

Praktikumsskript Chemie, Physikalische Chemie und Physik der Makromoleküle

Versuch zur Thermodynamik von Polymerlösungen

Alle Praktikanten werden gebeten, sich am Tag vor dem Versuch im Labor 01 131 in Bau K zu melden, um die Lösungen anzusetzen (ca. 1 Stunde Arbeit). Der Versuch ist sonst am festgelegten Tag nicht durchführbar und muß verschoben werden.

Einleitung

Die Bedeutung der sogenannten "Kunststoffe" im täglichen Leben hat in den letzten Jahrzehnten kontinuierlich zugenommen und steigt auch heute noch, besonders in Einsatzgebieten, in denen extreme Eigenschaften (z.B. Stabilität über sehr große Temperaturbereiche) der Werkstoffe gefordert werden wie z.B. im Flugzeug- und Motorenbau.

Die meisten synthetischen Polymerprodukte werden in flüssigen Systemen hergestellt und weiterverarbeitet. Die Kenntnis über das physikalisch-chemische Verhalten dieser Systeme in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Scherkräften ist deshalb für die Optimierung der Arbeitsbedingungen essentiell. Daraus leitet sich der besondere Stellenwert der physikalischen Chemie der Makromolekularen Stoffe ab, die sich mit den thermodynamischen Eigenschaften solcher Systeme beschäftigt.

Der hier durchzuführende Versuch soll einen kleinen Einblick in die thermodynamische Beschreibung von Polymerlösungen und -blends geben und ein interessantes Phänomen, die sogenannte "Kosolvenz", d.h. die Löslichkeit eines Polymeren in einem Mischlösungsmittel, in dessen einzelnen Komponenten es sich nicht löst, illustrieren.

Binäre Systeme (Uneinheitlichkeit = 0)

In diesem ersten Kapitel werden nur molekular einheitliche Polymere behandelt, die in einem niedermolekularen Solvens gelöst werden. Effekte, die durch Molmassenverteilungen hervorgerufen werden, werden im zweiten Kapitel gesondert erörtert.

Phänomenologie

Ein Beispiel für ein typisches Phasendiagramm einer Polymerlösung ist in Abbildung 1 gezeigt: In der Temperatur-Zusammensetzungsebene wird der Phasenzustand des Systems eingetragen. Gezeigt sind jeweils die Trübungskurven für verschiedene Molmassen von Polystyrol gelöst in Cyclohexan. Im Weiteren soll nicht näher auf die Hochtemperaturentmischung (Kurven oberhalb der Achsenunterbrechung in Abbildung 1) eingegangen werden, da sie oft erst oberhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels eintritt. Für die Tieftemperaturentmischung ist das Gebiet unter den Trübungskurven das Zweiphasengebiet.

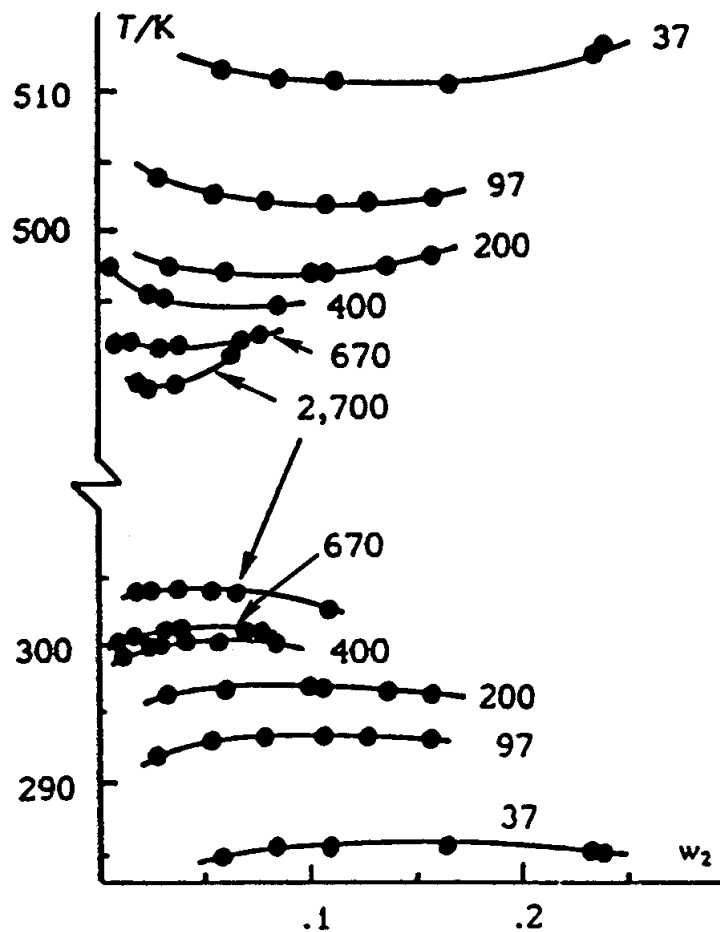


Abbildung 1: Tief- und Hochtemperaturentmischungskurven im System Cyclohexan/Polystyrol für angegebene Werte der gewichtsmittleren Molmasse M_w in kg/mol. (w_2 : Gewichtsbruch Polystyrol)

Kühlt man eine homogene Lösung ab, kommt es irgendwann zur Entmischung und das System wird trüb, man erreicht die Trübungskurve. Das System separiert dann in zwei Phasen, deren Zusammensetzung genau den Punkten der Trübungskurve bei dieser Temperatur entspricht. Die Linie, welche die beiden Punkte, welche die koexistierenden Phasen angeben, verbindet, nennt man Konode. Die Phase mit dem

niedrigeren Polymergehalt wird als Sol, die mit höherem als Gel bezeichnet. Sie liegt waagrecht im Phasendiagramm, da ja in beiden koexistierenden Phasen die gleiche Temperatur vorliegen muß. Da die Konodenendpunkte auf der Trübungskurve liegen, heißt diese auch Binodale.

Eine typische Trübungskurve hat ein Maximum weit auf der Seite des Lösungsmittels. Dieser Punkt heißt kritischer Punkt (kritische Zusammensetzung und kritische Temperatur). Hier verschwinden die Konoden und die koexistierenden Phasen werden identisch. Mit zunehmender Molmasse wandert der kritische Punkt zur Lösungsmittelseite und zu höheren Temperaturen, für unendliche Molmasse liegt er beim reinen Solvens. Die kritische Temperatur für unendliche Molmasse heißt Theta-Temperatur (siehe auch Viskosimetrieversuch). Die beiden Theta-temperaturen für die Hoch- und Tieftemperaturmischung in Abbildung 1 sind nicht identisch, es gibt in diesem System zwei Theta-Temperaturen.

Kühlt man eine Lösung unterkritischer Zusammensetzung ($w_2 < w_{2c}$) ab, scheiden sich bei Erreichen der Trübungskurve Geltröpfchen ab, im anderen Fall Soltröpfchen (siehe Abbildung 2).

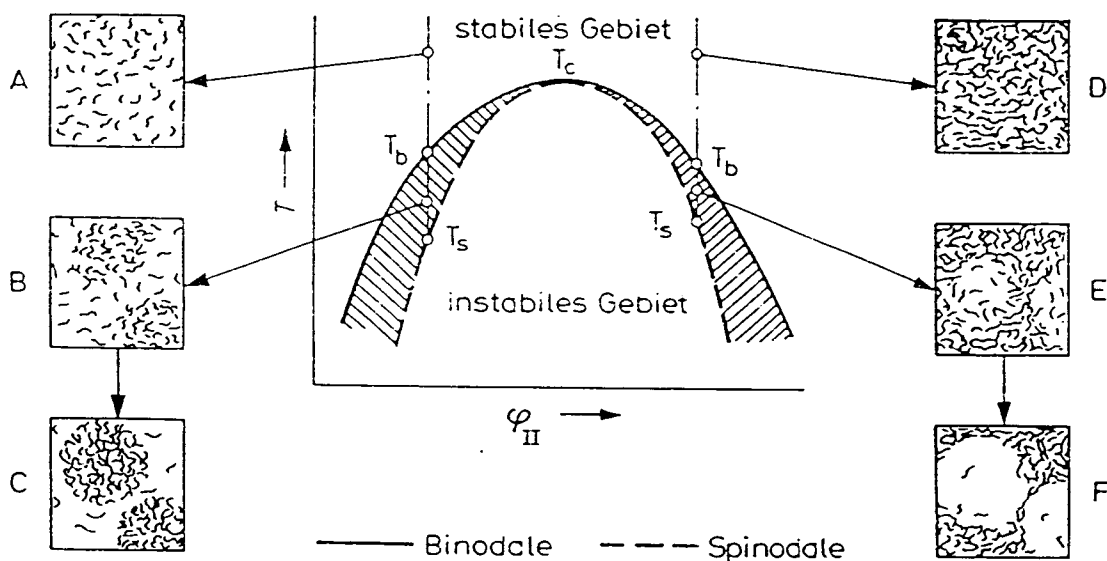


Abb. 2

Schematisches Phasendiagramm für die Lösung eines einheitlichen Polymers

Verdünnte Lösungen: A stabil; B metastabil mit Konzentrationsschwankungen; C Phasentrennung, Fällung der Gelphase

Konzentrierte Lösungen: D stabil; E metastabil mit Konzentrationsschwankungen; F Phasentrennung durch Ausscheiden von Sol (nach DERHAM, GOLDSBROUGH und GORDON, 1974)

Man stellt bei genaueren Untersuchungen fest, daß im Phasendiagramm drei Zonen vorhanden sind. In derjenigen außerhalb der Binodale ist der homogene Zustand stabil (stabiles Gebiet). Die heterogene Zone dagegen zerfällt in zwei Teilgebiete:

Direkt unterhalb der Binodale kann der homogene Zustand metastabil sein, d.h. auch bei langem Stehenlassen bleibt das System homogen (metastabiles Gebiet). Bei Polymerlösungen jedoch wird immer nach einer endlichen Zeitdauer die Entmischung ablaufen. Weiter unterhalb der Binodale ist der homogene Zustand instabil, es tritt spontane Entmischung ein (instabiles Gebiet). Die Kurve, die das metastabile Gebiet vom instabilen trennt, nennt man Spinodale. Am kritischen Punkt verschwindet das metastabile Gebiet, hier treffen stabiles und instabiles Gebiet direkt aufeinander. Der kritische Punkt liegt also sowohl auf der Binodale wie auf der Spinodale.

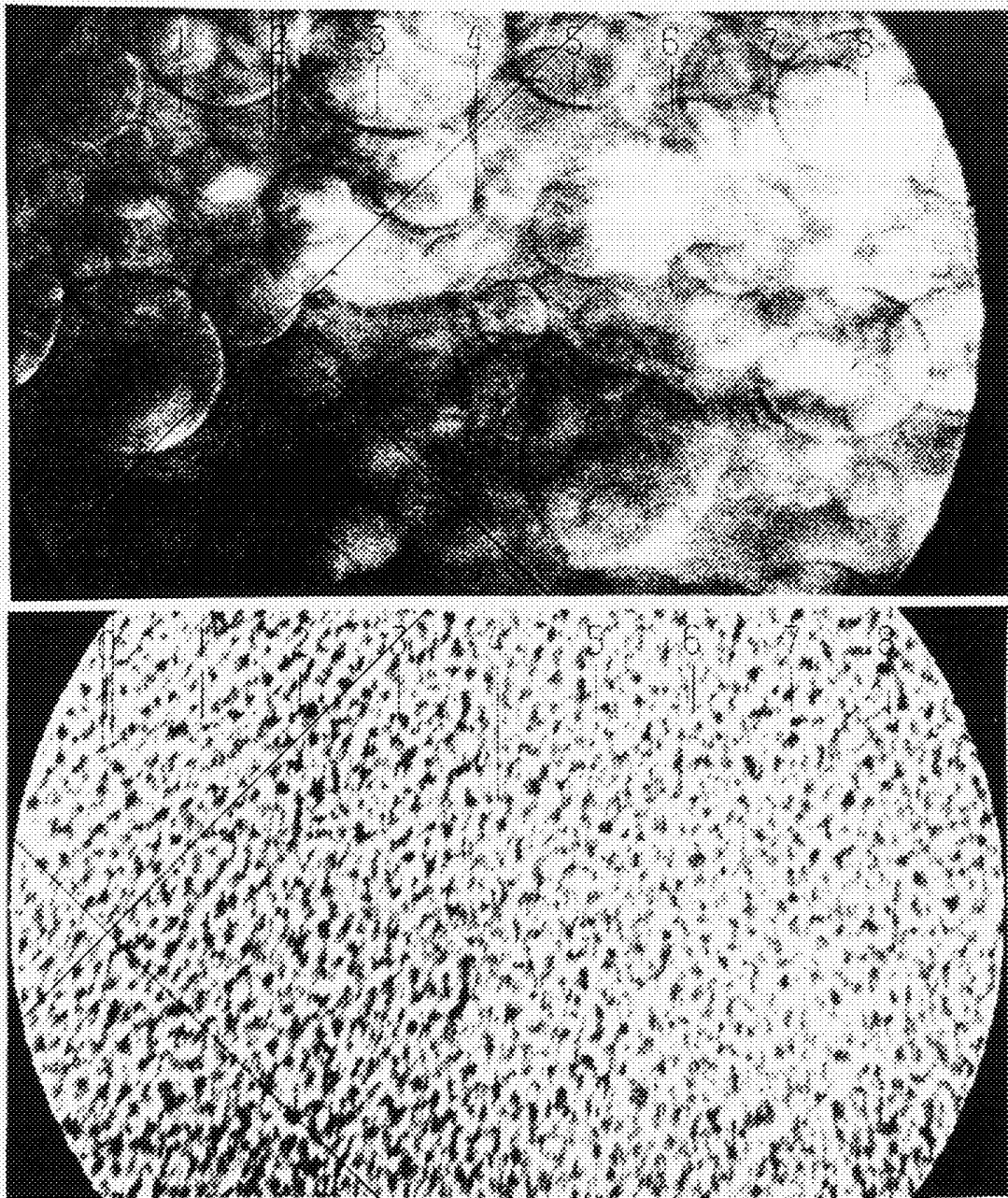


Abbildung 3: Entmischung des Systems Phenetol/Polyisobuten 87 durch Abkühlung von 75 °C auf 25 °C mit einer Abkühlrate von 1 K/h (oben) und 1 K/s (unten). [M. Heinrich, Doktorarbeit, Universität Mainz, 1991]

Der Mechanismus der Entmischung ist auch für das Aussehen des zweiphasigen Systems ausschlaggebend. Beim langsamen Abkühlen erfolgt beim Eintritt in das Zweiphasengebiet eine binodale Entmischung durch das Wachstum einmal gebildeter Tröpfchen (Nukleation) wie in den Abbildungen 2 und 3 oben zu sehen ist. In diesem Fall ist die Matrixphase durchgehend, während die dispergierte Phase aus vielen, einzelnen Tropfen besteht. Bei schnellem Abkühlen bis in das instabile Gebiet erfolgt eine spinodale Entmischung, die spontan, also ohne Nukleation, abläuft. Es bilden sich zwei durchgehende Raumphasen wie in Abbildung 4 schematisch dargestellt.

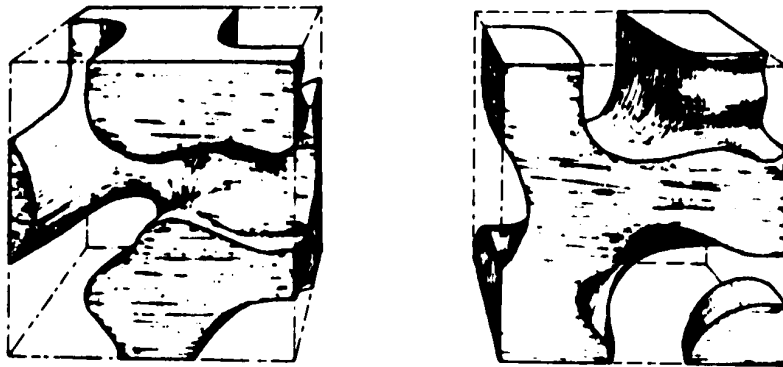


Fig. 20. Model of dual-phase continuity illustrating the complementary nature of the two phases, left and right (77).

*Abbildung 4: Schema der bikontinuierlichen Phasen der Spinodalentmischung
[W.P. Gergen, Kautschuk und Gummi 37, 284 (1984)]*

Diese Muster bleiben jedoch in der Regel bei Polymerlösungen (Abbildung 3 unten) nicht lange erhalten, sondern die beiden Phasen separieren vollständig. In Polymerblends (Abbildung 5) sind die Entmischungsmuster leicht zu beobachten, da bei Temperaturen unterhalb der Glas temperatur, die einfach zu realisieren sind, die Moleküle erstarren, und somit die Strukturen erhalten bleiben.

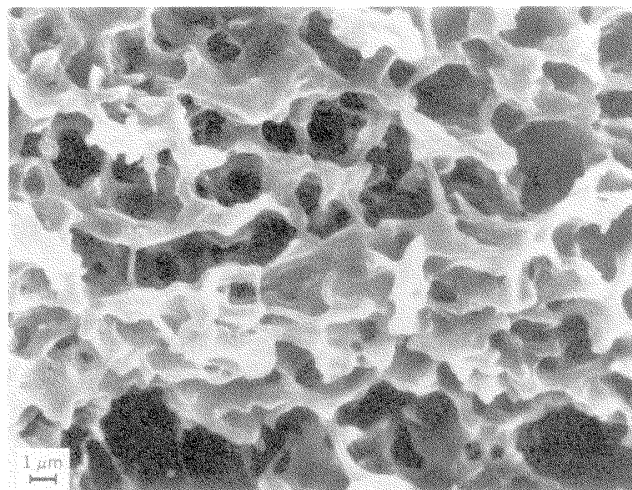


Fig. 18. Scanning electron micrograph of a 70/30 blend of EPM and polypropylene. The EPM phase was extracted with heptane, leaving the polypropylene.

*Abbildung 5: Spinodalentmischung des Systems EPM / Polypropylen
[Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 9, page 779]*

Binodale und Spinodale

Das Phasendiagramm ist gegeben durch die Gibbs'sche Mischungsenergie ΔG . Im Weiteren werden alle Größen, die sich auf ein Mol Moleküle beziehen, durch einen einfachen Strich über der Größe gekennzeichnet, solche, die sich auf ein Mol Segmente beziehen, mit einem doppelten. Die Anzahl der Segmente, aus denen eine Molekül besteht, erhält man nach Gleichung (1),

$$(1) \quad N_i = \frac{V_i}{V_s}$$

wobei V_i das Molvolumen der Komponente i ist, V_s dasjenige des Segmentes. Allgemein wird bei Polymerlösungen das Segment dem Lösungsmittelmolekül gleichgesetzt, d.h. $N_1=1$.

Dabei hängen die auf verschiedene Stoffmengen bezogenen Gibbs'schen Mischungsenergien wie folgt zusammen (n_i : Molzahl Stoff i)

$$(2) \quad \Delta G = \overline{\Delta G} (n_1 N_1 + n_2 N_2) = \overline{\Delta G} (n_1 + n_2)$$

Die Koexistenz zweier Phasen ist durch die Bedingung gegeben, daß das chemische Potential jeder Komponente in allen Phasen gleich sein muß.

$$(3) \quad \mu_i' = \mu_i''$$

Da beide Phasen den gleichen Aggregatzustand haben, braucht nur die Änderung des chemischen Potentials aufgrund der Mischung berücksichtigt zu werden. Größen, welche die Abweichung einer Größe in der Mischung von der der Reinstoffe angeben, werden durch ein vorangestelltes Δ gekennzeichnet. Gleichung (3) wird so zu

$$(4) \quad \Delta \mu_i' = \Delta \mu_i''$$

Die Volumenbrüche ϕ_i berechnen sich aus den Molzahlen n_i und den Segmentzahlen N_i wie folgt:

$$(5) \quad \phi_i = \frac{n_i N_i}{n_1 N_1 + n_2 N_2}$$

Das chemische Potential μ_i ist definitionsgemäß die Ableitung der Gibbsschen Energie nach der Molzahl der betreffenden Komponente.

$$(6) \quad \Delta \mu_1 = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2}$$

Einsetzen von Gleichung (2) ergibt über einige Umformungen

$$(7) \quad \Delta\mu_1 = \left(\frac{\partial \left[(n_1 N_1 + n_2 N_2) \overline{\Delta G} \right]}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} = N_1 \overline{\Delta G} + (n_1 N_1 + n_2 N_2) \left(\frac{\partial \overline{\Delta G}}{\partial \varphi_1} \right) \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial n_1} \right)$$

$$(8) \quad \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial n_1} \right) = \frac{1}{n_1} \varphi_1 \varphi_2$$

$$(9) \quad \Delta\mu_1 = N_1 \overline{\Delta G} + N_1 \frac{n_1 N_1 + n_2 N_2}{n_1 N_1} \varphi_1 \varphi_2 \left(\frac{\partial \overline{\Delta G}}{\partial \varphi_1} \right)$$

folgenden Zusammenhang des chemischen Potentials mit der segmentmolaren Gibbschen Energie. Eine analoge Ableitung kann für die molaren Größen durchgeführt werden (x_i : Molenbrüche).

$$(10) \quad \Delta\mu_1 = N_1 \left(\overline{\Delta G} + (1 - \varphi_1) \frac{\partial \overline{\Delta G}}{\partial \varphi_1} \right) = \overline{\Delta G} + (1 - x_1) \frac{\partial \overline{\Delta G}}{\partial x_1}$$

Deshalb kann man die chemischen Potentiale aus dem Achsenabschnitt der Tangente an die Kurve $\overline{\Delta G}(\varphi_2)$ erhalten wie im unteren Teil der Abbildung 6 gezeigt ist. Zwei koexistierende Phasen müssen also die gleiche Tangente haben gemäß Gleichung 4. Die Existenz einer solchen Doppeltangente ist jedoch mit der Bedingung verknüpft, daß $\overline{\Delta G}(\varphi_2)$ eine Delle aufweist. Deshalb kann in Abbildung 6 nur an die beiden oberen $\overline{\Delta G}(\varphi_2)$ -Kurven eine Doppeltangente angelegt werden. Die beiden Berührungspunkte geben dann die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen an; nur in Ausnahmefällen sind diese mit den lokalen Minima der $\overline{\Delta G}(\varphi_2)$ -Kurve identisch. Macht man dies für mehrere Temperaturen, und trägt dann die erhaltenen Zusammensetzung in einem T/φ_2 -Diagramm auf, erhält man die Binodale.

Die Zusammensetzung der koexistenten Phasen läßt sich jedoch ohne Anwendung der Gleichung 1 ermitteln aus der eigentlichen Gleichgewichtsbedingung, daß G im Gleichgewicht ein Minimum hat. Von allen denkbaren Paaren koexistenter Phasen wird dasjenige das richtige sein, bei dem G des Gesamtsystems das niedrigste ist. Für eine gegebene Bruttokonzentration φ_2^b berechnet man die Brutto-Gibbs-Energie des Gesamtsystems G^b für alle möglichen Paare, d.h. $\varphi_2' < \varphi_2^b$ und $\varphi_2'' > \varphi_2^b$, und sucht dasjenige mit dem niedrigsten G^b , welches nach Gleichung (11) berechnet wird.

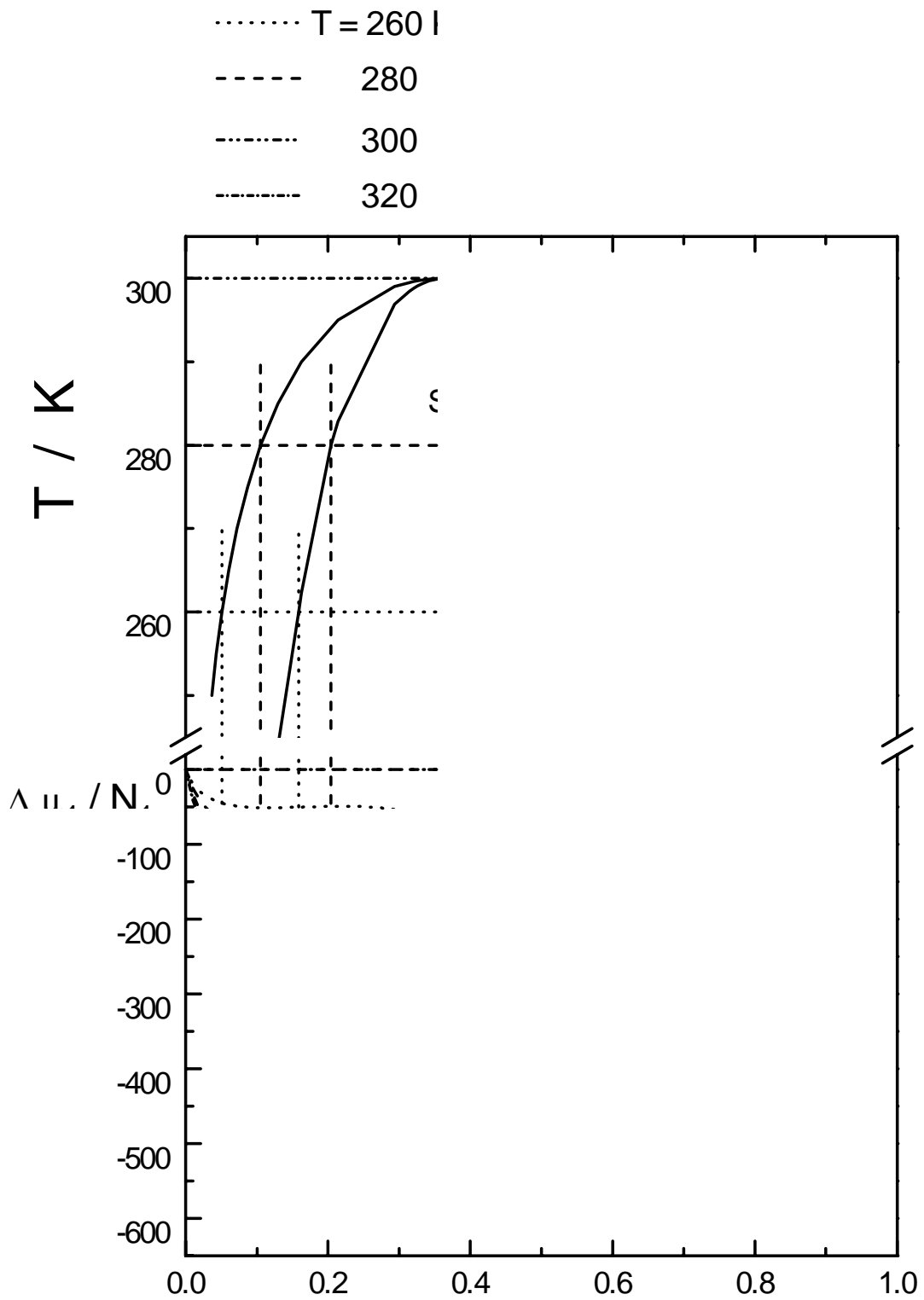


Abbildung 6: Zusammenhang von Spinodale, Binodale und kritischem Punkt mit der segmentmolaren Gibbs'schen Mischungsenergie

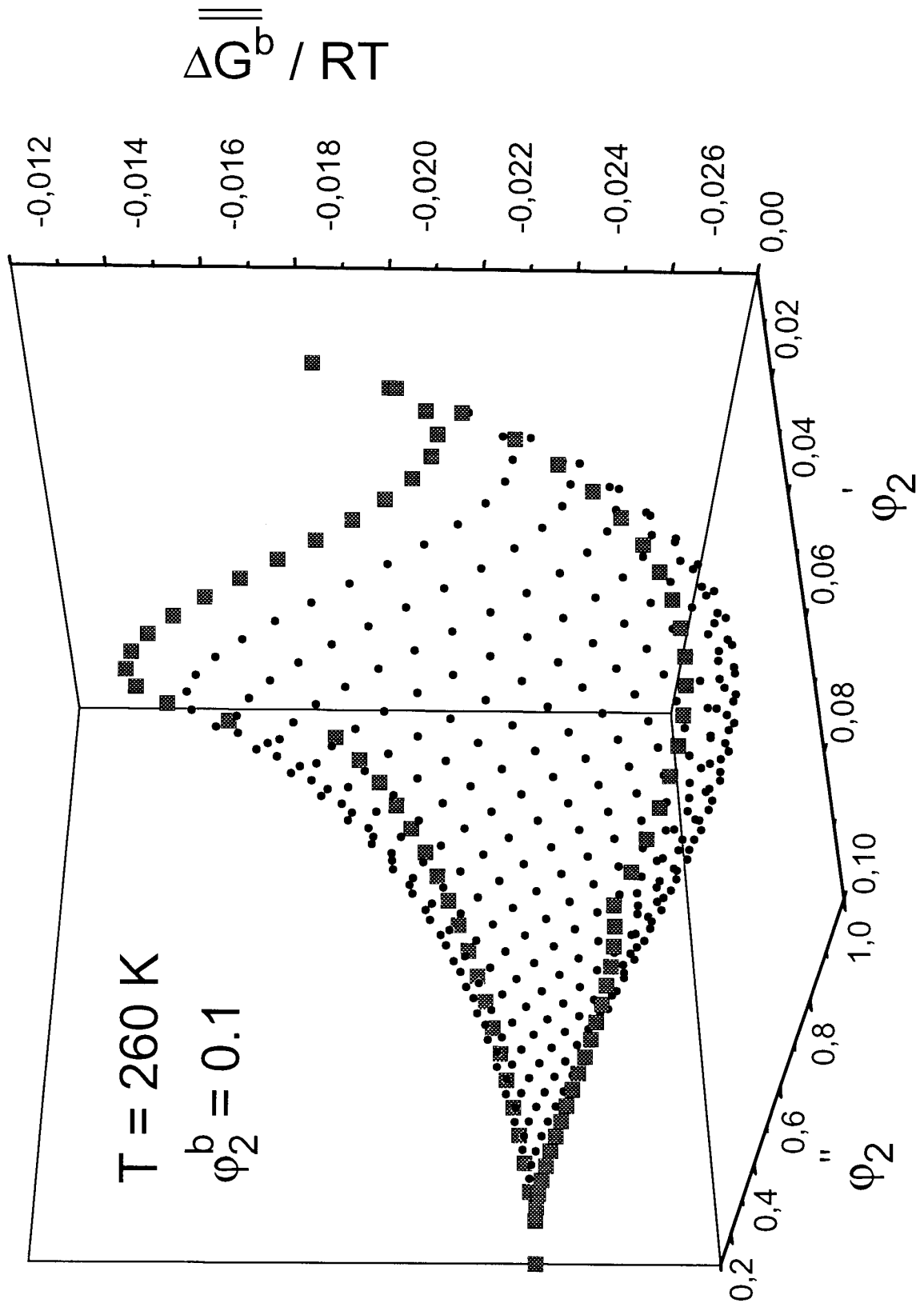


Abbildung 7: Gibbs'sche Mischungsenergie des Gesamtsystems eines zweiphasigen Systems in Abhängigkeit der Zusammensetzungen der beiden Phasen (Sol' und Gel'') bei konstanter Bruttozusammensetzung.

$$(11) \quad \overline{\Delta G}^b = \overline{\Delta G}(\varphi_2') + (\varphi_2^b - \varphi_2') \frac{\overline{\Delta G}(\varphi_2'') - \overline{\Delta G}(\varphi_2')}{\varphi_2'' - \varphi_2'}$$

In Abbildung 7 ist dies dargestellt für die oberste Kurve aus Abbildung 6 und die angegebene Bruttokonzentration. Wie man sieht, ist das Minimum schwer zu erkennen. Deshalb wurde eine andere Form der Darstellung gewählt. Es werden nur die Phasenpaare berücksichtigt, die das gleiche Phasenvolumenverhältnis aufweisen wie die im Gleichgewicht koexistierenden Phasen. So braucht man statt der zwei Variablen φ_2' und φ_2'' nur noch eine. Es wurde $\Delta\varphi_2$ gewählt, das die Differenz der beiden vorher genannten Variablen angibt. Es ergibt sich somit eine Darstellung wie in Abbildung 8. Der in Abbildung 7 diskutierte Fall entspricht dabei der unteren Kurve. Beide Bruttozusammensetzungen müssen natürlich die gleiche Konode ergeben, d.h. das Minimum liegt immer bei gleichem $\Delta\varphi_2$. Man erkennt jedoch auch, daß die Gibbs-Energie zunächst ansteigt, wenn sich zwei Phasen bilden und deren Zusammensetzung auseinanderläuft. Bei diesen beiden Zusammensetzungen muß man sich also im metastabilen Bereich befinden. Abbildung 9 zeigt eine entsprechende Auftragung für zwei Bruttokonzentrationen weiter innerhalb der Mischungslücke. Beide weisen kein Ansteigen der Gibbs'schen Mischungsenergie mehr auf (instabiles Gebiet). Die zur oberen Kurve gehörende Zusammensetzung ist die erste, bei der G beim Entmischen nicht mehr ansteigt, d.h. hier ist der homogene Zustand labil. Hier ist also genau die Grenze zwischen meta- und instabilem Gebiet, man ist hier an einem Punkt der Spinodalkurve. Dies ist auch genau die Zusammensetzung, bei der $\overline{\Delta G}(\varphi_2)$ einen Wendepunkt hat. Somit kann die Bedingung für die Spinodale formuliert werden:

$$(12) \quad \frac{\partial^2 \overline{\Delta G}}{\partial \varphi_2^2} = 0$$

In Abbildung 6 ist mit Hilfe dieser Gleichung auch die Spinodale aus den G-Kurven ermittelt worden. In Abbildung 10 schließlich wird für Bruttokonzentrationen außerhalb des heterogenen Gebietes eine zu den Abbildungen 8 und 9 analoge Auftragung gezeigt unter der Annahme, daß genau so viel Sol- wie Gelphase entsteht. Hier steigt G immer nur an, das heißt der homogene Zustand liegt im Minimum (stabiles Gebiet).

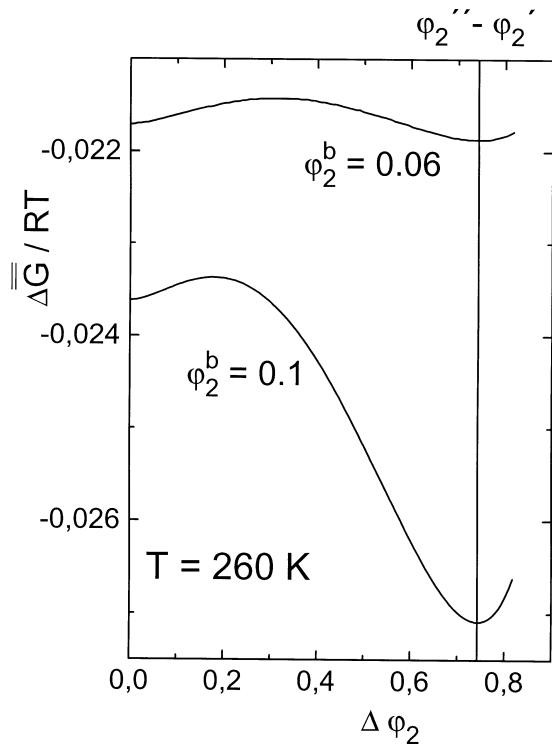


Abbildung 8: Gibbs'sche Mischungsenergie als Funktion des Zusammensetzungsunterschiedes der beiden Phasen

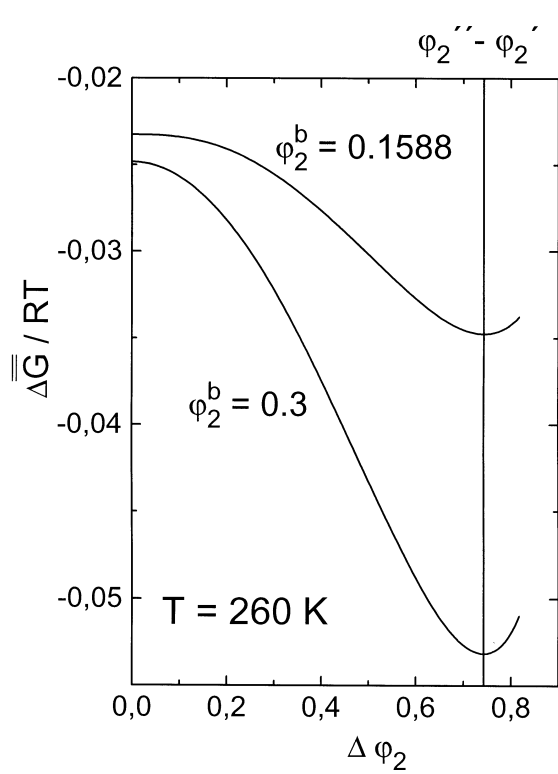


Abbildung 9: analog zu Abbildung 8

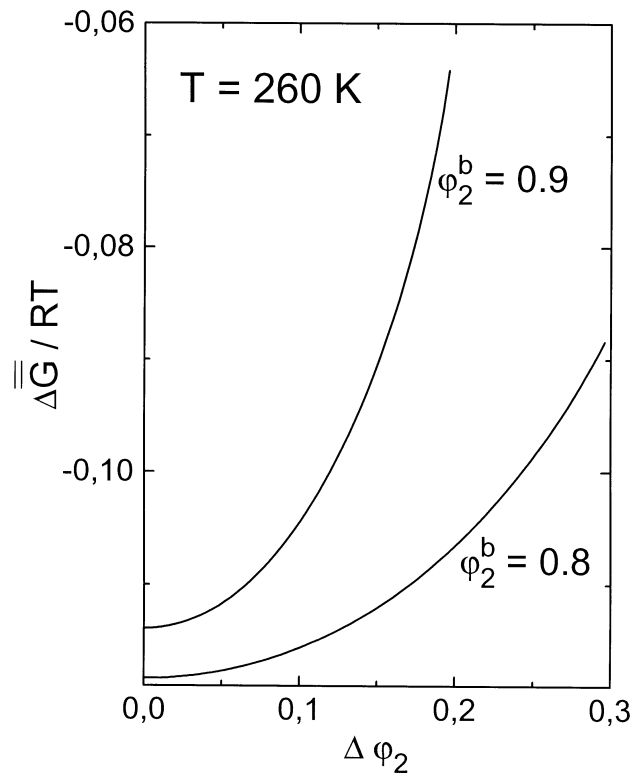


Abbildung 10: analog zu Abbildung 8

Im kritischen Punkt fallen alle 4 Punkte, die beiden Binodal- und die beiden Spinodalpunkte, zusammen, weshalb hier auch die dritte Ableitung gleich 0 wird.

$$(13) \quad \frac{\partial^3 \overline{\Delta G}}{\partial \phi_2^3} = 0$$

Ein Beispiel für den Verlauf von G für die kritische Temperatur ist ebenfalls in Abbildung 6 zu sehen (zweite Kurve von unten). G verläuft hier in einem großen Zusammensetzungsbereich nahezu linear.

Flory-Huggins-Theorie

Für die thermodynamische Beschreibung isothermer Vorgänge geht man von der Gibbs'schen Gleichung aus, wobei H die Enthalpie und S die Entropie ist.

$$(14) \quad \overline{\Delta G} = \overline{\Delta H} - T \overline{\Delta S}$$

Stellt man sich zwei Komponenten vor, die sich weder enthalpisch noch entropisch bevorzugen, so ist sowohl die Mischungsenthalpie $\overline{\Delta H}$ als auch das Mischungsvolumen $\overline{\Delta V}$ gleich Null. In diesem Fall wird $\overline{\Delta S}$ nur durch die Vertauschungsmöglichkeiten bestimmt und ergibt sich nach Gleichung (15) aus der statistischen Thermodynamik. Eine Mischung mit den oben aufgeführten Eigenschaften nennt man perfekt ("perf"; Beispiele hierzu sind Mischungen aus idealen Gasen und Kristallen).

$$(15) \quad \frac{-\overline{\Delta S}^{\text{perf}}}{R} = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2$$

R ist die universelle Gaskonstante, T die absolute Temperatur und x_i sind die Molenbrüche.

Die perfekte Anteil der Gibbs'schen Mischungsenthalpie ist gleich

$$(16) \quad \overline{\Delta G}^{\text{perf}} = -T \overline{\Delta S}^{\text{perf}}$$

Im realen Fall verschwinden im Allgemeinen weder $\overline{\Delta H}$ noch $\overline{\Delta V}$, so daß sogenannte Exzeßgrößen ("E"), welche die Abweichung vom perfekten Verhalten beschreiben, eingeführt werden:

$$(17) \quad \overline{\Delta G} = \overline{\Delta G}^{\text{perf}} + \overline{\Delta G}^{\text{E}}$$

$$(18) \quad \overline{\Delta G^E} = \overline{\Delta H} - T \overline{\Delta S^E}$$

Ist eine der beiden Komponenten jedoch sehr viel größer als die andere, weicht das perfekte Verhalten sehr stark vom realen ab. ΔG^E kann jedoch bei einer bestimmten Temperatur Null werden, d.h. der enthalpische und der entropische Anteil in Gl. (18) heben sich gegenseitig auf, und die Lösung verhält sich pseudo-ideal (analog Boyle-Temperatur bei Gasen). Diese Temperatur ist die schon erwähnte Theta-Temperatur. Flory und Huggins entwickelten eine Theorie zur Beschreibung des Mischungsverhaltens auch polymerer Stoffe. Das Polymer wird dabei als Kettenmolekül gedacht, das aus einzelnen, aneinanderhängenden Segmenten aufgebaut ist. Diese Wahl der Segmente für Lösungen ist schon vorher behandelt worden, bei Blends wählt man oft willkürlich V_s als $100 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Eine solche Mischung nennt man kombinatorische Mischung.

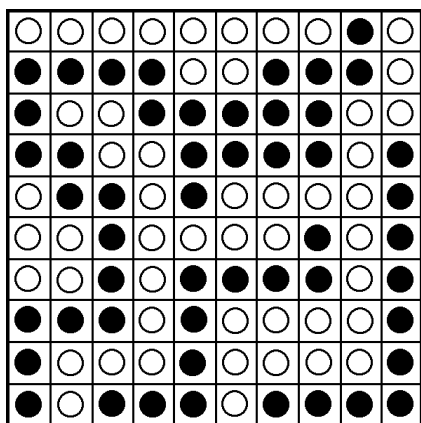


Abbildung 11a: Gittermodell für eine Mischung niedermolekularer Substanzen

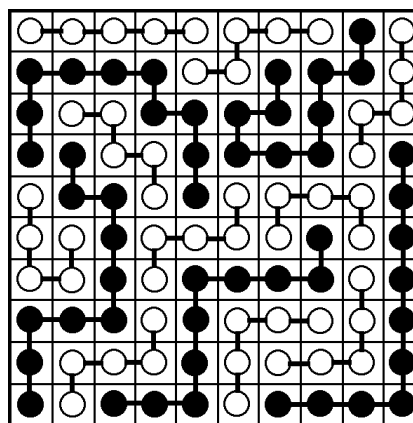


Abbildung 11b: Gittermodell für eine Mischung polymerer Substanzen

Abbildung 11 zeigt einen Flächenschnitt durch ein solches hypothetisches Gitter, auf der linken Seite (a) für die Mischung gleich großer Moleküle, rechts (b) für die Mischung zweier Polymere. Für den Fall (a) ergibt sich das gleiche wie für die perfekte Mischung (Gleichung 15). Wir gehen jetzt von folgendem Gedankenspiel aus: In (a) sei genau ein halbes Mol weiße Kugeln und ein halbes Mol schwarze gemischt. Die Mischungsentropie kann nach Gleichung 10 berechnet werden und entspricht genau der molaren Entropie, da wir insgesamt genau 1 Mol Kugeln haben. Es werden nun jeweils 5 weiße Kugeln miteinander verbunden, und jeweils 10 schwarze (b). Die Anzahl der Moleküle nimmt also stark ab (0,15 mol), die der Segmente (also der Kugeln) bleibt konstant. Deshalb hat also das System nicht die Entropie eines Mols an Molekülen, sondern eines Mols an Segmenten. Desweiteren müssen die Molenbrüche durch die Segmentmolenbrüche ersetzt werden. Diese entsprechen aber genau den Volumenbrüchen. Außerdem muß berücksichtigt

werden, daß die Segmente eines Moleküls sich nicht unabhängig voneinander bewegen können, und sich dadurch die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten verringert. Für die segmentmolare, kombinatorische Mischungsentropie ergibt sich

$$(19) \quad \frac{\overline{\Delta S}^{\text{comb}}}{R} = \frac{1}{N_1} \varphi_1 \ln \varphi_1 + \frac{1}{N_2} \varphi_2 \ln \varphi_2$$

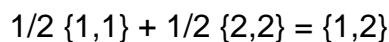
Die Abweichung vom realen Verhalten wird hier durch die Restgrößen angegeben.

$$(20) \quad \overline{\Delta G} = \overline{\Delta G}^{\text{comb}} + \overline{\Delta G}^R$$

wobei die kombinatorische Gibbs-Energie analog zu Gleichung (16) berechnet wird.

Das Gittermodell nach Flory und Huggins ist nur beschränkt gültig: 1) Wegen Segmentclustern im Bereich großer Verdünnung ist nicht die gleichmäßige Segmentdichte in der Lösung vorhanden, welche der Berechnung der Anordnungsmöglichkeiten zugrunde liegt. 2) Die Additivität der Volumina ist im allgemeinen nicht gegeben, d.h. $\overline{\Delta V} \neq 0$.

Darum, und um auch nicht athermische Mischungen mit der Flory-Huggins-Theorie beschreiben zu können, mußte sie erweitert werden. Wiederum vom Gittermodell ausgehend, gibt es drei mögliche Arten von Kontakten zwischen den verschiedenen Teilchen: Segment 1-Segment 1 {1,1}, Segment 2-Segment 2 {2,2} und Segment 1-Segment 2 {1,2}. Die Bildung einer binären Mischung aus den Reinstoffen kann man sich nun wie eine chemische Reaktion vorstellen:



Die Energiebilanz dieser {1,2}-Kontaktbildung ergibt für die segmentmolare Mischungsenthalpie:

$$(21) \quad \frac{\overline{\Delta H}}{R T} = \chi \varphi_1 \varphi_2$$

χ ist der van Laarsche Wechselwirkungsparameter. Je größer er ist, desto größer wird auch $\overline{\Delta H}$, d.h., das Lösungsmittel wird thermodynamisch schlechter. Damit resultiert für die segmentmolare Gibbs'sche Mischungsenthalpie nach Flory und Huggins:

$$(22) \quad \frac{\overline{\Delta G}}{R T} = \frac{1}{N_1} \varphi_1 \ln \varphi_1 + \frac{1}{N_2} \varphi_2 \ln \varphi_2 + \chi \varphi_1 \varphi_2$$

Obwohl der Wechselwirkungsparameter eingeführt worden war, um enthalpischen Beiträgen zur Mischungsenthalpie Rechnung zu tragen, erkannte man im Vergleich zu

experimentellen Ergebnissen bald, daß χ auch noch entropische Anteile enthält. So wurde χ nun als Maß für die segmentmolare Gibbs'sche Restenergie aufgefaßt, die beim Mischen der reinen Komponenten resultiert:

$$(23) \quad \chi = \frac{\overline{\Delta G}^R}{R T \varphi_1 \varphi_2}$$

Es zeigt sich, daß χ von der Konzentration abhängt, weshalb in den Gleichungen für die chemischen Potentiale nicht nur χ , sondern auch dessen Ableitung nach der Zusammensetzung auftritt. Mit den verschiedenen Ableitungen von ΔG

$$(24) \quad \frac{\partial \overline{\Delta G}^R}{\partial \varphi_2} = -\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2} - \frac{1}{N_1} \ln \varphi_1 + \frac{1}{N_2} \ln \varphi_2 + \chi (\varphi_1 - \varphi_2) + \frac{\partial \chi}{\partial \varphi_2} \varphi_1 \varphi_2$$

$$(25) \quad \frac{\partial^2 \overline{\Delta G}^R}{\partial \varphi_2^2} = \frac{1}{N_1 \varphi_1} + \frac{1}{N_2 \varphi_2} - 2 \chi + 2 \frac{\partial \chi}{\partial \varphi_2} (\varphi_1 - \varphi_2) + \frac{\partial^2 \chi}{\partial \varphi_2^2} \varphi_1 \varphi_2$$

$$(26) \quad \frac{\partial^3 \overline{\Delta G}^R}{\partial \varphi_2^3} = \frac{1}{N_1 \varphi_1^2} - \frac{1}{N_2 \varphi_2^2} - 6 \frac{\partial \chi}{\partial \varphi_2} + 3 \frac{\partial^2 \chi}{\partial \varphi_2^2} (\varphi_1 - \varphi_2) + \frac{\partial^3 \chi}{\partial \varphi_2^3} \varphi_1 \varphi_2$$

ergibt sich die folgende Gleichung für das chemische Potential der Komponente 1 mit den Gleichungen (10), (22) und (24) (das chemische Potential von Komponente 2 ergibt sich einfach durch Austauschen aller Indices).

$$(27) \quad \frac{\Delta \mu_1}{R T N_1} = \frac{1}{N_1} \ln \varphi_1 + \left(\frac{1}{N_1} - \frac{1}{N_2} \right) \varphi_2 + \chi_{\mu 1} \varphi_2^2$$

$$(28) \quad \chi_{\mu 1} = \chi + \varphi_1 \frac{\partial \chi}{\partial \varphi_1} = \frac{\Delta \mu_1^R}{R T N_1 \varphi_2^2} \quad \chi_{\mu 2} = \chi + \varphi_2 \frac{\partial \chi}{\partial \varphi_2} = \frac{\Delta \mu_2^R}{R T N_2 \varphi_1^2}$$

$$(29) \quad \chi = \frac{1}{\varphi_i} \int_0^{\varphi_i} \chi_{\mu i} d\varphi_i$$

Die beiden neuen Wechselwirkungsparameter $\chi_{\mu 1}$ und $\chi_{\mu 2}$ gelten also für die Restglieder der chemischen Potentiale und werden deshalb differentielle Wechselwirkungsparameter genannt. Im Falle von Polymerlösungen wird auch χ als

g , χ_{μ_1} als χ und χ_{μ_2} als ξ bezeichnet. Das das Restglied von ΔG kennzeichnende χ wird integraler Wechselwirkungsparameter genannt und hängt folgendermaßen mit den χ_{μ_i} zusammen:

$$(30) \quad \chi = \phi_1 \chi_{\mu_2} + \phi_2 \chi_{\mu_1}$$

Wie schon im 2. Abschnitt erwähnt ist es für die Entmischung notwendig, daß $\overline{\Delta G}(\phi_2)$ eine Delle aufweist. Abbildung 12 zeigt die beiden Bestandteile dieser Größe. Der kombinatorische Anteil ist immer eine glatte Kurve ohne Delle. Diese wird durch die Addition des Restgliedes erzeugt. Es muß jedoch der Einfluß des kombinatorischen Anteils kompensiert werden, d.h. χ muß einen gewissen Wert übersteigen, damit es zu einer Phasenseparation kommt. Mit Hilfe der Gleichungen (12) und (25) kann man die Spinodale aus der Kenntnis von χ berechnen, mit den Gleichungen (13) und (26) zusätzlich den kritischen Punkt. Unter der Annahme eines konzentrationsunabhängigen χ , woraus dann die Gleichheit aller drei Wechselwirkungsparameter resultiert, folgt aus Gleichungen (13) und (26) für kritische Zusammensetzung ϕ_{1c}

$$(31) \quad \frac{1}{N_1 \phi_{1c}^2} = \frac{1}{N_2 \phi_{2c}^2}$$

$$(32) \quad \sqrt{N_1} \phi_{1c} = \sqrt{N_2} (1 - \phi_{1c})$$

$$(33) \quad \sqrt{N_1} \phi_{1c} + \sqrt{N_2} \phi_{1c} = \sqrt{N_2}$$

$$(34) \quad \phi_{1c} = \frac{\sqrt{N_2}}{\sqrt{N_1} + \sqrt{N_2}}$$

Da der kritische Punkt auf der Spinodalen liegt, müssen ebenfalls die Gleichungen (12) und (25) erfüllt sein.

$$(35) \quad \chi_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{N_1 \phi_{1c}} + \frac{1}{N_2 \phi_{2c}} \right)$$

Einsetzen von Gleichung (34) ergibt

$$(36) \quad \chi_c = \frac{1}{2} \left(\frac{\sqrt{N_1} + \sqrt{N_2}}{N_1 \sqrt{N_2}} + \frac{\sqrt{N_1} + \sqrt{N_2}}{N_2 \sqrt{N_1}} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{(\sqrt{N_1} + \sqrt{N_2})^2}{N_1 N_2} \right)$$

So erhält man den kritischen Wert χ_c des Wechselwirkungsparameters:

$$(37) \quad \chi_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{N_1}} + \frac{1}{\sqrt{N_2}} \right)^2$$

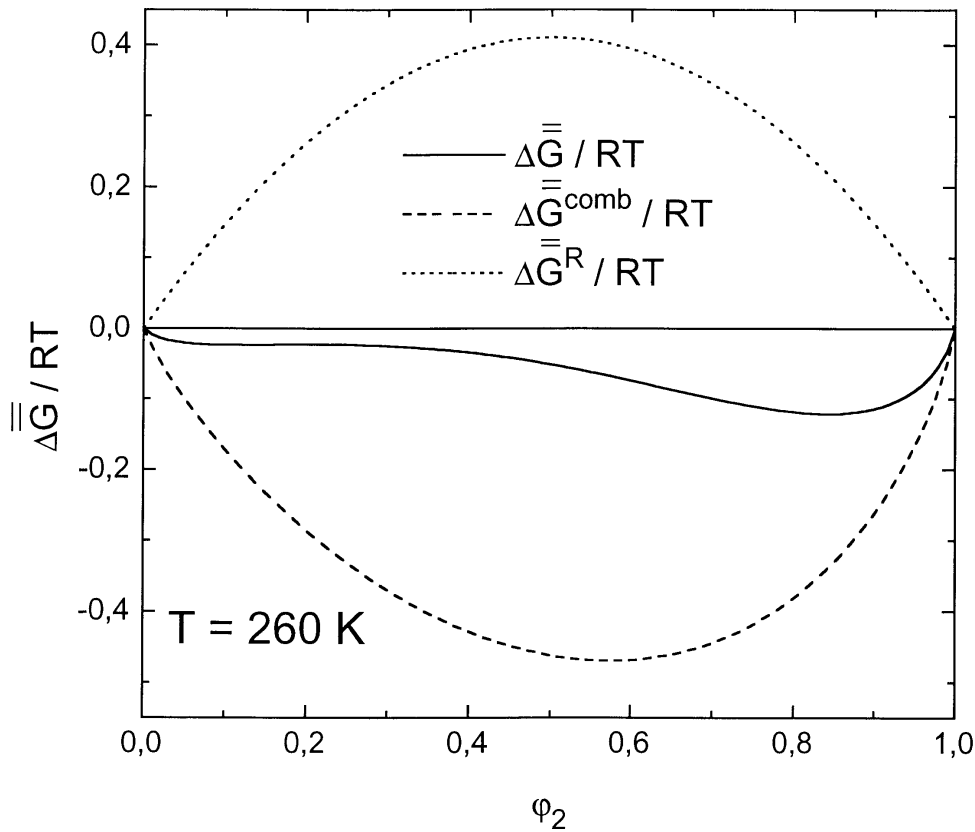


Abbildung 12: Anteile der segmentmolaren Gibbs'schen Mischungsenergie nach der Flory-Huggins-Theorie

Mit Hilfe der Flory-Huggins-Theorie ist die Abbildung 6 für ein konzentrationsunabhängiges χ berechnet worden. Alle Parameter sind in der Abbildung angegeben, einschließlich der gewählten Temperaturabhängigkeit von χ . Die Abbildungen 8-10 und 12 beziehen sich auf die gleichen Parameter und die niedrigste Temperatur von Abbildung 6. Es sei jedoch noch einmal explizit darauf hingewiesen, daß die Existenz von Binodale und Spinodale kein Ergebnis der Flory-Huggins-Theorie ist, sondern sich unabhängig von dieser aus dem zwangsläufigen Kurvenverlauf von $\overline{\Delta G}(\phi_2)$ ergeben. Die genannten Abbildungen wurden nur deshalb mit Hilfe der Flory-Huggins-Theorie berechnet, um Fehler beim Anfertigen qualitativer Darstellungen zu vermeiden.

Binäre Systeme (Uneinheitlichkeit $\neq 0$)

Es soll hier nur ganz kurz darauf eingegangen werden, was sich das Phasendiagramm ändert, wenn ein molekular uneinheitliches Polymer gelöst wird. Ein solches Phasendiagramm zeigt Abbildung 13.

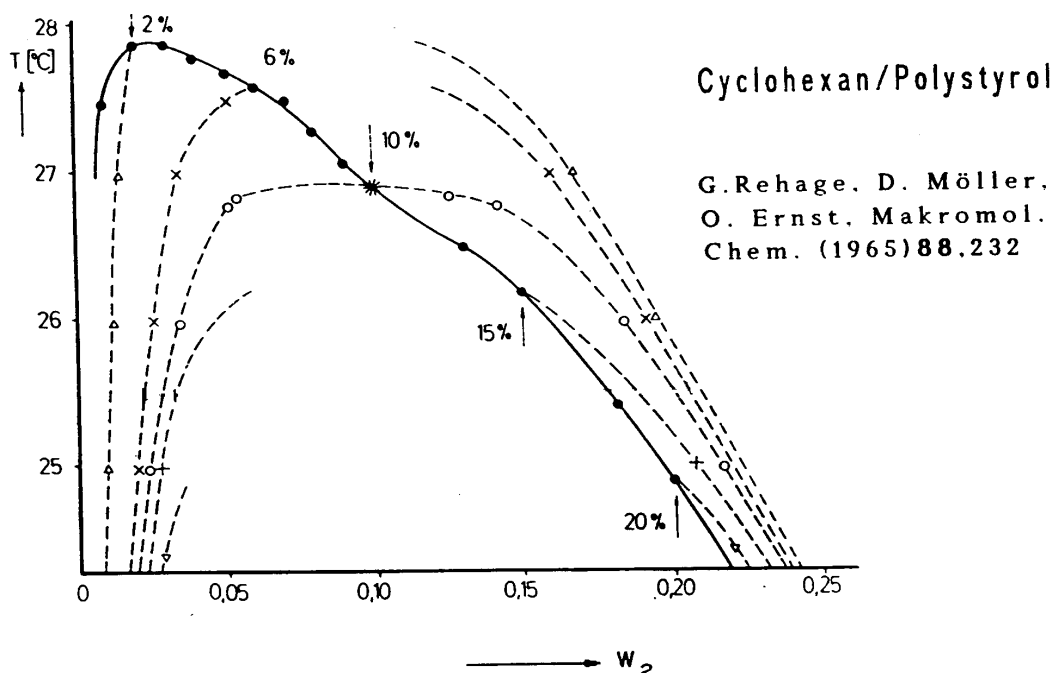


Abbildung 13: Experimentelle Trübungskurve (durchgezogene Linie) für PS ($M_n=210$ kg/mol) in Cyclohexan mit den Koexistenzkurven (gestrichelte Linien) für vier verschiedene Ausgangskonzentrationen

Hier liegen die Konodenendpunkte nicht mehr auf der Trübungskurve, da es bei der Phasenseparation zu einer Fraktionierung kommt: Die langen Ketten wandern bevorzugt ins Gel, die kurzen ins Sol. Die Kurve, welche die Lage der Konodenendpunkte angibt, nennt man Koexistenzkurve, sie entspricht der Binodalen. Für jede Bruttozusammensetzung erhält man eine andere Koexistenzkurve.

Ferner sind hier Maximum der Trübungskurve und kritischer Punkt nicht mehr identisch, sondern der kritische Punkt ist zur Polymerseite hin verschoben und oft als Delle in der Trübungskurve noch zu erkennen.

Für polydisperse Polymere kann nicht mehr einfach die Molmasse angegeben werden, sondern nur Mittelwerte der Molmasse oder die Molmassenverteilung. Der Fraktioniereffekt, d.h. die Änderung der Molmasse des Polymeren in Sol und Gel, kann mithilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) untersucht werden.

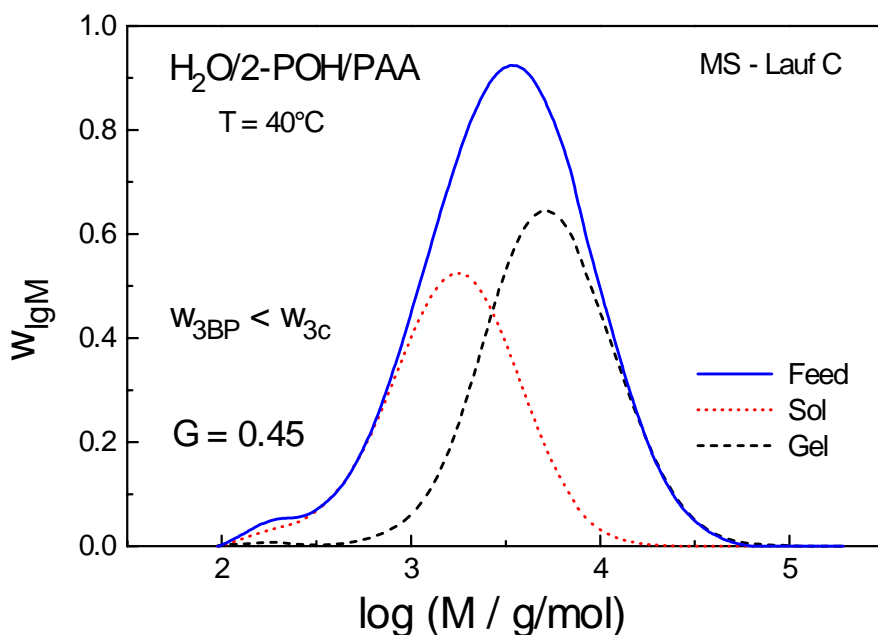


Abbildung 14: Molmassenverteilungen w_{lgM} des Ausgangspolymeren (Feed) und der Polymere in Sol- und Gelphase bei gegebenem G (=Masse Polymer im Sol / Gesamtmasse Polymer) für das System Wasser/Isopropanol/Polyacrylsäure [K. Meissner, Doktorarbeit, Universität Mainz 1994]

Die Güte des Fraktioniereffektes wird in der Breitenbach-Wolf-Auftragung deutlich. Man trägt den Logarithmus des Verhältnisses der Massenhäufigkeiten w_{lgM} in Sol und Gel gewichtet mit dem Polymergehalt in den koexistierenden Phasen gegen die Molmasse auf. Für kleine Molmassen ist der Ordinatenwert größer als Null, da hier der größere Anteil des Polymeren im Sol zu finden ist, für hohe Molmassen trifft das Gegenteil zu. Je steiler diese Kurve verläuft, umso besser ist die Fraktionierung.

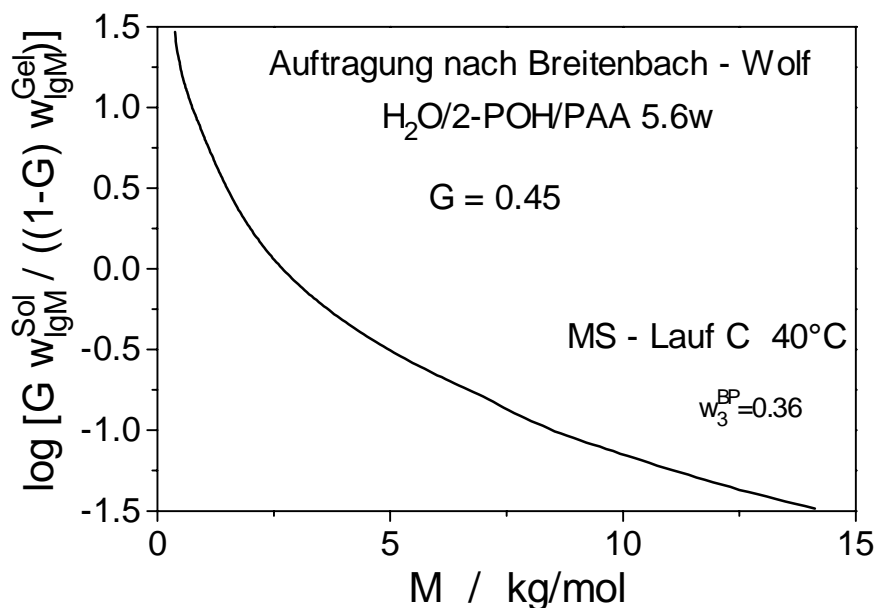


Abbildung 15: Breitenbach-Wolf Plot für die in Abbildung 14 dargestellte Fraktionierung [K. Meissner, Doktorarbeit, Universität Mainz 1994]

Ternäre Systeme

Gibbs'sches Phasendreieck

Für ternäre Systeme sind zur Beschreibung eines isobaren Systems 3 Variablen nötig (2 Konzentrationsvariablen und T), also eine mehr als für binäre Systeme. Zur Beschreibung des Phasenzustandes reicht daher ein zweidimensionales Phasendiagramm wie bei den binären Systemen nicht mehr aus, man muß zu einem dreidimensionalen übergehen. Für Zustandsdiagramme bei konstanter Temperatur ist allerdings eine zweidimensionale Darstellung üblich, das sogenannte Gibbs'sche Phasendreieck. Desweiteren muß man beachten, daß ternäre Systeme nach der Gibbs'schen Phasenregel einen Freiheitsgrad mehr zur Verfügung haben als binäre Systeme. Deshalb können hier neben Zweiphasengebieten unter Umständen auch Dreiphasengebiete auftreten. In binären Systemen kann es nach der Gibbs'schen Phasenregel jedoch im isobaren Phasendiagramm nur Dreiphasenlinien geben.

Die Ecken des Dreiecks repräsentieren die reinen Komponenten. Seine drei Seiten haben die Länge 1, wobei das Konzentrationsmaß willkürlich wählbar ist, solange gewährleistet ist, daß die Summe der Konzentrationen der drei Komponenten den Wert 1 ergibt. Die Kanten stellen die drei binären Subsysteme dar, d.h. die Phasendiagramme der drei Subsysteme stehen senkrecht in den drei Kanten, wenn man sich eine Temperaturachse senkrecht zur Papierebene hinzudenkt.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung einer ternären Mischung gibt es mehrere Möglichkeiten, die alle darauf beruhen, daß die Konzentration einer Komponente entlang der Parallele zur Gegenseite konstant ist. Die verschiedenen Längen, an denen die Konzentrationen abgelesen werden können, zeigt Abbildung 16 für die Komponente C.

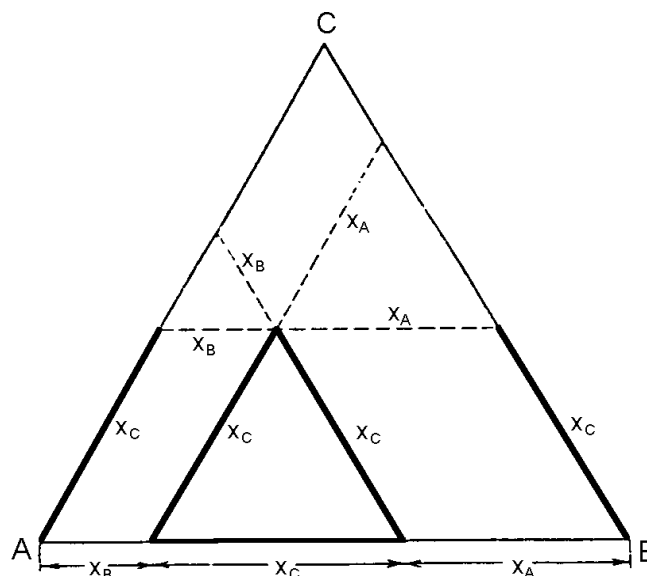


Abbildung 16: Ablesemöglichkeiten im Gibbs'schen Phasendreieck

Gibbs'sche Mischungsentnergie für ternäre Systeme

Die Erweiterung der Flory-Huggins-Gleichung für K-komponentige Systeme ergibt

$$(38) \quad \frac{\overline{\Delta G}}{RT} = \sum_{i=1}^K \frac{1}{N_i} \phi_i \ln \phi_i + \sum_{i=1}^{K-1} \sum_{j=i+1}^K \chi_{ij} \phi_i \phi_j$$

Der Index an den Wechselwirkungsparametern kennzeichnet hier die wechselwirkenden Segmente, es handelt sich wieder um die integralen Wechselwirkungsparameter. Für die differentiellen Wechselwirkungsparameter benötigt man noch einen weiteren Index, der angibt, für das chemische Potential welcher Komponente der jeweilige Parameter das Restglied beschreibt.

Aus einer Auftragung von ΔG gegen die Zusammensetzung (siehe Abb. 17) können wieder Spinodale und Konoden berechnet werden analog zu der Vorgehensweise im binären Fall (siehe Abb. 6).

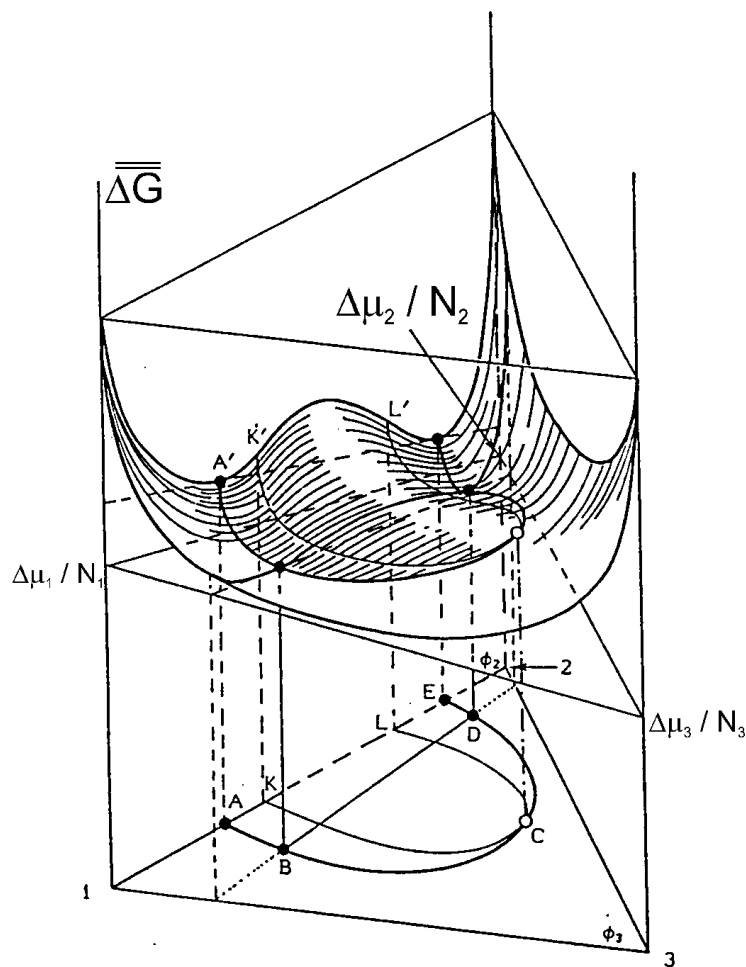


Abbildung 17: Gibbs'sche Mischungsentnergie als Funktion der Zusammensetzung für ein ternäres System. Das Schema verdeutlicht die Berechnung des Phasendiagramms aus ΔG .

Kosolvenz und Kononsolvenz

Bei der Kombination zweier niedermolekularer Flüssigkeiten, die jede für sich bei der gegebenen Temperatur mit dem Polymer nicht vollständig mischbar sind (also $\chi_{13} > \chi_{13c}$ und $\chi_{23} > \chi_{23c}$), kann in einigen Fällen ein Mischlösungsmittel erzeugt werden, in dem das Polymer vollständig, d.h. ohne Mischungslücke, löslich.

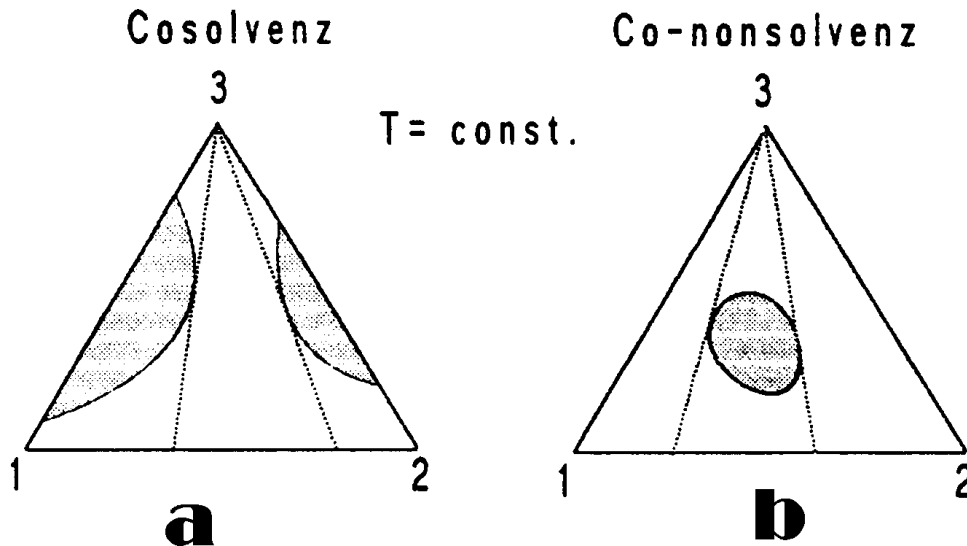


Abbildung 18: Phasendiagramme zur Veranschaulichung der genannten Phänomene

Das Auftreten eines solchen Phänomens nennt man Kosolvenz (siehe Abbildung 18a). Auch der umgekehrte Fall wurde schon beobachtet: Hier tritt eine Mischungslücke auf, wenn man zwei für das Polymer gute Lösungsmittel vereinigt (siehe Abbildung 18b).

Eine Erklärung für die Kosolvenz liefert die "Single Liquid Approximation" von Scott. Er betrachtet die beiden Lösungsmittel als ein Mischlösungsmittel (Index <12>), das er wie ein einkomponentiges Lösungsmittel behandelt. So erhält er:

$$(39) \quad \chi_{<12>3} = \varphi_1^0 \chi_{13} + \varphi_2^0 \chi_{23} - \varphi_1^0 \varphi_2^0 \chi_{12}$$

$$(40) \quad \varphi_i^0 = \frac{\varphi_i}{\varphi_1 + \varphi_2}$$

wobei der hochgestellte Index 0 bedeutet, daß sich dieser Volumenbruch nur auf das polymerfreie Lösungsmittelgemisch bezieht.

Kosolvenz kann auftreten, wenn die Wechselwirkung zwischen den beiden Lösemitteln (1 und 2) ungünstig ist, diese aber auf Grund der großen Mischungsentropie niedermolekularer Mischungen keine Mischungslücke zeigen. Gibt man nun Polymer zu diesem Gemisch, werden Kontakte zwischen 1 und 2 gelöst und durch 1/3 und 2/3 Kontakte ersetzt, das heißt χ_{12} geht negativ in den

Gesamtwechselwirkungsparameter in Gleichung (39) ein. So kann $\chi_{<12>3}$ so klein werden, daß sich die Mischungslücken zur Mitte des Dreiecks hin schließen.

Die Kononsolvenz tritt unter der Bedingung auf, daß die Wechselwirkung zwischen 1 und 2 so günstig ist, daß der bei einer Entmischung im Inneren des Phasendreiecks auftretende Entropieverlust durch die Bildung der neuen 1-2-Kontakte kompensiert wird. Daraus folgt, daß in der einen Phase vorwiegend 1 und 2 zu finden sind, in der anderen 3. Das heißt, die Konoden verlaufen annähernd senkrecht zur 1-2-Kante in Richtung zur Komponente 3 hin. Ein anderer Grund wäre das Auftreten von 1-2-Komplexen, die ihrerseits mit 3 sehr ungünstig wechselwirken.

Aufgabenstellung

1) Aufnahme eines Phasendiagramms des ternären Systems

Aceton/Diethylether/Polystyrol

a) Ermittlung der Trübungspunkte bei 0 °C

b) Quellversuche der binären Subsysteme Polymer/Lösungsmittel

Auftragung der Meßergebnisse (Ausgangszusammensetzung, Quell- und Trübungspunkte) in einem Gibbs'schen Phasendreieck

2) Quellversuch des Systems Cyclohexan/Polystyrol bei Raumtemperatur

3) Aufnahme einer Eintrübungskurve (relative Intensität eines durch die Probe geschickten Lichtstrahls in Abhängigkeit von der Temperatur) des Systems Cyclohexan/Polystyrol

- Eintragen des erhaltenen Trübungspunktes und desjenigen aus 2) in ein T/w_{PS} -Diagramm. Mögliches Phasendiagramm eintragen ($\Theta = 34$ °C).

4) Bestimmung der Molmassenverteilung des verwendeten Polystyrols und des PS in Sol- und Gelphase des Systems Aceton/2-Butanon/PS in der GPC und Charakterisierung der Fraktionierung mit einem Breitenbach-Wolf-Plot.

5) Theoretische Berechnungen für $N_1 = 1$, $N_2 = 2$ und den Wechselwirkungsparameter χ , der wie folgt berechnet wird:

$$\chi = \chi_c * (1,29 + \text{Gruppennummer} * 0,005)$$

- Berechnung von χ_c und φ_c

- Auftragung des kombinatorischen Anteils, des Restanteils und der Gesamtgröße $\overline{\Delta G}(\varphi_2)/RT$.

- Graphische Ermittlung der Binodal und der Spinodalzusammensetzungen

6) Qualitative Diskussion der Anfangs- und Endsteigung der $\overline{\Delta G}(\varphi_2)$ -Kurve. Die Diskussion soll allgemeingültig sein, d.h. nicht auf der Flory-Huggins-Theorie beruhen.

Noch ein Hinweis zum **Protokoll**: Es ist nicht Sinn und Zweck beim Schreiben eines Protokolls, das Skript abzuschreiben, oder gar die Abbildungen abzumalen. Das Protokoll muß neben den oben explizit aufgeführten Aufgaben enthalten: Die verwendeten Gleichungen mit Erklärung der auftretenden Größen, die primären Meßdaten in tabellarischer Form und eine qualitative Fehlerbetrachtung.

Durchführung der Experimente

Alle Praktikanten werden gebeten, sich am Tag vor dem Versuch im Labor 01 131 in Bau K zu melden, um die Lösungen anzusetzen (ca. 1 Stunde Arbeit). Der Versuch ist sonst am festgelegten Tag nicht durchführbar und muß verschoben werden.

Ansetzen der Lösungen

Leergewicht der Meßkolben (mit Rührmagneten) und Einwaage aller Komponenten müssen notiert werden!

ad 4) Aus der entmischten Stammlösung des Systems PS/Aceton/2-Butanon werden etwa 50 mg der Gelphase und 1,5 g der Solphase entnommen und in Schnappdeckelgläschen gefüllt. Dann wird das Lösungsmittel abgedampft und die Schnappdeckelgläschen über Nacht in den Trockenschrank gestellt.

ad 1a) (Titrationen) In zehn 50 ml Meßkolben mit Rührmagneten werden jeweils 10 g zweier Konzentrationsreihen mit je fünf verschiedenen Konzentrationen zwischen 5 wt-% und 25 wt-% Polystyrol in einem Lösungsmittelgemisch von Diethylether und Aceton (3:2) angesetzt.

ad 1b) und 2) (Quellversuche in Aceton, Diethylether und Cyclohexan) In einen Meßkolben jeweils etwa 1 g Polystyrol (genaue Einwaage und Gewicht des Meßkolbens mit Polymer notieren) einwiegen und 5 ml des Lösungsmittels zugeben. Die Ansätze mit Aceton und Diethylether über Nacht in den Kühlschrank stellen, denjenigen mit Cyclohexan bei Raumtemperatur stehen lassen.

Durchführung der Titrationsen

- (1) Thermostat und Steuereinheit anschalten und Temperatur einstellen.
- (2) Nachwiegen der am Tag vorher angesetzten Lösungen
- (3) Die Lösungen in Eis vortemperieren.

- (4) Thermostatisierbare Bürette mit Ether füllen.
- (5) Meßkolben der ersten Konzentrationsreihe der Reihe nach in das Thermostatisiergefäß stellen und die Lösungen mit dem Lösungsmittel bis zur Trübung titrieren (genauere Anweisung erfolgt am Versuchstag)
- (6) Lösungen auswiegen
- (7) Thermostatisierbare Bürette leerlaufen lassen und mit dem Aceton spülen und dann füllen
- (8) Zweite Konzentrationsreihe titrieren (5-6)
- (9) Apparatur abschalten, Büretten entleeren, Meßkolben reinigen

Quellversuche

Überstehendes Lösungsmittel dekantieren und Lösungsmittelgehalt des gequollenen Polymers durch Wiegen der Kolben bestimmen.

Aufnahme der Eintrübungskurve

Einweisung erfolgt am Versuchstag.

GPC-Messungen

Für die GPC-Messung müssen die PS-Proben in Tetrahydrofuran gelöst werden (2 mg/mL, kann sich kurzfristig ändern), dem eine gewisse Menge Toluol als interner Standard zugesetzt ist. Die weitere Einweisung erfolgt am Versuchstag.

Literatur

- 1) H.-G. Elias, Makromoleküle, 5. Auflage, 1990, Hüthig & Wepf, Basel
- 2) Comprehensive Polymer Science, Polymer Characterization Vol.1, 1.Auflage, Pergamon Press, 1989
- 3) G. Glöckner, Polymercharakterisierung durch Flüssigkeitschromatographie, Hüthig & Wepf, Heidelberg, 1982
- 4) P.J.Flory, Principles of Polymer Chemistry, 1.Auflage, 1953, Cornell University Press, Ithaca,N.Y.
- 5) R.L. Scott, J.Chem.Phys. 17 (1949), 268
- 6) J.M. Prausnitz, S. v.Tapavicza, Thermodynamik von Polymerlösungen. Eine Einführung, Chemie-Ing.-Techn. 47 (1975), 552
- 7) G. Rehage, D.Möller, O. Ernst, Entmischungserscheinungen in Lösungen von molekular uneinheitlichen Hochpolymeren, Makromol. Chemie 88 (1965), 232
- 8) Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.12 (1985), Wiley Interscience Publication, N.Y.
- 9) G. Wedler, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 2.Auflage (1985), Verlag Chemie, Weinheim
- 10) B.A. Wolf, Zur Thermodynamik der enthalpisch und der entropisch bedingten Entmischung von Polymerlösungen, Fortschritte i. d. Hochpolymerenforschung 10(1972), 109
- 11) B.A. Wolf, R.J. Molinar, True Cosolvency, Makromol.Chem. 173 (1973), 241
- 12) B.A. Wolf, G. Blaum, Measured and Calculated Solubility of Polymer in Mixed Solvents, J.Polym.Sci., Phys.Ed., 13 (1975), 1115
- 13) B.A. Wolf, Vorlesungsskript zur Physikalischen Chemie der Makromoleküle

