-Hückel ligning, men selve værdien af aktivitetskoefficienterne er anderledes. Tabel 5.11 viser aktivitetskoefficienterne for modelversionen med 1 zone i skallen udregnet på forskellig vis. Udgaven hvor aktivitetskoefficienterne er sat til 1 er ikke vist i tabellen.

Tabel 5.11: Oversigt over aktivitetskoefficienter udregnet på forskellig vis for modelversionen med 1 zone i skallen. DH står for udregnet med den udvidede Debye-Hückel ligning og D står for udregnet med Davies ligning.

	DH	DH	DH	D	DH	DH	DH	D
pH_{bulk}	$\gamma^{bulk}_{H_3O^+}$	$\gamma^{bulk}_{OH^-/ClO_4^-}$	$\gamma^{bulk}_{Na^+}$	γ_{bulk}	$\gamma^{skal}_{H_3O^+}$	$\gamma^{skal}_{OH^-/ClO_4^-}$	$\gamma^{skal}_{Na^+}$	γ_{skal}
4	0,83	0,77	0,78	0,71	0,80	0,71	0,73	0,59
4,5	0,83	0,77	0,78	0,71	0,78	$0,\!67$	0,70	0,50
5	0,83	0,77	0,78	0,72	0,77	0,64	0,67	0,41
$5,\!5$	0,83	0,77	0,78	0,72	0,75	0,61	0,65	0,31
6	0,83	0,77	0,78	0,72	0,74	$0,\!58$	0,62	0,19
6,5	0,83	0,77	0,78	0,72	0,73	0,56	0,60	0,15
7	0,83	0,77	0,78	0,72	0,73	$0,\!55$	0,60	0,14
7,5	0,83	0,77	0,78	0,72	0,73	0,54	0,59	0,15
8	0,83	0,77	0,79	0,72	0,73	0,54	0,59	0,15
9	0,83	0,77	0,79	0,72	0,73	$0,\!54$	0,59	0,14

I tabellen ses det at udregninger med den udvidede Debye-Hückel ligning og Davies ligning begge giver stort set konstante aktivitetskoefficienter i bulk. Værdien af aktivitetskoefficienterne udregnet med Davies ligning ligger under alle udregnet med den udvidede Debye-Hückel ligning. Både den udvidede Debye-Hückel ligning og Davies ligning giver værdier noget under 1. I skallen er alle aktivitetskoefficienterne lavere end i bulk og falder med pH. Aktivitetskoefficienterne udregnet med Davies ligning ligger igen under dem udregnet med den udvidede Debye-Hückel ligning. Forskellen imellem de to udregningsmetoder stiger med pH. I alle systemerne beskrevet af de forskellige modelversioner ses en stigning i koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper med pH. Denne stigning minder om stigningen af diameteren af partiklerne. Figur 5.7 afbilleder både stigningen i diameteren for partiklerne for PSAA-24,9 og koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper for modelversionen med 1 zone i skallen.



Figur 5.7: Afbildning af partikeldiametrene og koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper i skallen som funktion af pH i bulk for PSAA-24,9. Koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper er udregnet med modelversionen med 1 zone i skallen. De sorte romber er den hydrodynamiske diameter af partiklerne i PSAA-24,9, mens de grå firkanter er koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper.

Det ses at stigningen i diameteren begynder ved en lavere pH end stigningen i koncentrationen. Selve slut plateauet kommer ved samme pH.

5.3 Diskussion af de modellerede resultater

Alle modelversionerne bygger på antagelser om at partiklerne er ens, helt runde, har lige lange polyelektrolytkæder, der når partikelkanten, og at partiklerne ikke interagerer med hinanden. Dette er antagelser, der er nødvendige for at opstille modellerne. Det kan diskuteres om alle antagelserne er gældende. F.eks. er sandsynligheden for at alle polyelektrolytkæder er lige lange lille. Da de præcise forhold ikke kendes er det svært at komme med et mere præcist bud. Så disse antagelser er fornuftige som udgangspunkt til modellering af partiklerne.

Til modelversionerne er en eventuel koncentrationsgradienten imellem faser og zoner neg-

ligeret. En koncetrationsgadienten vil være tilstede imellem skallen og bulk, men der bliver ikke korrigeret derfor.

Det var også nødvendigt at antage at dissociationsgraden var ens i hele skallen, for ellers kunne ligning 3.25 på side 32 ikke benyttes til udregning af pK_{app} . pK_{app} varierer med dissociationsgraden på grund af "polyelektrolyt effekten", der skyldes et stort og varierende elektrostatisk potentiale på polymeroverfladen. Det vil sige at deprotoneringen af den ene acrylsyregruppe er afhængig af om de andre er deprotoneret. Hvis ladningsdensiteten er ens i hele skallen burde denne deprotonering blive påvirket lige meget af de andre acrylsyregrupper uanset placeringen i skallen. Hvis ladningsdensiteten derimod er størst ved kernen, burde påvirkningen fra de andre acrylsyregrupper være større her end ved partikelkanten. Derved vil acrylsyregrupperne ikke have lige let ved at blive deprotoneret. Så antagelsen om ens dissociationsgrad er en fejlkilde i modelversionerne med flere zoner i skallen.

Alle modelversioner er opbygget med udgangspunkt i Donnan ligevægte. Dette er gjort selvom Donnan ligevægten er udviklet til beskrivelse af ligevægten af ioner henover en membran. Der er i litteraturen mange beskrivelser af at Donnan ligevægten kan beskrive ligevægten i forbindelse med vandkvældende geler eller polyelektrolytskaller. Derfor er Donnan ligevægten ikke et problem i forhold til modellerne.

I forbindelse med udviklingen af modellerne er ladningen fra initiatoren til syntesen negligeret. Dette kan være et problem i forbindelse med modelstofferne med mindst polyacrylsyre, men burde ikke give et problem i forhold til PSAA-24,9.

Da en analytisk løsning ikke var muligt, er en iterativ løsning brugt til at sætte værdier på modellerne. Et tjek af Microsoft Excel problemløser viste at den gav en korrekt værdi ned til sjette decimal, hvilket er tilstrækkeligt. Det antages at Microsoft Excel målsøgning på tilsvarende vis giver en korrekt værdi.

5.3.1 Diskussion af sammenligningen med eksperimentelle værdier

Både titreringskurver og eksperimentelle pK_{app} -værdierne for PSAA-24,9 er sammenlignet med modelversionerne.

1. titreringskurve for PSAA-24,9 er sammenlignet med modelversionerne, se figur 5.1 og figur 5.2. Modelversionerne med 2 og 3 zoner i skallen beskriver titreringskurven bedre end modelversionerne med 1 zone i skallen. Dynamikken af modelversionerne med 2 og 3 zoner i skallen er den sammen som titreringskurven, men modelversionerne er forskudt til højre. Derimod ses der en anden dynamik ved modelversionerne med 1 zone i skallen. Disse modeller svinger mere end titreringskurven og krydser endda titreringskurven. Hvis ionkondensationen medtages til modellen med 1 zone i skallen bliver titreringskurven beskrevet dårligere end hvis ionkondensation ikke medtages.

Den samme tendens ses på figurerne, der viser sammenligningen af pK_{app} -værdierne, se figur 5.3 og figur 5.4. Dynamikken af modelversionerne med 2 og 3 zoner i skallen følger igen de eksperimentelle værdier bedre end modelversionerne med 1 zone i skallen. Ved den højeste dissociationsgrad falder pK_{app} dog for modelversionerne med 2 og 3 zoner i skallen. Dette passer ikke med de eksperimentelle data. Det kan ikke konkluderes om dette er en fejl i modellen eller skyldes fejl grundet aflæsning af Gran plot ved de eksperimentelle data. Overordnet ser det ud til at modelversionerne med 2 og 3 zoner i skallen beskriver de eksperimentelle data fint, men at modelversionerne er blevet forskudt til højre. Dette bekræftes af at den lineære ekstrapolering af modelversionen med 2 zoner i skallen og af de eksperimentelle data har en næsten ens hældning på henholdsvis 1,80 og 1,84. Skæringen, der skulle være tilsvarened pK_0 , er ikke ens på grund at denne forskydning.

Sammenlignes de to modelversioner med 1 zone i skallen ses det tydeligt på pK_{app} -værdierne at ionkondensationen får modellen til at passe dårligere til de eksperimentelle data. Dette skyldes enten at Mannings begrænsede lov ikke gælder ved forholdene i skallen eller at nogle af antagelserne omkring ionkondensationen er forkerte. Mannings begrænsede lov negligerer bland andet interaktioner imellem polyelektrolytkæderne og er kun gældende i fortyndede opløsninger. Polyelektrolytkæderne i skallen sidder tættere end hvis de var selvstændige polymerkæder i en opløsning. Derfor er negligeringen af interaktioner imellem polyelektrolytkæderne og er der tilsat salt, hvilket skærmer for interaktionerne imellem polyelektrolytkæderne. Om den tilsatte saltmængde er nok til at negligeringen er forsvarlig kan ikke konkluderes.

Koncentrationerne, der arbejdes med, gør at systemet ikke kan betragtes som en fortyndet opløsning, specielt ikke i skallen. Derfor kan der ikke opnås kvantitative data. Koncentrationen af tilsat salt vil gøre at ladningerne på polymerkæderne er mere afskærmet fra hinanden end hvis der var tale om en fortyndet opløsning. Derfor burde Mannings begrænsede lov overvurdere ionkondensationen.

Antagelserne omkring ionkondensationen kan også være forkerte. Antagelsen at dissociationsgraden ikke ændres når der kondensere ioner på polymeren er ikke korrekt. Hvis der ses på definitionen af dissociationsgraden så er det andelen af syren, der er ladet, hvilket vil sige at dissociationsgraden burde være korrigeret for ionkondensationen. Om det er denne manglende korrigering, selve brugen af Mannings begrænsede lov eller en kombination, der gør modellen med ionkondensation dårligere end den uden, kan ikke konkluderes. Derfor kan modelversionen med 1 zone i skallen og medtaget ionkondensation ikke bruges til at afgøre om der er ionkondensation i skallen. Figur 5.5 på side 89 viser betydningen af udregningsmetoden til udregning aktivitetskoefficienten. For modelversionen med 2 zoner i skallen har udregningsmetoden lille betydning, men udregningsmetoden har større betydning ved modelversionen med 1 zone i skallen. At modellerne varierer alt efter hvilket udregningsmetode, der er brugt, viser at værdien af aktivitetskoefficienten har betydning for modellerne. Ingen af udregningsmetoderne giver en præcis aktivitetskoefficient ved de ionstyrker, der er i skallen. At værdien af aktivitetskoefficienten har betydning for modellerne gør at fejlen ved udregningsmetoden har betydning for resultatet af modellerne. Det vil sige at en årsag til at modellerne ikke passer helt til de eksperimentelle data kan ligge i aktivitetskoefficienterne.

De to modelversionerne med 1 zone i skallen bygger på en antagelse af at ladningsdensiteten er ens overalt i skallen, mens de to andre modelversioner bygger på en antagelse af at ladningsdensiteten er størst tættest på kernen. Det, der afgør hvilken af disse to antagelser, der passer, er hvordan polyacrylsyrekæderne ligger imellem hinanden. For at ladningsdensiteten kan være ens overalt i skallen er det nødvendigt at kæderne snor sig mere ved partikelkanten end ved kerneoverfladen. Dette er kun sandsynligt hvis kæderne ikke påvirkes af hinanden. Ved lav ionstyrke vil polyacrylsyrekæderne blive udstukket til næsten fuld længde [Guo og Ballauff, 2001]. Derfor vil ladningsdensiteten her ikke kunne være ens overalt i skallen. Den tilsatte saltmængde afskærmer polyacrylsyrekæderne, men denne afskærmning kan ikke være nok til at kæderne ikke påvirker hinanden hvis der ses vandkvældning. Derfor vil ladningsdensitet i skallen være varierende ved de pH-værdier hvor modelstofferne kvælder vand. Om dette også gælder for modelstoffer hvor vandkvældningen ikke ses og ved de øvrige pH-værdier kan ikke konkluderes.

Disse observationer passer med at modelversionerne med 2 og 3 zoner i skallen, der antager at ladningsdensiteten er størst tættest på kernen, beskriver dynamikken af pK_{app} -kurverne bedst. Derfor tyder det på at ladningsdensiteten i skallen varierer med afstanden til kernen.

I figur 5.6 på side 90 er det afbilledet hvordan koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper vil variere med afstanden fra kernen hvis kernen inddeles i 1000 zoner med forskellig ladningsdensitet. Figuren viser at modelversionen med flest zoner i skallen passer bedre hertil end de øvrige. Ses der på modelversionernes sammenligning med eksperimentelle data ser modelversionerne med 2 og 3 zoner i skallen meget ens ud. De beskriver det samme system og vurderes dissociationsgraden nærmere er det også først på fjerde decimal, der er forskel. Altså har udvidelsen fra 1 til 2 zoner i skallen større betydning for modellen end udvidelsen fra 2 til 3 zoner, hvilket ikke passer med figur 5.6. Selve modelversionerne med 2 og 3 zoner i skallen ligner hinanden meget og er ens opbygget. Modelversionen med 1 zone i skallen er derimod opbygget anderledes og benytter blandt andet pK_0 . Derfor er det sandsynligt at forskellen imellem modelversionerne ikke kun skyldes ladningsdensiteten, men også opbygningen af modelversionerne.

5.3.2 Diskussion af modellernes beskrivelse af systemet

I tabel 5.1 på side 91 til tabel 5.10 på side 97 ses beskrivelsen af systemet de forskellige modelversioner giver. Alle modelversionerne opfylder forventningerne til hvordan ionstyrken varierer i systemet. I alle tilfælde er ionstyrken i bulk mindre end i skallen, og størst tættest på kernen, hvis skallen er inddelt i flere zoner. Ved alle systemerne ses det også at ionstyrken i skallen stiger med pH i bulk, hvilket passer med at flere acrylsyregrupper bliver deprotoneret.

Alle systemerne opfylder også forventningen om aktivitetskoefficienter, de laveste aktivitetskoefficienter ses i bulk og i de yderste zoner i skallen.

Systemerne beskrevet af de to modelversioner med 1 zone i skallen opfylder forventningerne omkring Donnan radiusen og koncentrationerne, se tabel 5.1, tabel 5.2, tabel 5.9 og tabel 5.10. Donnan radiusen er større end 1, hvilket også kan ses ved at pH i skallen er mindre end den i bulk. Koncentrationen af Na⁺ er størst i skallen, mens koncentrationen af ClO_4^- er størst i bulk, hvilket er helt som forventet. For systemet beskrevet af modelversionen uden ionkondensation ses det at forskellen imellem pH, koncentrationerne af Na⁺ og ClO_4^- , samt størrelsen af Donnan radiusen stiger med pH i bulk da koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper stiger. Denne tendens ses også ved det andet system indtil pH i bulk er 6. Derfor er det ved ca. denne pH at den lineære ladningdensitets parameter bliver over 1, således at der er ionkondensation.

Systemerne, der beskrives af modelversionerne med flere zoner i skallen, opfylder ikke alle forventningerne til Donnan radiusen og koncentrationerne, se tabel 5.3 til tabel 5.8. Undersøges overgangen imellem bulk og den yderste skal er der dog ingen afvigelser. Donnan radiusen er over 1 og stiger med pH i bulk, hvilket gør at pH er største i bulk, koncentrationen af Na $^+$ størst i skallen og koncentrationen af ${\rm ClO}_4^-$ størst i bulk. Afvigelserne i forhold til forventningerne ses ved overgangen mellem de inderste zoner i skallen, altså ved Donnan radiusen r_1 . Denne Donnan radius er for systemerne beskrevet af begge modelversioner med flere zoner i skallen under 1 og faldende når pH i bulk stiger. Dette gør at pH i zonen i=1 er større end i zonen i=2. Koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper er størst i zonen i=1, så denne koncentration forklare ikke afvigelsen. Derimod er der en klar afvigelse ved koncentrationen af Na^+ og ClO_4^- . Koncentrationen af begge ioner er større i zonen i=1 end i zonen i=2, selvom det kun er forventet for Na⁺. Grunden til at koncentrationen af ClO_4^- også er højest i zonen i=1 ligger i en af antagelserne lavet i forbindelse med modelversionerne. Det er antaget at molmængden af Na^+ og ClO_4^- er den samme i alle zoner, hvilket gør at koncentrationen bliver højest i zonen i=1. Det vil altså sige at der i forbindelse med antagelsen er indlagt en fejl i modellen, som gør det umuligt at opfylde både antagelsen og få en rigtig Donnan radius. Derfor holder denne antagelse ikke.

I forbindelse med systemerne beskrevet af modelversionerne med flere zoner i skallen gav brugen af Davies ligning til udregning af aktivitetskoefficienter andre tendenser. Forskellene i tendenserne ses i forbindelse med afvigelserne, der opstår på grund af antagelsen om ens molmængden. Når der er 2 zoner i skallen giver udregninger med Davies ligning en r_1 på over 1, hvorved pH i zonen i=1 er den mindste. Til gengæld giver udregninger med Davies ligning svingene tendenser i forhold til i hvilken zone pH er størst hvis der er 3 zoner i skallen. Derfor gør udregninger med Davies ligning systemet beskrevet af modelversionen med 2 zoner i skallen bedre, mens systemet beskrevet af modelversionen med 3 zoner i skallen bliver mere ustabil.

Ved alle systemerne ses det at koncentrationen af Na⁺ i skallen er tilsvarende koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper, og at koncentrationen i bulk ikke ændres så meget med pH som den i skallen. Begge disse observationer passer godt til det forventede. Årsagen til at koncentrationen af Na⁺ og deprotonerede acrylsyregrupper i skallen er tilsvarende hinanden er at der skal være ladningsbalance, hvorved koncentrationen af Na⁺ bliver høj. Selvom at koncentrationen af Na⁺ i skallen er høj, giver det ikke de store variationer i koncentrationen i bulk. Dette skyldes at volumen af bulk er meget større en volumen af skallen.

Aktiviteteskoefficienter udregnet på forskellige måder er vist i tabel 5.11 på side 98. For aktivitetskoefficienten i bulk giver både den udvidede Debye-Hückel ligning og Davies ligning en konstant aktivitetskoefficient. Derimod falder aktivitetskoefficienterne i skallen med pH i bulk. Davies ligning giver generelt lavere aktivitetskoefficienter end den udvidede Debye-Hückel ligning. Aktivitetskoefficienter for begge udregninger ligger noget under 1, især i skallen. Generelt kan Davies ligning bruges ved højere ionstyrker end den udvidede Debye-Hückel ligning, så det er forventeligt af den giver de mest korrekte aktivitetskoefficienter.

Alle aktivitetskoefficienterne er udregnet ud fra en ionstyrke, der er udregnet uden bidrag fra polyacrylsyren. Da det må forventes at polyacrylsyren giver et bidrag til ionstyrke er dette en fejlkilde. Fejlen herfor forventet dog at være mindre end fejlen ved at bruge den udvidede Debye-Hückel ligning eller Davies ligning ved ionstyrkerne i skallen.

Hvordan den hydrodynamiske diameter og koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper stiger med pH i bulk er afbilledet i samme figur, se figur 5.7 på side 99. Overraskende nok ses det at stigningen at den hydrodynamiske diameter begynder ved en lavere pH end stigningen i koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper. Det er overraskende da kvældningen af vand, der giver forøgelsen i diameteren, skulle stamme fra deprotoneringen af acrylsyregrupperne. Forskellen i den pH hvor stigningen er størst er under 1 pH-enhed. Da forskellen ikke er stor, kan det ske at stigningen burde optræde ved samme pH i bulk, men at usikkerheder ved dataene eller modellen er skyld i afvigelsen. I forhold til størrelsen er specielt usikkerhederne ved indstilling af pH den mest sandsynlige fejlkilde.

5.3.3 Udvælgelse af modelversioner til validering

Ses der på graferne hvor modelversionerne sammenlignes med eksperimentelle data så ligner modelversionerne med 2 og 3 zoner i skallen klart de eksperimentelle data. De systemer de forskellige modelversioner beskriver, ligner overordnet hinanden. Dog lever modelversionerne med 2 og 3 zoner i skallen ikke op til alle forventningerne på grund af en af de antagelse de bygger på. Både modelversionen med 2 og 3 zoner i skallen er unøjagtig på grund af antagelsen omkring ens molmængde Na⁺ og CIO_4^- i zonerne, mens modelversionerne med 1 zone i skallen er unøjagtig i forhold til at ladningsdensiteten i skallen ikke kan være ens overalt når de kvælder vand. Da alle modelversionerne er unøjagtige vælges versionerne med 2 og 3 zoner i skallen til validering på de øvrige modelstoffer, fordi modelversionerne følger dynamikken af de eksperimentelle data bedst. Der vælges at gå videre med begge modelversioner, da det ud fra PSAA-24,9 ikke kan konkluderes hvilken af de to modelversioner, der er bedst.

For modelversionen med 2 zoner i skallen gav udregningsmetoden til aktivitetskoefficienten mindre forskelle i forhold til de eksperimentelle data. Systemet, der beskrives af modelversionerne, blev bedre ved brug af Davies ligning hvis der var 2 zoner i skallen, men ustabilt hvis der var 3 zoner i skallen. Brugen af Davies ligning gav også problemer i forbindelse med iterationen. Derfor fravælges Davies ligning til valideringen på andre modelstoffer, selvom selve værdien af aktivitetskoefficienterne forventes at være mest korrekte ved udregning med Davies ligning.

Da aktivitetskoefficienterne kun er lig 1 hvis stoffernes opførsel er ideel, forventes udregninger med den udvidede Debye-Hückel ligning at være mere korrekte end antagelsen om aktivitetskoefficienterne er lig 1. Så den udvidede Debye-Hückel ligning vælges til udregning af aktivitetskoefficienterne ved valideringen af modelversionerne.

6. Modelvalidering

Her sammenlignes modelversionerne med 2 og 3 zoner i skallen med eksperimentelle værdier for de øvrige modelstofsuspensioner med polyacrylsyre. Sammenligningen sker for at validere om modelversionerne kan beskrive systemet generelt eller om det kun beskriver det ene modelstof.

6.1 Validering mod eksperimentelle værdier

Figur 6.1 viser en sammenligning af 1. titreringskurve for PSAA-7,6 med modelversionerne med 2 og 3 zoner i skallen.



Figur 6.1: 1. titreringskurve for PSAA-7,6 sammenlignet med data fra modelversionerne med 2 og 3 zoner i skallen. De sorte romber er 1. titreringskurve. Firkanterne viser modellen med 2 zoner i skallen, mens trekanterne viser modellen med 3 zoner i skallen.

Der er ikke forskel på de to modelversioner. Begge ligger lidt til højre for titreringskurven, og begge har samme dynamik som titreringskurven.



De til figur 6.1 tilsvarende pK_{app} -værdier er afbilledet i figur 6.2.

Figur 6.2: Afbildning af pK_{app} som funktion af α for PSAA-7,6. De sorte romber er de eksperimentelle værdier fra 1. titrering. Firkanterne viser modellen med 2 zoner i skallen, mens trekanterne viser modellen med 3 zoner i skallen.

Her ligger modelversionerne under de eksperimentelle data i hele området. Begge modelversioner følger hinanden, men de er ikke helt ens. En ekstrapolering i form af en linearisering af modelversionen med 2 zoner i skallen giver en skæringen med pK_{app} -aksen ved 4,65, mens hældningen er 4,12.

For PSAA-14,2 ses en sammenligning af 1. titreringskurve med modelversionerne i figur 6.3.



Figur 6.3: 1. titreringskurve for PSAA-14,2 sammenlignet med data fra modelversionerne med 2 og 3 zoner i skallen. De sorte romber er 1. titreringskurve. Firkanterne viser modellen med 2 zoner i skallen, mens trekanterne viser modellen med 3 zoner i skallen.

Datapunkterne for modelversionerne ligner igen hinanden. Alle datapunkter for modellerne ligger ca. lige langt til højre for de eksperimentelle data. Grunden til de få datapunkter ligger i manglende størrelsesmålinger ved nogle pH-værdier.

Figur 6.4 viser de tilhørende pK_{app} -værdier.



Figur 6.4: Afbildning af pK_{app} som funktion af α for PSAA-14,2. De sorte romber er de eksperimentelle værdier fra 1. titrering. Firkanterne viser modellen med 2 zoner i skallen, mens trekanterne viser modellen med 3 zoner i skallen.
De to modelversioner er igen næsten ens. Modellerne har kun tre datapunkter, da den sidste modellerede dissociationsgrad var over 1. Datapunkterne ligger helt i enderne af de eksperimentelle data. Datapunktet ved lav dissociationsgrad ligger lavere end de eksperimentelle værdier, mens datapunkterne ved høje dissociationsgrader ligger en del lavere end de eksperimentelle værdier. På grund af de få datapunkter i yderområderne giver det ikke mening at lave en ekstrapolering af modellerne.

I figur 6.5 ses sammenligningen af 1. titreringskurve for PSAA-45,3 med dataene fra modelversionerne.



Figur 6.5: 1. titreringskurve for PSAA-45,3 sammenlignet med data fra modelversionerne med 2 og 3 zoner i skallen. De sorte romber er 1. titreringskurve. Firkanterne viser modellen med 2 zoner i skallen, mens trekanterne viser modellen med 3 zoner i skallen.

Modelversionerne er tilsvarende hinanden og ligger begge helt op af titreringskurven, dog lidt til højre. Det sidste datapunkt for modellerne ligger lidt længere fra titreringskurverne end de øvrige.





Figur 6.6: Afbildning af pK_{app} som funktion af α for PSAA-45,3. De sorte romber er de eksperimentelle værdier fra 1. titrering. Firkanterne viser modellen med 2 zoner i skallen, mens trekanterne viser modellen med 3 zoner i skallen.

Her ses to nærmest ens modelversioner. Dataene for modellerne ligger lavere end de eksperimentelle værdier, dog med ca. samme afstand. Det sidste datapunkt for modelversionerne skiller sig ud. Her er værdierne fra modelversionerne lidt forskellige, men de ligger begge lavere end det næstsidst datapunkt og længere fra de eksperimentelle værdier. En ekstrapolering i form af en linearisering af modelversionen med to zoner i skallen hvor sidste datapunkt ikke medtages giver en skæring med pK_{app} -aksen ved 4,55 og en hældning på 1,91.

6.2 Diskussion af modelvalidering

For alle modelstoffernes vedkommende passer dynamikken af titreringskurverne godt til modellerne. Men i alle tilfælde ser modellen ud til at være forskudt mod højre. Det ser ikke ud til at størrelsen af forskydningen generelt afhænger af acrylsyreindholdet.

På graferne, der viser pK_{app} som funktion af dissociationsgraden, er der forskelle imellem de forskellige modelstoffer. Ved PSAA-7,6 ligger modellerne lidt længere væk fra de eksperimentelle data end det er tilfældet for de andre modelstoffer. Dynamikken af modellen passer derimod bedre til de eksperimentelle data. Spredningen af de eksperimentelle data var større for PSAA-7,6 end for andre modelstoffer, se figur 4.20 på side 74. Spredningen, der skyldes en usikkerheden i aflæsningen af Gran plottet, gør at de eksperimentelle data ikke er lige så præcise som ved de øvrige modelstoffer. Dette er en mulig årsag til at afstanden til de eksperimentelle data er størst for PSAA-7,6.

Sammenlignes ekstrapoleringen af de eksperimentelle data for PSAA-7,6 med ekstrapolering at modelversionen med 2 zoner i skallen, ses det at de ikke har samme hældning. Hældningen er ved de eksperimentelle data 3,80, mens den er 4,12 for modellen. Det kan tyde på at modellerne ikke bare er forskudt, men spredningen fra de eksperimentelle data kan også være skyld i denne forskel. Usikkerheden omkring de eksperimentelle data gør at hældningen af ekstrapoleringen kan ændres ved at undlade enkelte data. Derfor kan det ikke udelukkes at hældningen burde være ens.

For PSAA-14,2 er det ikke mange datapunkter for modellen. Det gør det svært at sige noget reelt om modellernes beskrivelse af modelstoffet. Det eneste der kan siges er at ved de høje dissociationsgrader er modellen længere fra de eksperimentelle data end ved den mindre dissociationsgrad.

Ved PSAA-45,3 ligger modellen også længst fra de eksperimentelle data ved de højeste dissociationsgrader. Det skyldes at modellerne afbøjer den forkerte vej. Denne afbøjning må skyldes en fejl i modellen, da deprotoneringen af de sidste acrylsyregrupper ellers vil være nemmere end de forrige. Sammenlignes ekstrapoleringen af de eksperimentelle data for PSAA-45,3 med ekstrapolering af modelversionen med 2 zoner i skallen minder hældningen om hinanden. Hældningen er 2,01 for de eksperimentelle data og 1,91 for modellen. Derfor kunne det se ud til modellen er forskudt.

Ved titreringskurverne ses der ikke forskel på de to modelversioner, men på pK_{app} graferne ses der små forskelle i mellem de to modelversioner. Forskellene er dog så små det ikke er muligt at sige at den ene model beskriver dataene bedre end den anden. Altså regnes begge modelversioner for at være lige gode.

7. Sammenfattende diskussion

Opbygningen af de forskellige modelstoffer var ikke helt ens, men havde en del lighedspunkter. Afstanden imellem polyacrylsyrekæderne ved kerneoverfladen var der ikke forskel på, men længden af polyacrylsyrekæderne afhang af acrylsyreindholdet. Partiklernes vandkvældning afhang ligeledes af acrylsyreindholdet og derved af polyacrylsyrelængden.

Hvis der ses på de eksperimentelle data antydes det at partiklernes totale acrylsyreindhold og derved deres totale ladning har betydning for hvordan pK_{app} varierer. Dog ser det ikke ud til at det er den præcise værdi af den totale ladningen, der styrre variationerne af pK_{app} , men nærmere om den totale ladningen er over en hvis værdi. Dette skyldes at de eksperimentelle pK_{app} -værdier for PSAA-14,2; PSAA-24,9 og PSAA-45,3 minder meget om hinanden, hvorimod PSAA-7,6 skiller sig ud. Forskellen mellem PSAA-7,6 og de andre modelstofsuspensioner tillægges at ladningen fra initiatoren brugt ved syntesen, har større betydning når acrylsyreindholdet er lavt. Derfor har partiklernes totale ladning betydning for pK_{app} , men kun i form af om acrylsyremængden er eller ikke er stor nok til at styre pK_{app} 's variation.

Valideringen af modellerne viser ingen klare forskelle på hvor gode modellerne er til at beskrive pK_{app} for de forskellige modelstoffer. Altså ser det ud til at de opstillede modeller kan benyttes uanset acrylsyreindholdet.

Modelversionerne med varierende ladningsdensitet i skallen modellere ikke pK_{app} helt præcis, men ser i alle tilfælde ud til at være forskudt lidt til højre i forhold til de eksperimentelle værdier. Der kan være flere årsager til at modellerne ikke beskriver pK_{app} helt korrekt. En del at disse årsager ligger i den måde modellerne er opbygget. Bland andet er der en fejl indbygget i modellerne i forbindelse med antagelsen af ens molmængden af Na⁺ og ClO₄⁻ i alle zoner i skallen. Denne antagelse kan være skyld i en forholdsvis stor fejl. En anden kendt usikkerhed ligger i aktivitetskoefficienterne, som er udregnet ud med en ligning, der ikke er præcis ved den ionstyrken, den benyttes ved.

Dissociationsgraden er til modellerne antaget at være konstant i hele skallen. Denne antagelse er også en fejlkilde.

Det er muligt at en 2 eller 3 zoners model med udgangspunkt i Donnan ligevægten ikke er nok til at beskrive variationen, og det derfor ikke er de enkelte antagelser og aktivitetskoefficienterne udregninger, der er problemet. F.eks. kan det være at det er nødvendigt at inddele skallen i flere zoner eller at der skal tages højde for initiatorens ladning i ladningsbalancen. Det kan også være nødvendigt at medregne ionkondensation selvom det ikke gjorde modelversionen med 1 zone i skallen bedre. Der skal dog findes en anden måde at indregne ionkondensationen i form af andre antagelser og gerne i form af formler udledt til koncentrerede opløsninger.

8. Konklusion

I projektet er der forsøgt opstillet en model til modellering af modelstoffers opførsel.

Det er set at en fysisk kemisk model, der går ud fra at ladningsdensitet i skallen varierer, kan beskrive tendenserne for hvordan pH påvirker pK_{app} for kerneskalpartikler med en skal bestående af polyelektrolytter med svage syregrupper. Dog giver modellen med udgangspunkt i Donnan ligevægten ikke en præcis beskrivelse af variationen af pK_{app} for polyelektrolytterne i skallen. Men giver i stedet en beskrivelse, der er forskudt i forhold til eksperimentelle data.

Længden af polymerkæderne i skallen, som hænger sammen med acrylsyreindholdet, har vist sig at have betydning for partiklernes kvældning af vand. Ligeledes har partiklernes totale ladning vist sig at have en hvis indflydelse på hvordan pK_{app} varierer. Derimod har acrylsyreindholdet, og derved partiklernes totale ladning, ikke indflydelse på hvor godt modellen passer.

Det konkluderes derfor at der kan opstilles en model, der kan beskrive tendenserne for pH-effekterne på pK_{app} , der observeres i forbindelse med kerneskalpartikler med en skal bestående af polyelektrolytter med svage syregrupper. Dog vides det ikke om der kan opstilles en model, der kan beskrive den præcise sammenhæng.

9. Nomenklatur

Symbol	Beskrivelse	Enhee
α	Dissociationsgraden af polyacrylsyre	
χ	Volumendel af partikler, der udgøres af skallen	$\frac{L \text{ skal}}{L \text{ partikle}}$
ϵ	Solventens dielektricitetskonstant	-
ϵ_0	Dielektricitetskonstanten i vakuum på 8,8541878 $\cdot 10^{-12} \frac{C^2}{Nm^2}$	
φ	Hydrodynamiske volumenfraktion af partikler i	
	modelstofsuspensionen	L partikle L
γ_j^A	Aktivitetskoefficienten for j i fasen/zonen A	
$\gamma_{H_3O^+}$	Aktivitetskoefficienten for H_3O^+	
γ_{OH^-}	Aktivitetskoefficienten for OH ⁻	
ρ	Netværkdensiteten af partiklerne	g TS L partikle
ρ_{kerne}	Densiteten af kernen	
$ ho_{skal}$	Densiteten af skallen	
ρ_{PAA}	Densiteten af polyacrylsyre	-
$ ho_{PS}$	Densiteten af polystyren	1
σ	Tilgængeligt acrylsyreindhold i partiklerne	$\frac{\text{mo}}{\text{g T}}$
ς_{kant}	Arealet på partikelkanten pr. polyacrylsyrekæde	nm
Skerne	Arealet på kerneoverfladen pr. polyacrylsyrekæde	nm
υ	Antal af polyacrylsyrekæder i en partikels skal	
ω	Partikelkoncentrationen i modelstofsuspensionen	partikle L
ξ	Den lineære ladningdensitets parameter	
$\Delta \phi$	Forskellen i elektriskpotentiale over membranen	
ΔR	Bredden af en zone	nr
a_j^A	Aktiviteten af j i fasen/zonen A	
b	Afstanden imellem ladningerne på polyelektrolytkæden	nr
c_j^A	Koncentrationen af j i fasen/zonen A	Ν
c_n	Koncentrationen af HClO_4 i opløsningen	
	brugt til nedsyringen	Ν
c_s	Koncentrationen af NaClO ₄ i den tilsatte opløsningen	Ν
d_{ion}	Gennemsnit iondiameteren	nr
dw	Tørstofindholdet i modelstofsuspensionen	g T L
e	Elementærladningen på 1,602177·10 ⁻¹⁹ C	_
k	Boltzmann's konstant på 1,38066 $\cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$	

Forsættes på næste side

KAPITEL 9. NOMENKLATUR

Symbol	Beskrivelse	Enhed
l_B	Bjerrum længden	[nm]
m	Antallet af zoner	
$m_{ m foliebakke}$	Massen af den tørrede foliebakke uden prøve	g
$m_{partikel}$	Massen af en partikel	g
$m_{ m t extsf{v}r}$	Massen af den tørrede foliebakke med prøve	g
n_j^{tot}	Den totale mængde af j	mol
n_j^A	Mængden af j i fasen/zonen A	mol
pH_A	pH i fasen/zonen A	
pK_0	Hypotetisk indre pK_a	
pK_{app}	Tilsyneladende pK_a	
r	Donnan radiusen	
z_j	Ladningen af j	
C_t	Koncentrationen af titranten	М
D	Hydrodynamiske diameter af partikler	nm
D_{kerne}	Diameteren af partiklernes kerne	nm
D_{ref}	Hydrodynamiske diameter af kollapsede partikler	
	målt ved pH 3 uden tilsat salt	nm
$D_{ref, pH=11}$	Hydrodynamiske diameter af partikler	
-	målt ved pH 11 uden tilsat salt	nm
$\left(\frac{D_{ref}}{D}\right)^3$	Volumenudvidelses faktor	
F	Faradays konstant	
Ι	Ionstyrken	
K_w	Dissociationskonstanten for vand	${ m M}^2$
L_{C-C}	Bindingslængden af polymerens	
	carbon-carbon bindinger	nm
$L_{\rm kæde}$	Længden af en polymerkæde	nm
M_{AA}	Molmassen af acrylsyremonomeren	$\frac{g}{mol}$
$Masse\%_{kerne}$	Massen af kernen	masse-%
$Masse\%_{skal}$	Massen af skallen	$\mathrm{masse-}\%$
$Masse\%_{AA}$	Den tilsatte acrylsyremængde	masse -%
$Masse\%_{AA,kerne}$	Massen af acrylsyre i kernen	$\mathrm{masse-}\%$
$Masse\%_{AA,tit}$	Andelen de tilgængelige acrylsyregrupper udgør	
	af partiklerne	$\mathrm{masse-}\%$

Forsættes på næste side

Symbol	Beskrivelse	Enhed
$Masse\%_{S,kerne}$	Massen af styren i kernen	masse-%
N_A	Avogadros konstant på 6,02214199 $\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	
R	Gaskonstanten	
R_i	Den ydre radius af zonen i	nm
T	Temperatur	Κ
V_0	Start volumen	L
$V_{ m afm {a}lt}$	Volumen af afmålt modelstofsuspension	mL
$V_{bulk,tot}$	Den totale volumen af bulk	L
$V_{i,tot}$	Den totale volumen af zone i	L
V_{j}	Det partielle molære volumen af j	
V_{kerne}	Volumen af en partikels kerne	L
V_m	Volumen af tilsat modelstofsuspension	L
$V_{partikel}$	Volumen af en partikel	L
$V_{partikler,tot}$	Den totale volumen af partikler	L
V_n	Volumen af tilsat $HClO_4$	L
V_s	Volumen af tilsat $NaClO_4$	L
V_{skal}	Volumen af en partikels skal	L
$V_{skal,tot}$	Den totale volumen af skal	L
V_t	Volumen af tilsat titrant	L
V_{tot}	Den totale volumen af suspension	L
V_{EP1}	Volumen af titrant brugt ved	
	ligevægtspunktet for $HClO_4$	L
V_{EP2}	Volumen af titrant brugt ved	
	ligevægtspunktet for polyacrylsyren i skallen	L
V_R	Volumenforholdet imellem kernen og skallen	

Litteratur

- [Ballauff og Borisov, 2006] Ballauff, M. og Borisov, O. (2006). Polyelectrolyte brushes. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 11(6):316-323.
- [Blaul et al., 2000] Blaul, J., Wittemann, M., Ballauff, M. og Rehahn, M. (2000). Osmotic Coefficient of a Synthetic Rodlike Polyelectrolyte in Salt-Free Solution as a Test of the Poisson-Boltzmann Cell Model. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(30):7077-7081.
- [Christensen og Keiding, 2005] Christensen, M. L. og Keiding, K. (2005). Study of the compositional heterogeneity in poly(N-isopropylacrylamide-acrylic acid) microgels by potentiometric titration experiments. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 252(1):61-69.
- [Christensen et al., 2006] Christensen, M. L., Sedin, P., Theliander, H. og Keiding, K. (2006). Pressure and concentration profiles in filter cake consisting of core/shell latex particle. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 290(1-3):295-303.
- [Dansk Standardiseringsråd, 1980] Dansk Standardiseringsråd (1980). Dansk Standard DS 204, Vandundersøgelse: Tørstof og gløderest, 1. udgave.
- [Das et al., 2002] Das, B., Guo, X. og Ballauff, M. (2002). The osmotic coefficient of spherical polyelectrolyte brushes in aqueous salt-free solution. *Progress in Colloid and Polymer Science*, 121:34-38.
- [Davies, 1962] Davies, C. W. (1962). Ion association. Butterworth & Co. Ltd.
- [Dingenouts et al., 2004] Dingenouts, N., Patel, M., Rosenfeldt, S., Pontoni, D., Narayanan, T. og Ballauff, M. (2004). Counterion Distribution around a Spherical Polyelectrolyte Brush Probed by Anomalous Small-Angle X-ray Scattering. *Macromolecules*, 37(21):8152-8159.
- [Flory, 1953] Flory, P. J. (1953). Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press.
- [Guo og Ballauff, 2000] Guo, X. og Ballauff, M. (2000). Spatial Dimensions of Colloidal Polyelectrolyte Brushes As Determined by Dynamic Light Scattering. *Langmuir*, 16(23):8719-8726.

- [Guo og Ballauff, 2001] Guo, X. og Ballauff, M. (2001). Spherical polyelectrolyte brushes: Comparison between annealed and quenched brushes. *Physical Review E*, 64(5):051406.
- [Hariharan et al., 1998] Hariharan, R., Biver, C. og Russel, W. B. (1998). Ionic Strength Effects in Polyelectrolyte Brushes: The Counterion Correction. *Macromolecules*, 31(21):7514-7518.
- [Harris, 2003] Harris, D. C. (2003). *Quantitative Chemical Analysis*. W. H. Freeman and Company, 6. udgave.
- [Hinge, 2006] Hinge, M. (2006). Synthesis of soft shell poly(styrene) colloids for filtration experiments. Ph.D.-afhandling, Aalborg Universitet.
- [Hiraoka et al., 1982] Hiraoka, K., Shin, H. og Yokoyama, T. (1982). Density Measurements of Poly(Acrylic Acid) Sodium Salts. *Polymer Bulletin*, 8(7-8):303-309.
- [Jusufi et al., 2004] Jusufi, A., Likos, C. N. og Ballauff, M. (2004). Counterion distributions and effective interactions of spherical polyelectrolyte brushes. *Colloid and Polymer Science*, 282(8):910-917.
- [Levine, 1995] Levine, I. N. (1995). Physical Chemistry. McGraw-Hill, INC., 4. udgave.
- [Lide, 2009a] Lide, D. R., redaktør (2009a). CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 89. udgave. (Internet Version 2009).
- [Lide, 2009b] Lide, D. R., redaktør (2009b). "Density of Various Solids", in CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 89. udgave. (Internet Version 2009).
- [Manning, 1969] Manning, G. S. (1969). Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions I. Colligative Properties. *The Journal og Chemical Physics*, 51(3):924-933.
- [Manning, 2007] Manning, G. S. (2007). Counterion Condensation on Charged Spheres, Cylinders, and Planes. Journal of Physical Chemistry B, 111(29):8554-8559.
- [Massuda et al., 1988] Massuda, M., Bridger, K., Harvey, M. og Tiller, F. M. (1988). Filtration behavior og slurries with varying compressibilities. Separation Science and Technology, 23(12-13):2159-2174.
- [McMurry, 2003] McMurry, J. (2003). Fundamentals of organic chemistry. Thomson Brooks/Cole, USA, 5. udgave.

- [Mei og Ballauff, 2005] Mei, Y. og Ballauff, M. (2005). Effect of counterions on the swelling of spherical polyelectrolyte brushes. The European Physical Journal E, 16(3):341-349.
- [Miyajima, 2001] Miyajima, T. (2001). Physical Chemistry of Polyelectrolytes, kapitel 22, side 829. Marcel Dekker, Inc. Radeva, T. (Ed.).
- [Moore, 1972] Moore, W. J. (1972). *Physical Chemistry*. Longman Group Limited, 5. udgave.
- [Pankow, 1991] Pankow, J. F. (1991). Aquatic Chemistry Concepts. Lewis Publishers.
- [Pincus, 1991] Pincus, P. (1991). Colloid Stabilization with Grafted Polyelectrolytes. Macromolecules, 24(10):2912-2919.
- [Ricka og Tanaka, 1984] Ricka, J. og Tanaka, T. (1984). Swelling of Ionic Gels: Quantitative Performance of the Donnan Theory. *Macromolecules*, 17(12):2916-2921.
- [Seelenmeyer et al., 2001] Seelenmeyer, S., Deike, I., Rosenfeldt, S., Norhausen, C., Dingenouts, N., Ballauff, M., Narayanan, T. og Lindner, P. (2001). Small-angle x-ray and neutron scattering studies of the volume phase transition in thermosensitive core-shell colloids. *Journal of Chemical Physics*, 114(23):10471-10478.
- [Stiger, 1995] Stiger, D. (1995). Evaluation of the Counterion Condensation Theory of Polyelectrolytes. *Biophysical Journal*, 69(2):380-388.
- [Stuart, 2002] Stuart, B. (2002). Polymer analysis. John Wiley & Sons, Ltd.
- [Zhulina et al., 2006] Zhulina, E. B., Birshtein, T. M. og Borisov, O. V. (2006). Curved polymer and polyelectrolyte brushes beyond the Daoud-Cotton model. *The European Physical Journal E*, 20(3):243-256.

Bilag

A. Udledning af modelversion med1 zone i skallen

Modelversionen tager udgangspunkt i ladningsbalancen for skallen i ligning 3.51 på side 38. Denne ladningsbalancen sættes lig nul, som vist i ligning A.1.

$$0 = -\frac{\alpha \sigma \rho}{\chi} - \left[\text{ClO}_4^- \right]_{skal} - \left[\text{OH}^- \right]_{skal} + \left[\text{Na}^+ \right]_{skal} + \left[\text{H}_3 \text{O}^+ \right]_{skal}$$
(A.1)

 $\left[{\rm ClO}_4^-\right]_{skal}$ kan udtrykkes ved hjælp af Donnan radiuserne fra ligning 3.29 på side 33, se ligning A.2.

$$\frac{a_{H_3O^+}^{skal}}{a_{H_3O^+}^{bulk}} = \frac{a_{ClO_4^-}^{bulk}}{a_{ClO_4^-}^{skal}} \\
= \frac{[ClO_4^-]_{bulk} \gamma_{ClO_4^-}^{bulk}}{[ClO_4^-]_{skal} \gamma_{ClO_4^-}^{skal}}$$
(A.2)

Ved isolering af $\left[\text{ClO}_{4}^{-} \right]_{skal}$ fremkommer ligning A.3.

$$\left[\text{ClO}_{4}^{-}\right]_{skal} = \frac{\left[\text{ClO}_{4}^{-}\right]_{bulk} \gamma_{ClO_{4}}^{bulk} a_{H_{3}O^{+}}^{bulk}}{\gamma_{ClO_{4}}^{skal} a_{H_{3}O^{+}}^{skal}}$$
(A.3)

På tilsvarende måde opnås et udtryk for $[Na^+]_{skal}$. Hvis disse to udtryk sættes ind i ladningsbalancen og koncentrationen af H_3O^+ og OH^- udtrykkes ved aktiviteten af H_3O^+ fremkommer ligning A.4.

$$0 = -\frac{\alpha \sigma \rho}{\chi} - \frac{\left[\text{ClO}_{4}^{-}\right]_{bulk} \gamma_{ClO_{4}}^{bulk} a_{H_{3}O^{+}}^{bulk}}{\gamma_{ClO_{4}}^{skal} a_{H_{3}O^{+}}^{skal}} - \frac{K_{w}}{\gamma_{OH^{-}}^{skal} a_{H_{3}O^{+}}^{skal}} + \frac{\left[\text{Na}^{+}\right]_{bulk} \gamma_{Na^{+}}^{bulk} a_{H_{3}O^{+}}^{skal}}{\gamma_{Na^{+}}^{skal} a_{H_{3}O^{+}}^{skal}} + \frac{a_{H_{3}O^{+}}^{skal}}{\gamma_{H_{3}O^{+}}^{skal}} \left(\text{A.4}\right)$$

Ud fra den målte pH i bulk kan $a_{H_3O^+}^{bulk}$ findes. Da skallen kun har 1 zone må pH i denne være gennemsnit pH-værdien i skallen hvorved $a_{H_3O^+}^{skal}$ kan findes ud fra pK_0 . Ved omskrivning af ligning 3.56 på side 40 opnås udtrykket i ligning A.5 for $a_{H_3O^+}^{skal}$.

$$a_{H_3O^+}^{skal} = 10^{-pK_0} \frac{1-\alpha}{\alpha}$$
(A.5)

123

Ved indsætning af udtrykkene for aktiviteten af H_3O^+ i ligning A.4 får ligning A.6.

$$0 = -\frac{\alpha \sigma \rho}{\chi} - \frac{\left[\text{ClO}_{4}^{-}\right]_{bulk} \gamma_{ClO_{4}}^{bulk} 10^{-\text{pH}_{bulk}}}{\gamma_{ClO_{4}}^{skal} 10^{-pK_{0}} \frac{1-\alpha}{\alpha}} - \frac{K_{w}}{\gamma_{OH^{-}}^{skal} 10^{-pK_{0}} \frac{1-\alpha}{\alpha}} + \frac{\left[\text{Na}^{+}\right]_{bulk} \gamma_{Na^{+}}^{bulk} 10^{-pK_{0}} \frac{1-\alpha}{\alpha}}{\gamma_{Na^{+}}^{skal} 10^{-pH}_{bulk}} + \frac{10^{-pK_{0}} \frac{1-\alpha}{\alpha}}{\gamma_{H_{3}O^{+}}^{skal}}$$
(A.6)

I denne ligning er det foruden aktivitetskoefficienterne kun koncentrationen af Na⁺ og ClO_4^- i bulk, der er ukendte. Na⁺ koncentrationen i bulk kan findes ud fra ladningsbalancen i bulk. Det sker ved isolering af denne i ligning 3.50 på side 38 hvorved ligning A.7 fremkommer.

$$\left[\mathrm{Na}^{+}\right]_{bulk} = \left[\mathrm{ClO}_{4}^{-}\right]_{bulk} + \left[\mathrm{OH}^{-}\right]_{bulk} - \left[\mathrm{H}_{3}\mathrm{O}^{+}\right]_{bulk}$$
(A.7)

Koncentrationen af H_3O^+ og OH^- kan udtrykkes ved aktiviteten af H_3O^+ , se ligning A.8.

$$\left[\mathrm{Na}^{+}\right]_{bulk} = \left[\mathrm{ClO}_{4}^{-}\right]_{bulk} + \frac{K_{w}}{\gamma_{OH^{-}}^{bulk} a_{H_{3}O^{+}}^{bulk}} - \frac{a_{H_{3}O^{+}}^{bulk}}{\gamma_{H_{3}O^{+}}^{bulk}}$$
(A.8)

Ved indsætning af definitionen af pH fremkommer ligning A.9.

$$\left[\mathrm{Na}^{+}\right]_{bulk} = \left[\mathrm{ClO}_{4}^{-}\right]_{bulk} + \frac{K_{w}}{\gamma_{OH^{-}}^{bulk} 10^{-\mathrm{pH}_{bulk}}} - \frac{10^{-\mathrm{pH}_{bulk}}}{\gamma_{H_{3}O^{+}}^{bulk}}$$
(A.9)

Hvis først ligning A.9 og derefter ligning A.6 benyttes er det kun aktivitetskoefficienterne og koncentrationen af ClO_4^- i bulk der er ukendte.

Efter hver iteration skal der udregnes nye startværdier. Et udtryk for molmassen af Na⁺ og ClO_4^- i bulk kan udledes fra Donnan radiusen i ligning 3.29 på side 33. Donnan radiusen for Na⁺ ses i ligning B.9.

$$r = \frac{\left[\operatorname{Na}^{+}\right]_{skal} \gamma_{Na^{+}}^{skal}}{\left[\operatorname{Na}^{+}\right]_{bulk} \gamma_{Na^{+}}^{bulk}}$$
$$= \frac{\gamma_{Na^{+}}^{skal} n_{Na^{+}}^{skal} V_{bulk}}{\gamma_{Na^{+}}^{bulk} n_{Na^{+}}^{bulk} V_{skal}}$$
(A.10)

Ved at udtrykke $n_{Na^+}^{skal}$ ved masse balancen for Na⁺ i ligning 3.38 på side 36 og isolering af $n_{Na^+}^{bulk}$ fremkommer ligning A.11.

$$n_{Na^+}^{bulk} = \frac{\gamma_{Na^+}^{skal} V_{bulk} n_{Na^+}^{tot}}{r \gamma_{Na^+}^{bulk} V_{skal} + \gamma_{Na^+}^{skal} V_{bulk}}$$
(A.11)

På tilsvarende måde opnås ligning A.12 for ${\rm ClO}_4^-.$

$$n_{ClO_{4}^{-}}^{bulk} = \frac{r\gamma_{ClO_{4}^{-}}^{skal} V_{bulk} n_{ClO_{4}^{-}}^{tot}}{\gamma_{ClO_{4}^{-}}^{bulk} V_{skal} + r\gamma_{ClO_{4}^{-}}^{skal} V_{bulk}}$$
(A.12)

Nye startværdier udregnes derved med ligning A.11 og ligning A.12. Ligning A.5 benyttes også til udregning af nye startværdier.

B. Udledning af modelversion med 2 zoner i skallen

De to zoner i skallen gør at der kan opstilles to ladningsbalancer for skallen. En for zonen i=1, der er inderst, og en for zonen i=2, der er yderst. Samtidig kan der også opstilles to Donnan ligevægte. r_1 er Donnan radiusen for Donnan ligevægten imellem de to zoner i skallen, og r_2 er Donnan radiusen for Donnan ligevægten imellem den yderste zone i skallen og bulk.

Da der er flere zoner i skallen kan koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper ikke udregnes med baggrund i ligning 3.44 på side 37, som i den første modelversion, men skal i stedet udregnes ud fra mængden af deprotonerede acrylsyregrupper i den enkelte zone ved brug af ligning 3.49 på side 38. Ladningsbalancen i zonerne i skallen kan derved udtrykkes med ligning B.1.

$$0 = -\frac{\alpha \sigma dw V_m}{m V_{i,tot}} - \left[\text{ClO}_4^- \right]_i - \left[\text{OH}^- \right]_i + \left[\text{Na}^+ \right]_i + \left[\text{H}_3 \text{O}^+ \right]_i$$
(B.1)

 $[ClO_4^-]_i$ og $[Na^+]_i$ kan, på sammen måde som ved modelversionen med 1 zone, udtrykkes ud fra Donnan radiusen, mens $[OH^-]_i$ og $[H_3O^+]_i$ igen kan udtrykkes ved aktiviteten af H_3O^+ . Derved fremkommer ligning B.2 for zonen i=2.

$$0 = -\frac{\alpha \sigma dw V_m}{2V_{i=2,tot}} - \frac{\left[\text{ClO}_4^-\right]_{bulk} \gamma_{ClO_4}^{bulk} a_{H_3O^+}^{bulk}}{\gamma_{ClO_4}^{i=2} a_{H_3O^+}^{i=2}} - \frac{K_w}{\gamma_{OH^-}^{i=2} a_{H_3O^+}^{i=2}} + \frac{\left[\text{Na}^+\right]_{bulk} \gamma_{Na^+}^{bulk} a_{H_3O^+}^{i=2}}{\gamma_{Na^+}^{i=2} a_{H_3O^+}^{bulk}} + \frac{a_{H_3O^+}^{i=2}}{\gamma_{H_3O^+}^{i=2}} + \frac{a_{H_3O^+}^{i=2}}{\gamma_{H_3O^+}^{i=2} a_{H_3O^+}^{bulk}} + \frac{a_{H_3O^+}^{i=2}}{\gamma_{H_3O^+}^{i=2} a_{H_3O^+}^{bulk}} + \frac{a_{H_3O^+}^{i=2}}{\gamma_{H_3O^+}^{i=2} a_{H_3O^+}^{bulk}} + \frac{a_{H_3O^+}^{i=2} a_{H_3O^+}^{bulk}}{\gamma_{H_3O^+}^{i=2} a_{H_3O^+}^{bulk}} + \frac{a_{H_3O^+}^{i=2} a_{H_3O^+}^{bulk}}{\gamma_{H_3O^$$

En anden mulighed er at udtrykke $[ClO_4^-]_i$ og $[Na^+]_i$ ved hjælp af massebalancer. Benyttes denne mulighed kan ligning B.3 udtrykke ladningsbalancen for zonen i=1.

$$0 = -\frac{\alpha \sigma dw V_m}{2V_{i=1,tot}} - \frac{n_{ClO_4^-}^{tot} - \left[ClO_4^-\right]_{i=2} V_{i=2,tot} - \left[ClO_4^-\right]_{bulk} V_{bulk}}{V_{i=1,tot}} - \frac{K_w}{\gamma_{OH^-}^{i=1} a_{H_3O^+}^{i=1}} + \frac{n_{Na^+}^{tot} - \left[Na^+\right]_{i=2} V_{i=2,tot} - \left[Na^+\right]_{bulk} V_{bulk}}{V_{i=1,tot}} + \frac{a_{H_3O^+}^{i=1}}{\gamma_{H_3O^+}^{i=2}}$$
(B.3)

Hvis der ses bort fra aktivitetskoefficienterne er der i ligning B.3 fem ubekendte; $[ClO_4^-]_{i=2}$, $[Na^+]_{i=2}$, $[ClO_4^-]_{bulk}$, $[Na^+]_{bulk}$ og $a_{H_3O^+}^{i=1}$. $[Na^+]_{bulk}$ findes som ved første modelversion med ligning A.9 på side 124 og $[ClO_4^-]_{bulk}$ ved et start gæt og iteration. Donnan radiuserne benyttes til af finde $[ClO_4^-]_{i=2}$, $[Na^+]_{i=2}$ og $a_{H_3O^+}^{i=1}$.

Til udregning af $[ClO_4^-]_{i=2}$ og $[Na^+]_{i=2}$ benyttes Donnan radiusen r_2 . Udledningen er på

sammen måde som til ligning A.3. Formlerne for $[ClO_4^-]_{i=2}$ og $[Na^+]_{i=2}$ ses i henholdsvis ligning B.4 og ligning B.5.

$$\begin{bmatrix} \text{ClO}_{4}^{-} \end{bmatrix}_{i=2} = \frac{\begin{bmatrix} \text{ClO}_{4}^{-} \end{bmatrix}_{bulk} \gamma_{ClO_{4}}^{bulk} a_{H_{3}O^{+}}^{bulk}}{\gamma_{ClO_{4}}^{i=2} a_{H_{3}O^{+}}^{i=2}} \\ = \frac{\begin{bmatrix} \text{ClO}_{4}^{-} \end{bmatrix}_{bulk} \gamma_{ClO_{4}}^{bulk} 10^{-\text{pH}_{bulk}}}{\gamma_{ClO_{4}}^{i=2} a_{H_{3}O^{+}}^{i=2}}$$
(B.4)

$$[\mathrm{Na}^{+}]_{i=2} = \frac{[\mathrm{Na}^{+}]_{bulk} \gamma_{Na^{+}}^{bulk} a_{H_{3}O^{+}}^{i=2}}{\gamma_{Na^{+}}^{i=2} a_{H_{3}O^{+}}^{bulk}} = \frac{[\mathrm{Na}^{+}]_{bulk} \gamma_{Na^{+}}^{bulk} a_{H_{3}O^{+}}^{i=2}}{\gamma_{Na^{+}}^{i=2} 10^{-\mathrm{pH}_{bulk}}}$$
(B.5)

Med ligning B.6 findes $a_{H_3O^+}^{i=1}$. Her er Donnan radiusen r_1 brugt, men også massebalancen for ClO_4^- benyttes.

$$a_{H_{3}O^{+}}^{i=1} = \frac{\left[\operatorname{ClO}_{4}^{-}\right]_{i=2} \gamma_{ClO_{4}}^{i=2} a_{H_{3}O^{+}}^{i=2}}{\left[\operatorname{ClO}_{4}^{-}\right]_{i=1} \gamma_{ClO_{4}}^{i=1}} \\ = \frac{\left[\operatorname{ClO}_{4}^{-}\right]_{i=2} \gamma_{ClO_{4}}^{i=2} a_{H_{3}O^{+}}^{i=2}}{\frac{n_{ClO_{4}}^{tot} - \left[\operatorname{ClO}_{4}^{-}\right]_{i=2} V_{i=2,tot} - \left[\operatorname{ClO}_{4}^{-}\right]_{bulk} V_{bulk}}{V_{i=1,tot}} \gamma_{ClO_{4}}^{i=1}}$$
(B.6)

hvor ligning B.4 også skal sættes ind i.

Ladningsbalancen for zonen i=2 i ligning B.2 kan bruges til af finde $a_{H_3O^+}^{i=2}$. Ved at gange igennem med $a_{H_3O^+}^{i=2}$ opnås 2. grads ligningen i ligning B.7.

$$0 = \left(\frac{\left[\mathrm{Na}^{+}\right]_{bulk}\gamma_{Na^{+}}^{bulk}}{\gamma_{Na^{+}}^{i=2}a_{H_{3}O^{+}}^{bulk}} + \frac{1}{\gamma_{H_{3}O^{+}}^{i=2}}\right)\left(a_{H_{3}O^{+}}^{i=2}\right)^{2} - \frac{\alpha\sigma dw V_{m}}{2V_{i=2,tot}}a_{H_{3}O^{+}}^{i=2} - \frac{\left[\mathrm{ClO}_{4}^{-}\right]_{bulk}\gamma_{ClO_{4}}^{bulk}a_{H_{3}O^{+}}^{bulk}}{\gamma_{ClO_{4}}^{i=2}} - \frac{K_{w}}{\gamma_{OH^{-}}^{i=2}}$$
(B.7)

Løsningen til denne 2. grads ligning kan ses i ligning B.8. I løsningen er $a_{H_3O^+}^{bulk}$ udtrykt ved pH i bulk.

$$a_{H_{3}O^{+}}^{i=2} = \frac{\frac{\alpha \sigma dw V_{m}}{2V_{i=2,tot}}}{2\frac{\left[Na^{+}\right]_{bulk}\gamma_{Na^{+}}^{bulk}}{\gamma_{Na^{+}}^{i=2}10^{-pH_{bulk}}} + \frac{2}{\gamma_{H_{3}O^{+}}^{i=2}}}$$

$$+ \frac{\sqrt{\left(-\frac{\alpha \sigma dw V_{m}}{2V_{i=2,tot}}\right)^{2} - 4\left(\frac{\left[Na^{+}\right]_{bulk}\gamma_{Na^{+}}^{bulk}}{\gamma_{Na^{+}}^{i=2}10^{-pH_{bulk}}} + \frac{1}{\gamma_{H_{3}O^{+}}^{i=2}}\right)\left(-\frac{\left[ClO_{4}^{-}\right]_{bulk}\gamma_{ClO_{4}}^{bulk}}{\gamma_{ClO_{4}}^{i=2}} - \frac{K_{w}}{\gamma_{OH^{-}}^{i=2}}\right)}{2\frac{\left[Na^{+}\right]_{bulk}\gamma_{Na^{+}}^{bulk}}{\gamma_{Na^{+}}^{i=2}10^{-pH_{bulk}}} + \frac{2}{\gamma_{H_{3}O^{+}}^{i=2}}}}$$
(B.8)

Derved kan modelversionen med 2 zoner i skallen udtrykkes ved brugt af ligning A.9, ligning B.8, ligning B.4, ligning B.5, ligning B.6 og ligning B.3 i nævnte rækkefølge. Ved at gøre dette er det kun aktivitetskoefficienterne og koncentrationen af ClO_4^- i bulk der er ukendte.

Efter hver iteration skal der udregnes nye startværdier. Et udtryk for molmassen af Na⁺ og ClO_4^- i bulk kan udledes fra Donnan radiusen r_2 . Se r_2 for Na⁺ i ligning B.9.

$$r_{2} = \frac{\gamma_{Na^{+}}^{i=2} n_{Na^{+}}^{i=2} V_{bulk}}{\gamma_{Na^{+}}^{bulk} n_{Na^{+}}^{bulk} V_{i=2,tot}}$$
(B.9)

Da det er antaget at der er en lige stor molmængde af Na⁺ i alle zoner i skallen, kan mængden i en zone udtrykke ud fra massebalancen, som det ses i ligning B.10.

$$n_{Na^+}^{zone} = \frac{n_{Na^+}^{tot} - n_{Na^+}^{bulk}}{m}$$
(B.10)

hvor $n_{Na^+}^{zone}$ er mængden af Na^+ i en zone i skallen i [mol].

Ved isolering af $n_{Na^+}^{bulk}$ og indsætning af ligning B.10 i ligning B.9 fremkommer udtrykket for $n_{Na^+}^{bulk}$ som ses i ligning B.11.

$$n_{Na^{+}}^{bulk} = \frac{\gamma_{Na^{+}}^{i=2} V_{bulk} n_{Na^{+}}^{tot}}{r_2 m \gamma_{Na^{+}}^{bulk} V_{i=2,tot} + \gamma_{Na^{+}}^{i=2} V_{bulk}}$$
$$= \frac{\gamma_{Na^{+}}^{i=2} V_{bulk} n_{Na^{+}}^{tot}}{r_2 2 \gamma_{Na^{+}}^{bulk} V_{i=2,tot} + \gamma_{Na^{+}}^{i=2} V_{bulk}}$$
(B.11)

På tilsvarende måde op
nås ligning B.12 for ${\rm ClO}_4^-.$

$$n_{ClO_{4}}^{bulk} = \frac{r_{2}\gamma_{ClO_{4}}^{i=2}V_{bulk}n_{ClO_{4}}^{tot}}{\gamma_{ClO_{4}}^{bulk}V_{i=2,tot}m + r_{2}\gamma_{ClO_{4}}^{i=2}V_{bulk}}$$
$$= \frac{r_{2}\gamma_{ClO_{4}}^{i=2}V_{bulk}n_{ClO_{4}}^{tot}}{\gamma_{ClO_{4}}^{bulk}V_{i=2,tot}^{i=2}V + r_{2}\gamma_{ClO_{4}}^{i=2}V_{bulk}}$$
(B.12)

Ligning B.11 og ligning B.12 benyttes til udregning af nye startværdier.

C. Udledning af modelversion med 3 zoner i skallen

Helt analogt med modelversionen med 2 zoner fremkommer modelversionen med 3 zoner. De tre zoner i skallen gør at der kan opstilles tre ladningsbalancer for skallen. En for zonen i=1, der er inderst, en for zonen i=2, der er i midten, og en for zonen i=3, der er yderst. Samtidig kan der også opstilles tre Donnan ligevægte. r_1 er Donnan radiusen for Donnan ligevægten imellem de to inderste zoner i skallen, altså zonen i=1 og zonen i=2. r_2 er Donnan radiusen for Donnan ligevægten imellem de to yderste zoner i skallen, altså zonen i=2 og zonen i=3. Og r_3 er Donnan radiusen for Donnan ligevægten imellem den yderste zone og bulk, altså zonen i=3 og bulk.

Som ved de andre modelversioner udregnes koncentrationen af Na⁺ i bulk med ligning A.9 på side 124.

Ud fra ladningsbalancen i zonen i=2 og Donnan radiusen r_2 opnås en 2. grads ligning tilsvarende ligning B.7 på side 127. Løsningen til denne 2. grads ligning ses i ligning C.1.

$$a_{H_{3}O^{+}}^{i=3} = \frac{\frac{\alpha \sigma dw V_{m}}{3V_{i=3,tot}}}{2\frac{\left[Na^{+}\right]_{bulk}\gamma_{Na^{+}}^{bulk}}{\gamma_{Na^{+}}^{i=3}10^{-pH_{bulk}}} + \frac{2}{\gamma_{H_{3}O^{+}}^{i=3}}}$$

$$+ \frac{\sqrt{\left(-\frac{\alpha \sigma dw V_{m}}{3V_{i=3,tot}}\right)^{2} - 4\left(\frac{\left[Na^{+}\right]_{bulk}\gamma_{Na^{+}}^{bulk}}{\gamma_{Na^{+}}^{i=3}10^{-pH_{bulk}}} + \frac{1}{\gamma_{H_{3}O^{+}}^{i=3}}\right)\left(-\frac{\left[ClO_{4}^{-}\right]_{bulk}\gamma_{ClO_{4}}^{bulk}}{\gamma_{ClO_{4}}^{i=3}} - \frac{K_{w}}{\gamma_{OH^{-}}^{i=3}}\right)}{2\frac{\left[Na^{+}\right]_{bulk}\gamma_{Na^{+}}^{bulk}}{\gamma_{Na^{+}}^{i=3}10^{-pH_{bulk}}} + \frac{2}{\gamma_{H_{3}O^{+}}^{i=3}}}}$$

$$(C.1)$$

Helt på sammen måde opstilles en 2. grads ligning ud fra ladningsbalancen i zonen i=3 og Donnan radiusen r_3 . Løsningen til denne ses i ligning C.2.

$$a_{H_{3}O^{+}}^{i=2} = \frac{\frac{\alpha\sigma dw V_{m}}{3V_{i=2,tot}}}{2\frac{\left[Na^{+}\right]_{i=3}\gamma_{Na^{+}}^{i=3}}{\gamma_{Na^{+}}^{i=2}a_{H_{3}O^{+}}} + \frac{2}{\gamma_{H_{3}O^{+}}^{i=2}}}{\sqrt{\left(-\frac{\alpha\sigma dw V_{m}}{3V_{i=2,tot}}\right)^{2} - 4\left(\frac{\left[Na^{+}\right]_{i=3}\gamma_{Na^{+}}^{i=3}}{\gamma_{Na^{+}}^{i=2}a_{H_{3}O^{+}}} + \frac{1}{\gamma_{H_{3}O^{+}}^{i=2}}\right)\left(-\frac{\left[ClO_{4}^{-}\right]_{i=3}\gamma_{ClO_{4}}^{i=3}a_{H_{3}O^{+}}}{\gamma_{ClO_{4}}^{i=2}a_{H_{3}O^{+}}} - \frac{K_{w}}{\gamma_{OH^{-}}^{i=2}}\right)}{2\frac{\left[Na^{+}\right]_{i=3}\gamma_{Na^{+}}^{i=3}}{\gamma_{Na^{+}}^{i=2}a_{H_{3}O^{+}}}} + \frac{2}{\gamma_{H_{3}O^{+}}^{i=2}}}\right)}$$
(C.2)

Ud fra Donnan radiusen r_1 og massebalancen for ClO_4^- opnås ligning C.3. Denne ligning er udledt helt på samme måde som ligning B.6 på side 127.

$$a_{H_{3}O^{+}}^{i=1} = \frac{\left[\operatorname{ClO}_{4}^{-}\right]_{i=2}\gamma_{ClO_{4}}^{i=2}a_{H_{3}O^{+}}^{i=2}}{\left[\operatorname{ClO}_{4}^{-}\right]_{i=1}\gamma_{ClO_{4}}^{i=1}} \\ = \frac{\left[\operatorname{ClO}_{4}^{-}\right]_{i=2}\gamma_{ClO_{4}}^{i=2}a_{H_{3}O^{+}}^{i=2}}{\frac{n_{ClO_{4}}^{tot} - \left[\operatorname{ClO}_{4}^{-}\right]_{i=2}V_{i=2,tot} - \left[\operatorname{ClO}_{4}^{-}\right]_{i=3}V_{i=3,tot} - \left[\operatorname{ClO}_{4}^{-}\right]_{bulk}V_{bulk}}{V_{i=1,tot}}\gamma_{ClO_{4}}^{i=1}} \right]$$
(C.3)

Udtryk for koncentrationen af ClO_4^- og Na⁺ i zonen i=3 og zonen i=2 udledes ud fra Donnan radiuserne. Dette gøres på samme måde som ligning B.4 og ligning B.5 er udled for modelversionen med 2 zoner i skallen. Ud fra Donnan radiusen r_3 fremkommer ligning C.4 og ligning C.5 for koncentrationerne i zonen i=3.

$$\left[\text{ClO}_{4}^{-}\right]_{i=3} = \frac{\left[\text{ClO}_{4}^{-}\right]_{bulk} \gamma_{ClO_{4}^{-}}^{bulk} 10^{-\text{pH}_{bulk}}}{\gamma_{ClO_{4}^{-}}^{i=3} a_{H_{3}O^{+}}^{i=3}}$$
(C.4)

$$\left[\mathrm{Na}^{+}\right]_{i=3} = \frac{\left[\mathrm{Na}^{+}\right]_{bulk} \gamma_{Na^{+}}^{bulk} a_{H_{3}O^{+}}^{i=3}}{\gamma_{Na^{+}}^{i=3} 10^{-\mathrm{pH}_{bulk}}}$$
(C.5)

Tilsvarende fremkommer ligning C.6 og ligning C.7 for koncentrationerne i zonen i=2 ud fra Donnan radiusen r_2 .

$$\left[\text{ClO}_{4}^{-}\right]_{i=2} = \frac{\left[\text{ClO}_{4}^{-}\right]_{i=3} \gamma_{ClO_{4}^{-}}^{i=3} a_{H_{3}O^{+}}^{i=3}}{\gamma_{ClO_{4}^{-}}^{i=2} a_{H_{3}O^{+}}^{i=2}}$$
(C.6)

$$\left[\mathrm{Na}^{+}\right]_{i=2} = \frac{\left[\mathrm{Na}^{+}\right]_{i=3} \gamma_{Na^{+}}^{i=3} a_{H_{3}O^{+}}^{i=2}}{\gamma_{Na^{+}}^{i=2} a_{H_{3}O^{+}}^{i=3}}$$
(C.7)

Ved hjælp af ladningsbalancen i zonen i=1 og massebalancer kan ligning C.8 opnås helt analogt til ligning B.3 for modelversionen med 2 zoner i skallen.

$$0 = -\frac{\alpha \sigma dw V_m}{3V_{i=1,tot}} - \frac{n_{ClO_4^-}^{tot} - \left[\text{ClO}_4^-\right]_{i=2} V_{i=2,tot} - \left[\text{ClO}_4^-\right]_{i=3} V_{i=3,tot} - \left[\text{ClO}_4^-\right]_{bulk} V_{bulk}}{V_{i=1,tot}} - \frac{K_w}{\gamma_{OH^-}^{i=1} a_{H_3O^+}^{i=1}} + \frac{n_{Na^+}^{tot} - \left[\text{Na}^+\right]_{i=2} V_{i=2,tot} - \left[\text{Na}^+\right]_{i=3} V_{i=3,tot} - \left[\text{Na}^+\right]_{bulk} V_{bulk}}{V_{i=1,tot}} + \frac{a_{H_3O^+}^{i=1}}{\gamma_{H_3O^+}^{i=2}}$$

$$(C.8)$$

Modelversionen med 3 zoner i skallen udtrykkes altså ved ligning A.9, ligning C.1, ligning C.4, ligning C.5, ligning C.2, ligning C.6, ligning C.7, ligning C.3 og ligning C.8 brugt

i den nævnte rækkefølge. Derved er kun aktivitetsko
efficienterne og koncentrationen af ${\rm ClO}_4^-$ i bulk ukendt.

Et udtryk for molmassen af Na⁺ og ClO_4^- i bulk til udregning af nye startværdier kan udledes fra Donnan radiusen r_3 . Denne udledning sker på samme måde som udledningen af ligning B.11 til brug ved modelversionen med 2 zoner i skallen. For mængden af Na⁺ i bulk opnås ligning C.9.

$$n_{Na^{+}}^{bulk} = \frac{\gamma_{Na^{+}}^{i=3} V_{bulk} n_{Na^{+}}^{tot}}{r_3 3 \gamma_{Na^{+}}^{bulk} V_{i=3,tot} + \gamma_{Na^{+}}^{i=3} V_{bulk}}$$
(C.9)

På tilsvarende måde opnås ligning C.10 for ${\rm ClO}_4^-.$

$$n_{ClO_{4}^{-}}^{bulk} = \frac{r_{3}\gamma_{ClO_{4}^{-}}^{i=3}V_{bulk}n_{ClO_{4}^{-}}^{tot}}{\gamma_{ClO_{4}^{-}}^{bulk}V_{i=3,tot}3 + r_{3}\gamma_{ClO_{4}^{-}}^{i=3}V_{bulk}}$$
(C.10)

Ligning C.9 og ligning C.10 benyttes til udregning af nye startværdier.

D. Udledning af modelversion med1 zone i skallen og ionkondensation

Selve modellen ligner meget modelversionen med 1 zone i skallen uden ionkondensation. Kun i tilfælde af den lineære ladningdensitets parameter er så høj at der er ionkondensation i systemet vil modelversionen adskille sig fra modelversionen med 1 zone i skallen uden ionkondensation. Da modionerne i systemet alle har en ladning på 1, vil ligning A.9 på side 124 og ligning A.6 på side 124 derfor gælde direkte hvis $\xi < 1$. Er $\xi > 1$ er det nødvendigt af korrigerer koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper i ligning A.6, mens ligning A.9 stadig kan bruges direkte.

Da det er antaget at dissociationskonstanten ikke ændres selvom der sætter sig Na⁺ på nogle af acrylsyregrupperne, kan denne korrigering ske ved at multiplicere koncentrationen af deprotonerede acrylsyregrupper med brøken $\frac{1}{z_j\xi}$, der er andelen af acrylsyregrupper der ikke er neutraliseret. Denne andel af acrylsyregrupper, der ikke er neutraliseret, kan findes med ligning 3.30 på side 34, se ligning D.1.

$$\frac{1}{z_j\xi} = \frac{1}{1 \cdot \frac{l_B}{b}} \tag{D.1}$$

Afstanden imellem ladningerne på polyelektrolytten må, ud fra en betragtning af en linie med ladninger, minimalt være lig to gange bindingslængden af en carbon-carbon binding, se figur D.1. Ud fra denne mindst mulige afstand vil afstanden mellem ladningerne ved forskellige dissociationsgrader kunne findes. Derved udtrykker ligning D.2 andelen af



Figur D.1: Skitse af betragtningen af polyacrylsyre, som en linie med ladninger. Det ses af den mindste afstand imellem to ladninger vil være to gange bindingslængden af en carbon-carbon binding.

acrylsyregrupper, der ikke er neutraliseret.

$$\frac{1}{z_j\xi} = \frac{1}{\frac{l_B\alpha}{2L_{C-C}}}\tag{D.2}$$

Ved at indføre dette i ligning A.6 opnås et korrigeret udtryk, der kan benyttes når $\xi > 1$, se ligning D.3.

$$0 = -\frac{\alpha \sigma \rho}{\chi} \frac{1}{\frac{l_B \alpha}{2L_{C-C}}} - \frac{\left[\text{ClO}_{4}^{-}\right]_{bulk} \gamma_{ClO_{4}}^{bulk} 10^{-\text{pH}_{bulk}}}{\gamma_{ClO_{4}}^{skal} 10^{-pK_{0}} \frac{1-\alpha}{\alpha}} - \frac{K_{w}}{\gamma_{OH^{-}}^{skal} 10^{-pK_{0}} \frac{1-\alpha}{\alpha}} + \frac{\left[\text{Na}^{+}\right]_{bulk} \gamma_{Na^{+}}^{bulk} 10^{-pK_{0}} \frac{1-\alpha}{\alpha}}{\gamma_{Na^{+}}^{skal} 10^{-\text{pH}_{bulk}}} + \frac{10^{-pK_{0}} \frac{1-\alpha}{\alpha}}{\gamma_{H_{3}O^{+}}^{skal}}$$
(D.3)

Denne ligning benyttes til modellen.

Til udregning af nye startværdier imellem hver iteration kan ligning A.12 på side 125 bruges direkte, mens ligning A.11 på side 124 skal korrigeres hvis $\xi > 1$. Massebalancen for natrium ændres da noget natrium nu sidder bundet til polyelektrolytten. Massebalancen medtaget ionkondensationen ses i ligning D.4.

$$n_{Na^{+}}^{tot} = n_{Na^{+}}^{skal} + n_{Na^{+}}^{bulk} + n_{Na^{+}}^{kon}$$

= $n_{Na^{+}}^{skal} + n_{Na^{+}}^{bulk} + \left(1 - \frac{1}{\frac{l_{B}\alpha}{2L_{C-C}}}\right) \frac{\alpha \sigma \rho}{\chi} V_{skal}$ (D.4)

hvor $n_{Na^+}^{kon}$ er mængden af kondenseret Na⁺ på polyelektrolytten i [mol]. Medtages den nye massebalancen bliver det korrigerede udtryk for $n_{Na^+}^{bulk}$ som vist i ligning D.5.

$$n_{Na^{+}}^{bulk} = \frac{\gamma_{Na^{+}}^{skal} V_{bulk} \left(1 - \frac{1}{\frac{l_{B}\alpha}{2L_{C-C}}}\right) \frac{\alpha \sigma \rho}{\chi} V_{skal}}{r \gamma_{Na^{+}}^{bulk} V_{skal} + \gamma_{Na^{+}}^{skal} V_{bulk}}$$
(D.5)

Denne ligning benyttes til udregning af nye startværdier.