

## Zur Temperatur- und Druckabhängigkeit der thermodynamischen Eigenschaften von hochpolymeren Lösungen. Die Anwendung des Theorems der übereinstimmenden Zustände

Von M. Lechner

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 5. November 1970)

Sowohl die Theorie des ausgeschlossenen Volumens, als auch die von Flory et al. und Patterson et al. entwickelten Theorien auf der Grundlage des freien Volumens sind nicht in allen Fällen in der Lage, die von uns durchgeführten Streulichtexperimente an hochmolekularen Lösungen in Abhängigkeit von Temperatur und Druck quantitativ zu deuten. Wir haben daher den Versuch unternommen, auf der Grundlage des Theorems der übereinstimmenden Zustände die thermodynamischen Eigenschaften von hochpolymeren Lösungen zu berechnen. Für unsere bisher vermessenen Systeme erhalten wir gute Übereinstimmung mit allen experimentellen Befunden. Insbesondere gelingt es auch, die relative Größe der Energiepotentiale  $\epsilon_{11}^*$ ,  $\epsilon_{12}^*$  und  $\epsilon_{22}^*$  (Potentiale für die van der Waalschen Kräfte zwischen zwei Segmenten) sowie den sogenannten „Strukturparameter“ (zurückzuführen auf die Valenzkräfte zwischen zwei Segmenten) zu bestimmen.

Light scattering measurements on high polymer solutions as a function of temperature under pressures up to 1000 atm has been the subject of our investigation for some years. Both the excluded volume theory and the theories of Flory et al. and Patterson et al. based on the free volume are not in all cases able to predict our experimental findings. We therefore tried to calculate the thermodynamical properties of polymer solutions applying the principle of corresponding states.

We obtain good agreement with experimental data. In particular the proposed theory predicts that all high polymer solutions become more endothermal resp. less exothermal with increasing pressure and that the  $\theta$ -temperature increases with increasing pressure. The theory is also successful in determining the energy parameters  $\epsilon_{11}^*$ ,  $\epsilon_{12}^*$  and  $\epsilon_{22}^*$  (van der Waals potentials between 2 segments) as well as the so called structural parameter (related to valence forces between successive segments of a polymer chain).

### I. Einleitung

Wir führen seit einigen Jahren Lichtstreuungsmessungen an hochmolekularen Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur unter Drucken bis etwa 1000 Atm aus [1, 2]. Durch die Bestimmung der Druckabhängigkeit der Lichtstreuung von hochpolymeren Lösungen gewinnen wir eine zusätzliche Information, die es uns erlaubt, Lösungseigenschaften von hochpolymeren Lösungen auf Moleküleigenschaften zurückzuführen.

Zunächst haben wir die Systeme Polystyrol in verschiedenen schlechten und guten Lösungsmitteln in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Molekulargewicht vermessen [3–5]. Wir fanden, daß sich die thermodynamischen Eigenschaften aller vermessenen Systeme mit steigendem Druck in charakteristischer Weise verändern: alle untersuchten endothermen Lösungsmittel werden mit steigendem Druck thermodynamisch schlechter, d. h. die  $\theta$ -Temperatur ( $A_2 = 0$ ) steigt und alle endothermen Systeme werden endothermer. Die exothermen Systeme werden mit steigendem Druck weniger exotherm.

Zur theoretischen Deutung der gefundenen Ergebnisse formulieren wir zunächst das Theorem der übereinstimmenden Zustände vom rein phänomenologisch-thermodynamischen Standpunkt für Zweikomponentensysteme. Wir erhalten dann einen Ausdruck für den 2. Virialkoeffizienten des osmotischen Drucks und vergleichen diesen mit den experimentellen Werten. Abschließend ziehen wir einige Folgerungen aus der vorliegenden Theorie und vergleichen seine Leistungsfähigkeit mit der Leistungsfähigkeit anderer Theorien, z. B. der Theorie des ausgeschlossenen Volumens.

### II. Berechnung des chemischen Excesspotentials

Theorem der übereinstimmenden Zustände heißt, daß sich die individuellen Zustandsgleichungen sämtlicher Stoffe durch Verwendung von reduzierten Einheiten auf eine einheitliche Gestalt bringen lassen, in der nur noch universelle Zahlengrößen auftreten.

$$f(p/p^*, V/V^*, T/T^*) = 0; \quad f(\tilde{p}, \tilde{V}, \tilde{T}) = 0. \quad (1)$$

Hierbei sind die mit einem \* indizierten Größen die Reduktionsparameter und die mit einer  $\sim$  indizierten Größen die reduzierten Größen.

Ein einfacher Fall ist die reduzierte van der Waalsche Gleichung

$$(\tilde{p} + 3/\tilde{V}^2)(3\tilde{V} - 1) = 8\tilde{T}, \quad (2)$$

in der die Reduktionsparameter durch die kritischen Größen des Stoffes ersetzt sind. Es gibt aber auch andere reduzierte Zustandsgleichungen und Reduktionsparameter, die wesentlich besser gültig sind.

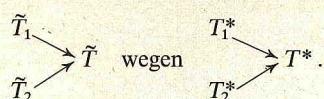
Wir machen folgendes Gedankenexperiment:

|  |                   |                   |  |
|--|-------------------|-------------------|--|
|  | 1                 | 2                 |  |
|  | $\tilde{T}_1$     | $\tilde{T}_2$     |  |
|  | $\tilde{p}_1 = 0$ | $\tilde{p}_2 = 0$ |  |

Mischen bei  $\tilde{p}_1 = \tilde{p}_2 = 0$ ;  $T = \text{const.}$

Wir mischen Stoff 1 und Stoff 2 isotherm beim Druck  $p = 0$ . Dabei ergibt sich wegen der i. a. verschiedenen Reduktionsparameter  $T_1^*$  und  $T_2^*$  ein neuer Reduktionsparameter  $T^*$

für die Mischung und damit für diese auch eine neue reduzierte Gleichgewichtstemperatur  $\tilde{T}$ .



Anschließend bringen wir die Mischung oder Lösung auf den Druck  $p$ . Wie üblich bezeichnet der Index 1 das Lösungsmittel und der Index 2 das Gelöste. Das Gelöste ist in unserem Fall das Polymere.

Wir erhalten dann für die molare freie Mischungsenthalpie und die molare Volumenänderung beim Mischen von Lösungsmittel und Polymerem beim Druck  $p = 0$ :

$$(\Delta g^M)_{p=0} = g^* \tilde{g} - x_1 g_1^* \tilde{g}_1 - x_2 g_2^* \tilde{g}_2; \quad (3)$$

$$(\Delta v^M)_{p=0} = v^* \tilde{v} - x_1 v_1^* \tilde{v}_1 - x_2 v_2^* \tilde{v}_2. \quad (4)$$

Hierbei bedeuten:

$\tilde{g}$ ,  $\tilde{g}_1$  und  $\tilde{g}_2$  die reduzierten molaren freien Enthalpien der Lösung, des reinen Lösungsmittels und des reinen Polymeren,  $\tilde{v}$ ,  $\tilde{v}_1$  und  $\tilde{v}_2$  die reduzierten Molvolumina der Lösung des reinen Lösungsmittels und des reinen Polymeren,

$g^*$ ,  $v^*$ ,  $g_1^*$ ,  $v_1^*$ ,  $g_2^*$  und  $v_2^*$  die entsprechenden Reduktionsparameter der Lösung des reinen Lösungsmittels und des reinen Polymeren und

$x_1$  und  $x_2$  die Molenbrüche.

Der 1. Term in Gleichung (3) enthält den gesamten kombinatorischen Entropieanteil. Da sich dieser gesamte kombinatorische Entropieanteil in jedem Fall additiv verhält, ziehen wir ihn im folgenden aus dem Ausdruck  $g^* \tilde{g}$  heraus und geben statt der Mischungsgrößen gleich die entsprechenden Excesswerte an. Der Zusammenhang zwischen Mischungs- und Excessgrößen ist durch die Gleichung  $\Delta g^M = \Delta g^E + RT \cdot x_1 \ln x_1 + RT x_2 \ln x_2$  gegeben.

Um Ausdrücke für  $\Delta g^E$  und  $\Delta v^E$  zu erhalten, die nur noch thermodynamische Größen des Lösungsmittels und Reduktionsparameter enthalten, entwickeln wir Gleichung (3) und (4) in eine Taylor-Reihe mit den Anfangswerten  $\tilde{T}_1$  und  $\tilde{g}_1$  bzw.  $\tilde{v}_1$ . Wir erhalten dann:

$$(\Delta g^E)_{p=0} = (g^* - x_1 g_1^* - x_2 g_2^*) \tilde{g}_1 + [g^* (\tilde{T} - \tilde{T}_1) - x_2 g_2^* (\tilde{T}_2 - \tilde{T}_1)] \left( \frac{\partial \tilde{g}_1}{\partial \tilde{T}_1} \right)_p \quad (5)$$

$$+ [g^* (\tilde{T} - \tilde{T}_1)^2 - x_2 g_2^* (\tilde{T}_2 - \tilde{T}_1)^2] \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \tilde{g}_1}{\partial \tilde{T}_1^2} \right)_p + \dots - T s^{\text{comb}}$$

$$(\Delta v^E)_{p=0} = (v^* - x_1 v_1^* - x_2 v_2^*) \tilde{v}_1 + [v^* (\tilde{T} - \tilde{T}_1) - x_2 v_2^* (\tilde{T}_2 - \tilde{T}_1)] \left( \frac{\partial \tilde{v}_1}{\partial \tilde{T}_1} \right)_p + \dots \quad (6)$$

$s^{\text{comb}}$  ist der kombinatorische Anteil der Excessentropie von Polymerlösungen.

Gleichung (5) und (6) werden noch etwas umgeformt. Wir erhalten mit Hilfe der Beziehung

$$(\partial^2 g / \partial T^2)_p = -c_p / T \quad (7)$$

folgende Ausdrücke für  $\Delta g^E$  und  $\Delta v^E$ :

$$(\Delta g^E)_{p=0} = \left( \frac{g^*}{g_1^*} - x_1 - x_2 \frac{g_2^*}{g_1^*} \right) g_1$$

$$+ \left[ \frac{g^*}{g_1^*} \left( \frac{T_1^*}{T^*} - 1 \right) - x_2 \frac{g_2^*}{g_1^*} \left( \frac{T_1^*}{T_2^*} - 1 \right) \right] T \left( \frac{\partial g_1}{\partial T} \right)_p \quad (8)$$

$$+ \left[ \frac{g^*}{g_1^*} \left( \frac{T_1^*}{T^*} - 1 \right)^2 - x_2 \frac{g_2^*}{g_1^*} \left( \frac{T_1^*}{T_2^*} - 1 \right)^2 \right] \left( -\frac{T c_{p,1}}{2} \right) + \dots - T s^{\text{comb}}$$

$$(\Delta v^E)_{p=0} = \left( \frac{v^*}{v_1^*} - x_1 - x_2 \frac{v_2^*}{v_1^*} \right) v_1 + \left[ \frac{v^*}{v_1^*} \left( \frac{T_1^*}{T^*} - 1 \right) - x_2 \frac{v_2^*}{v_1^*} \left( \frac{T_1^*}{T_2^*} - 1 \right) \right] T \left( \frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_p + \dots \quad (9)$$

Die bisherigen Gleichungen gelten für den Druck  $p = 0$ . Um die Lösung auf einen beliebigen Druck  $p$  zu überführen, entwickeln wir  $\Delta g^E$  in eine Taylor-Reihe:

$$\Delta g^E = (\Delta g^E)_{p=0} + (\Delta v^E)_{p=0} p + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \Delta v^E}{\partial p} \right)_{p=0} p^2 + \dots \quad (10)$$

Zur weiteren Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften von hochpolymeren Lösungen müssen wir die Reduktionsparameter definieren. Als zweckmäßig haben sich folgende Reduktionsparameter erwiesen [6]:

$$v^* = N_L \sigma^{*3} r; \quad u^* = N_L \varepsilon^* q; \quad s^* = N_L k c; \quad (11)$$

$$v_1^* = N_L \sigma_{11}^{*3} r_1; \quad u_1^* = N_L \varepsilon_{11}^* q_1; \quad s_1^* = N_L k c_1; \quad (12)$$

$$v_2^* = N_L \sigma_{22}^{*3} r_2; \quad u_2^* = N_L \varepsilon_{22}^* q_2; \quad s_2^* = N_L k c_2. \quad (13)$$

$\sigma_{ij}^*$  ist der Abstand des Potentialminimums von der Segmentmitte und  $\varepsilon_{ij}^*$  die Tiefe der zugehörigen Potentialmulde.  $r_i$  ist die Zahl der Segmente des Moleküls  $i$ ,  $q_i$  ist die Zahl der ersten Kontakte des Moleküls  $i$ , d. h. die Zahl der Lagen von nächsten Nachbarn, die von anderen Segmenten besetzt werden.  $3c_i$  ist die Zahl der äußeren Freiheitsgrade des Moleküls  $i$ . Zu den äußeren Freiheitsgraden eines Moleküls zählen wir alle Bewegungen, die das Molekül in seiner Lage oder in seiner Anordnung wesentlich verändern. Das sind also Translations- und Rotationsbewegungen des gesamten Moleküls, sowie Rotationsbewegungen innerhalb des Moleküls, also auch Konformationsänderungen. Alle anderen Freiheitsgrade zählen wir zu den inneren Freiheitsgraden, also z. B. Schwingungen und Elektronenübergänge.  $r_i$ ,  $q_i$  und  $c_i$  sind in erster Linie Funktionen der entsprechenden Molekülgrößen, daneben ist  $c_i$  aber sicherlich auch noch etwas vom Knäuelungsgrad des betreffenden Moleküls abhängig.  $i$  und  $j$  können die Werte 1 und 2 annehmen, wobei sich der Index 1 wieder auf das Lösungsmittel und der Index 2 auf das Polymere bezieht.

Die Größen  $r$ ,  $q$  und  $c$  sind mittlere Werte der entsprechenden Größen für das reine Lösungsmittel und das reine Polymere. Sie sind durch die Gleichungen

$$r = x_1 r_1 + x_2 r_2; \quad q = x_1 q_1 + x_2 q_2; \quad c = x_1 c_1 + x_2 c_2 \quad (14)$$

gegeben.

Die Reduktionsparameter  $T^*$ ,  $T_i^*$ ,  $p^*$  und  $p_i^*$  legen wir gemäß Prigogine [6] in folgender Weise fest:

$$T^* = u^* / s^*; \quad T_i^* = u_i^* / s_i^* \quad (i = 1, 2); \quad (15)$$

$$p^* V^* = s^* T^*; \quad p_i^* V_i^* = s_i^* T_i^* \quad (i = 1, 2). \quad (16)$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen kann man die Ausdrücke für  $\Delta g^E$  und  $\Delta v^E$  auf molekulare Parameter zurückführen. Wir können damit explizite Gleichungen für die Excesseigenschaften

ten von Polymerlösungen angeben, die nur noch experimentell oder rechnerisch zugängliche thermodynamische Eigenschaften des Lösungsmittels und molekulare Parameter enthalten.

Die Zahl der experimentell zu bestimmenden molekularen Parameter erweist sich im Hinblick auf unsere derzeitigen experimentellen Möglichkeiten als zu groß, so daß wir folgende einschränkende Bedingung machen: Die Potentialabstände  $\sigma_{11}^*$  und  $\sigma_{22}^*$  der beiden Komponenten seien gleich. Dies ist eine brauchbare Näherung, da sich zeigen läßt, daß der Einfluß unterschiedlicher Abstände des Potentialminimums auf die Exzesseigenschaften von hochpolymeren Lösungen gering ist. Die Form der Potentialkurve und die Tiefen der Potentialminima der beiden Komponenten seien beliebig. Unter der obigen Bedingung ist dann das mittlere Potential der Lösung  $\varepsilon^*$ :

$$\varepsilon^* = X_1^2 \varepsilon_{11}^* + 2 X_1 X_2 \varepsilon_{12}^* + X_2^2 \varepsilon_{22}^* \quad (17)$$

$$\text{mit } X_1 = \frac{x_1 q_1}{q} \quad \text{und} \quad X_2 = \frac{x_2 q_2}{q} \quad (18)$$

Für niedermolekulare Lösungen sind die Oberflächenbrüche  $X_1$  und  $X_2$  gleich den Molenbrüchen  $x_1$  und  $x_2$ . Bei hochpolymeren Lösungen unterscheiden sich die Oberflächenbrüche und die Molenbrüche aber merklich voneinander.

Aus (16) folgt  $g_2^*/g_1^* = u_2^*/u_1^*$  und  $g^*/g_1^* = u^*/u_1^*$ . Durch Einsetzen von Gleichung (8) und (9) in Gleichung (10) und bei Beachtung von Gleichung (11) bis (16) erhalten wir für die molare freie Exzessenthalpie  $\Delta g^E$ :

$$\begin{aligned} \Delta g^E = & \frac{q}{q_1} \left( \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_{11}^*} - X_1 - X_2 \frac{\varepsilon_{22}^*}{\varepsilon_{11}^*} \right) g_1 + \frac{q}{q_1} \left[ \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_{11}^*} \left( \frac{\varepsilon_{11}^*}{\varepsilon^*} \frac{q_1 c}{c_1 q} - 1 \right) - X_2 \frac{\varepsilon_{22}^*}{\varepsilon_{11}^*} \left( \frac{\varepsilon_{11}^*}{\varepsilon_{22}^*} \frac{q_1 c_2}{c_1 q_2} - 1 \right) \right] T \left( \frac{\partial g_1}{\partial T} \right)_p \\ & + \frac{q}{q_1} \left[ \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_{11}^*} \left( \frac{\varepsilon_{11}^*}{\varepsilon^*} \frac{q_1 c}{c_1 q} - 1 \right)^2 - X_2 \frac{\varepsilon_{22}^*}{\varepsilon_{11}^*} \left( \frac{\varepsilon_{11}^*}{\varepsilon_{22}^*} \frac{q_1 c_2}{c_1 q_2} - 1 \right)^2 \right] \left( - \frac{T c_{p,1}}{2} \right) \\ & + \left[ \frac{r}{r_1} \left( \frac{\varepsilon_{11}^*}{\varepsilon^*} \frac{q_1 c}{c_1 q} - 1 \right) - X_2 \frac{r_2 q}{r_1 q_2} \left( \frac{\varepsilon_{11}^*}{\varepsilon_{22}^*} \frac{q_1 c_2}{c_1 q_2} - 1 \right) \right] p v_1 \alpha_1 T + \dots - T s^{\text{comb}} \end{aligned} \quad (19)$$

$\alpha_1$  ist der thermische Ausdehnungskoeffizient des Lösungsmittels.

Für relativ verdünnte Lösungen ist der 2. Virialkoeffizient des osmotischen Drucks direkt proportional dem chemischen Exzesspotential des Lösungsmittels [7]:

$$A_2 = -\Delta \mu_1^E / R T c^2 \bar{v}_1 \quad (20)$$

Dabei ist  $c$  die Konzentration in g/cm<sup>3</sup> Lösung und  $\bar{v}_1$  das partielle Molvolumen des Lösungsmittels. Der Zusammenhang zwischen der freien Exzessenthalpie und dem chemischen Exzesspotential ist durch die Gleichung

$$\Delta \mu_1^E = (\partial \Delta G^E / \partial n_1)_{p, T, n_2} \quad (21)$$

gegeben, wobei  $\Delta G^E = \Delta g^E (n_1 + n_2)$  und  $n_1$  und  $n_2$  die Molzahlen des Lösungsmittels und des Polymeren sind.

Für den Kombinationsfaktor verwenden wir die von G. V. Schulz [8] abgeleitete Gleichung:

$$- \frac{T s^{\text{comb}}}{R T c^2 \bar{v}_1} = A_2^{\text{comb}} = \frac{\bar{v}_2^{\text{sp}}}{M_0} \frac{\pi a}{4d} \quad (22)$$

Hierin bedeuten  $M_0$  das Molekulargewicht eines Segments,  $\bar{v}_2^{\text{sp}}$  das partielle spezifische Volumen des Polymeren,  $a$  die Länge und  $d$  die Dicke eines Polymersegments.

Mit Hilfe der geeignet zu wählenden Parameter

$$\omega = \frac{2\varepsilon_{12}^* - \varepsilon_{11}^* - \varepsilon_{22}^*}{\varepsilon_{11}^*}, \quad (23)$$

$$\delta = \frac{\varepsilon_{22}^* - \varepsilon_{11}^*}{\varepsilon_{11}^*} \quad (24)$$

und

$$\lambda = 1 - \frac{q_1 c_2}{c_1 q_2} \quad (25)$$

liefert das Einsetzen von Gleichung (19), (21) und (22) in Gleichung (20) unter Beachtung von Gleichung (23) bis (25) einen Ausdruck für den 2. Virialkoeffizienten des osmotischen Drucks:

$$A_2 = \frac{\bar{v}_2^{\text{sp}}}{M_0} \left[ \frac{\pi a}{4d} - \frac{u_1}{R T} \omega - \frac{c_{p,1}}{2R} \lambda^2 + \frac{p v_1}{R T} \alpha_1 T (\lambda \delta + \omega) \right] \quad (26)$$

Man erkennt an dem Ausdruck für den 2. Virialkoeffizienten, Gleichung (26), daß im wesentlichen 4 Effekte die Exzesseigenschaften einer hochpolymeren Lösung beeinflussen [6]:

#### 1. Der geometrische Effekt

Dieser Effekt ist völlig unabhängig von den beiden anderen Effekten und addiert sich zu ihnen. Er beruht darauf, daß das Molvolumen von Lösungsmittel und Polymerem verschieden groß ist und daher der Kombinationsfaktor von dem einer idealen Lösung abweicht. Dieser geometrische Effekt taucht in allen hochpolymeren Lösungen auf und ist unabhängig von der Natur der Moleküle 1 und 2.

#### 2. Der energetische Effekt

Dieser Effekt muß berücksichtigt werden, wenn die Wechselwirkungsenergien zwischen zwei Segmenten 1-1, 2-2 und 1-2 verschieden sind. Der energetische Effekt einer hochpolymeren Lösung wird im wesentlichen durch den 2. Term in Gleichung (26) repräsentiert.  $u_1$  ist die Konfigurationsenergie oder ( $-u_1$ ) die Verdampfungsenergie des Lösungsmittels.

#### 3. Der Struktureffekt

Dieser zuerst von Prigogine behandelte Effekt ist ebenso wie der geometrische Effekt spezifisch für hochpolymere Lösungen. Der Struktureffekt ist abhängig von der Struktur des Moleküls, in erster Linie von den Valenzkräften. Der Struktureffekt einer hochpolymeren Lösung ist im wesentlichen durch den 3. Term in Gleichung (26) gegeben.

#### 4.

Der letzte Term der angegebenen Gleichung für den 2. Virialkoeffizienten ist zahlenmäßig sehr viel kleiner als die 3 ersten Terme. Bei niedrigen Drücken verschwindet dieser Term ganz.

MAY 10 1971

### III. Bestimmung der thermodynamischen Größen des Lösungsmittels

Die Größen  $u_1$ ,  $c_{p,1}$ ,  $v_1$  und  $\alpha_1$  können experimentell in Abhängigkeit von Temperatur und Druck gemessen werden. Da für die meisten Lösungsmittel diese Daten nicht oder nicht genügend genau bekannt sind, sind wir einen anderen Weg zur Bestimmung dieser Größen gegangen.

Die Gültigkeit des Prinzips der übereinstimmenden Zustände ist eine allgemeine Konsequenz der statistischen Thermodynamik für alle Systeme, die folgenden Bedingungen genügen [9]:

1. Die Verteilungsfunktion  $Z$  eines Systems ist separierbar in einen Anteil  $Z_{\text{int}}$ , der nur von den inneren Freiheitsgraden der Moleküle herrührt und einen Anteil  $Z_{\text{conf}}$ , der nur von den Koordinaten der Massenmittelpunkte der Moleküle abhängt.
2. Die Konfigurationsenergie  $U$  eines Systems ist gleich der Summe der Wechselwirkungsenergien aller Molekülpaare.
3. Die Wechselwirkungsenergie eines Molekülpaars ist von der allgemeinen Form

$$\varepsilon(\sigma) = \varepsilon^* \varphi \left( \frac{\sigma}{\sigma^*} \right), \quad (27)$$

wo  $\varphi$  eine universelle Funktion ist.

Bei Verwendung eines Lennard-Jones 6-12-Potentials

$$\varepsilon(\sigma) = \varepsilon^* \left[ \left( \frac{\sigma^*}{\sigma} \right)^{12} - 2 \left( \frac{\sigma^*}{\sigma} \right)^6 \right] \quad (28)$$

erhalten wir die reduzierte kalorische Zustandsgleichung

$$\tilde{u}_1 = \tilde{v}_1^{-4} - 2\tilde{v}_1^{-2}. \quad (29)$$

Aus der Verteilungsfunktion erhalten wir mit einem geglätteten Potential die reduzierte thermische Zustandsgleichung

$$\frac{\tilde{p}_1 \tilde{v}_1}{\tilde{T}_1} = (1 - b \tilde{v}_1^{-1/3})^{-1} - \frac{4}{\tilde{T}_1} (\tilde{v}_1^{-2} - \tilde{v}_1^{-4}) \quad (30)$$

mit  $b = 0,5^{1/6} = 0,8909$ .

Mit Hilfe dieser Gleichungen können wir die thermodynamischen Größen des Lösungsmittels  $u_1$ ,  $c_{p,1}$ ,  $v_1$  und  $\alpha_1$  in Abhängigkeit von Temperatur und Druck berechnen. Mit

$$c_{p,1} = [\partial(u_1 + p v_1) / \partial T]_p, \quad \alpha_1 = 1/v_1 (\partial v_1 / \partial T)_p \quad \text{und}$$

$$\beta_1 = -1/v_1 (\partial v_1 / \partial p)_T$$

ergibt sich aus Gleichung (29 und (30):

$$\tilde{c}_{p,1}^{-1} = 1 - \frac{2}{3} b \tilde{v}_1^{-1/3} - \frac{4(1 - b \tilde{v}_1^{-1/3})(3\tilde{v}_1^{-2} - 5\tilde{v}_1^{-4})}{\tilde{p}_1 \tilde{v}_1 + 4(\tilde{v}_1^{-2} - \tilde{v}_1^{-4})}; \quad (31)$$

$$(\tilde{\alpha}_1 \tilde{T}_1)^{-1} = (\alpha_1 T_1)^{-1} = 1 + \frac{\frac{1}{3} b \tilde{v}_1^{-1/3}}{1 - b \tilde{v}_1^{-1/3}} - \frac{4(3\tilde{v}_1^{-2} - 5\tilde{v}_1^{-4})}{\tilde{p}_1 \tilde{v}_1 + 4(\tilde{v}_1^{-2} - \tilde{v}_1^{-4})} \quad (32)$$

$$(\beta_1 p_1^*)^{-1} = (\tilde{\alpha}_1 \tilde{T}_1)^{-1} [\tilde{v}_1^{-1} (\tilde{p}_1 \tilde{v}_1 + 4(\tilde{v}_1^{-2} - \tilde{v}_1^{-4}))]. \quad (33)$$

Abb. 1 bis 5 zeigt die nach diesen Gleichungen berechneten thermodynamischen Größen in reduzierten Einheiten. Die Reduktionsparameter und damit die absoluten thermodynamischen Größen eines bestimmten Lösungsmittels erhält man nach Gleichung (15) und (16) und aus den für  $p = 0$  atm gültigen Kurven der Abb. 3, 4 und 5. Dabei müssen Aus-

dehnungskoeffizient  $\alpha_1$ , Kompressibilität  $\beta_1$  und Molvolumen  $v_1$  des Lösungsmittels für  $p = 0$  atm und für eine Temperatur z. B.  $25^\circ\text{C}$  bekannt sein. Diese ohne Schwierigkeiten zu bestimmenden Größen genügen vollständig, um die absoluten thermodynamischen Größen des Lösungsmittels in Abhängigkeit von Temperatur und Druck zu berechnen.

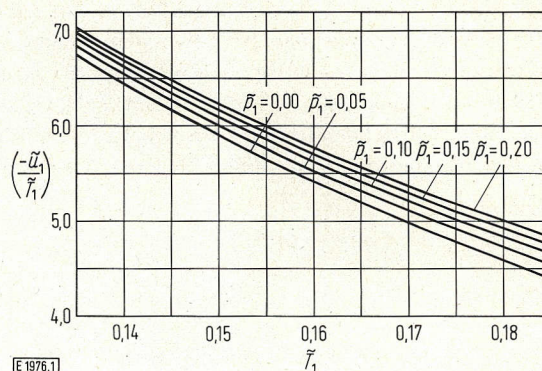


Abb. 1  
( $-\tilde{u}_1/\tilde{T}_1$ ) als Funktion von  $\tilde{T}_1$  bei verschiedenen reduzierten Drücken nach Gleichung (29) und (30)

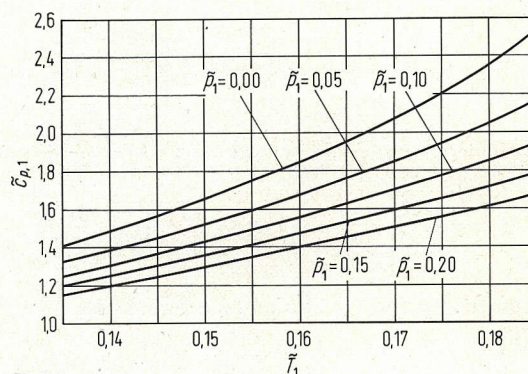


Abb. 2  
 $\tilde{c}_{p,1}$  als Funktion von  $\tilde{T}_1$  bei verschiedenen reduzierten Drücken nach Gleichung (30) und (31)

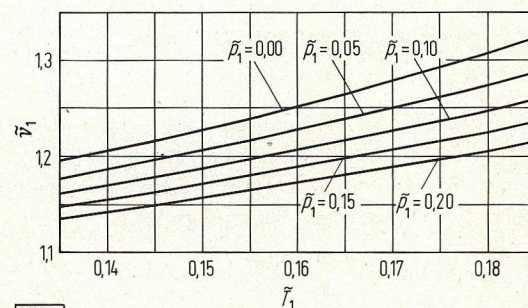
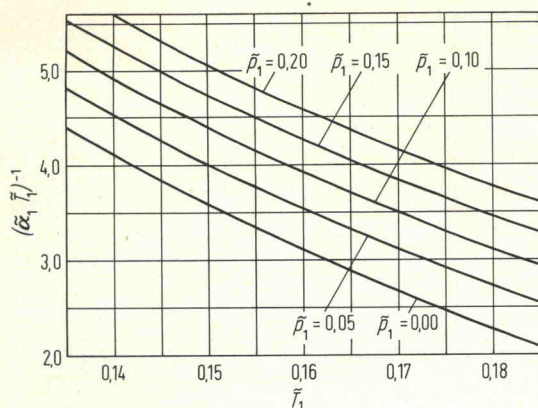


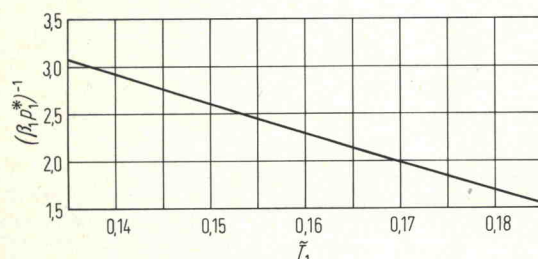
Abb. 3  
 $\tilde{v}_1$  als Funktion von  $\tilde{T}_1$  bei verschiedenen reduzierten Drücken nach Gleichung (30)



E 1976.4

Abb. 4

$(\alpha_1 \bar{T}_1)^{-1} = (\alpha_1 T_1)^{-1}$  als Funktion von  $\bar{T}_1$  bei verschiedenen reduzierten Drücken nach Gleichung (30) und (32)



E 1976.5

Abb. 5

$(\beta_1 p_1^*)^{-1}$  als Funktion von  $\bar{T}_1$  bei  $p = 0$  atm

Tabelle 1 und 2 vergleicht experimentelle mit berechneten Werten für die Lösungsmittel Toluol und Trans-Dekalin. Die experimentellen Werte für  $v_1$ ,  $\alpha_1$  und  $\beta_1$  sind der Literatur

Tabelle 1

Thermodynamische Größen von Toluol in Abhängigkeit von Temperatur und Druck

$\alpha_1 = 1,12 \cdot 10^{-3} (^{\circ}\text{C}^{-1})$  bei  $25^{\circ}\text{C}$  und 1 atm  
 $\beta_1 = 0,94 \cdot 10^{-4} (\text{Atm}^{-1})$  bei  $25^{\circ}\text{C}$  und 1 atm  
 $v_1 = 106,7 \text{ cm}^3$  bei  $25^{\circ}\text{C}$  und 1 atm  
 $T_1^* = 1830^{\circ}\text{K}$ ;  $p_1^* = 4790 \text{ atm}$ ;  $v_1^* = 84,9 \text{ cm}^3$

| p<br>(Atm) | $v_1 (\text{cm}^3)$ |       |               |       |               |       |               |       |
|------------|---------------------|-------|---------------|-------|---------------|-------|---------------|-------|
|            | Gl. (30) exp.       |       | Gl. (30) exp. |       | Gl. (30) exp. |       | Gl. (30) exp. |       |
|            | 15°C                |       | 25°C          |       | 35°C          |       | 45°C          |       |
| 1          | 105,6               | 105,5 | 106,8         | 106,7 | 108,0         | 107,9 | 109,4         | 109,1 |
| 200        | 103,9               | 103,8 | 105,0         | 104,9 | 106,0         | 106,0 | 107,2         | 107,2 |
| 400        | 102,5               | 102,4 | 103,5         | 103,4 | 104,4         | 104,3 | 105,4         | 105,3 |
| 600        | 101,2               | 101,2 | 102,0         | 102,1 | 102,9         | 102,9 | 103,8         | 103,8 |
| 800        | 100,1               | 100,1 | 100,9         | 100,9 | 101,6         | 101,7 | 102,5         | 102,4 |

| $p$<br>(Atm)          | $\alpha_1 \cdot 10^3 (^{\circ}\text{C}^{-1})$ |      | $T$<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\beta_1 \cdot 10^4 (\text{Atm}^{-1})$ |      | $-u_1 (\text{cal})$ |      |
|-----------------------|-----------------------------------------------|------|-------------------------------|----------------------------------------|------|---------------------|------|
|                       | Gl. (32)                                      | exp. |                               | Gl. (33)                               | exp. | Gl. (29)            | exp. |
| 25 $^{\circ}\text{C}$ |                                               |      |                               | 1 Atm                                  |      | 1 Atm               |      |
| 1                     | 1,12                                          | 1,12 | 15                            | 0,87                                   | 0,87 | 8920                | 9790 |
| 200                   | 1,00                                          | 1,00 | 25                            | 0,94                                   | 0,93 | 8540                | 9150 |
| 400                   | 0,91                                          | 0,91 | 35                            | 1,01                                   | 1,00 | 8150                | 8690 |
| 600                   | 0,84                                          | 0,84 | 45                            | 1,10                                   | 1,08 | 7790                | 8140 |
| 800                   | 0,79                                          | 0,79 |                               |                                        |      |                     |      |

Tabelle 2

Thermodynamische Größen von Trans-Dekalin in Abhängigkeit von Temperatur und Druck

$\alpha_1 = 0,90 \cdot 10^{-3} (^{\circ}\text{C}^{-1})$  bei  $25^{\circ}\text{C}$  und 1 atm

$\beta_1 = 0,74 \cdot 10^{-4} (\text{Atm}^{-1})$  bei  $25^{\circ}\text{C}$  und 1 atm

$v_1 = 159,6 \text{ cm}^3$  bei  $25^{\circ}\text{C}$  und 1 atm;

$T_1^* = 2033^{\circ}\text{K}$ ;  $p_1^* = 4968 \text{ atm}$ ;  $v_1^* = 130,9 \text{ cm}^3$

| p<br>(Atm) | $v_1 (\text{cm}^3)$ |       |               |       |               |       |               |       |
|------------|---------------------|-------|---------------|-------|---------------|-------|---------------|-------|
|            | Gl. (30) exp.       |       | Gl. (30) exp. |       | Gl. (30) exp. |       | Gl. (30) exp. |       |
|            | 15°C                |       | 25°C          |       | 35°C          |       | 45°C          |       |
| 1          | 158,1               | 158,2 | 159,6         | 159,6 | 161,0         | 161,0 | 162,6         | 162,4 |
| 200        | 156,2               | 156,1 | 157,5         | 157,4 | 158,8         | 158,7 | 160,2         | 160,0 |
| 400        | 154,3               | 154,4 | 155,5         | 155,6 | 156,8         | 156,8 | 158,1         | 158,1 |
| 600        | 152,8               | 152,9 | 153,8         | 154,0 | 155,0         | 155,1 | 156,2         | 156,3 |
| 800        | 151,3               | 151,6 | 152,3         | 152,6 | 153,4         | 153,6 | 154,4         | 154,7 |

| $p$<br>(Atm) | $\alpha_1 \cdot 10^3$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )<br>Gl. (32) | exp. |
|--------------|---------------------------------------------------------------|------|
|              | 25 $^{\circ}\text{C}$                                         |      |
| 1            | 0,90                                                          | 0,90 |
| 200          | 0,83                                                          | 0,84 |
| 400          | 0,77                                                          | 0,79 |
| 600          | 0,72                                                          | 0,76 |
| 800          | 0,68                                                          | 0,73 |

[10–12] entnommen. Die experimentellen Werte für  $u_1$  sind nach der Beziehung von Hildebrand [13]

$$-u_1 = (T\alpha_1/\beta_1 - p)v_1 \quad (34)$$

aus den experimentellen Werten für  $v_1$ ,  $\alpha_1$  und  $\beta_1$  bestimmt worden.

Der Vergleich zeigt, daß die thermische Zustandsgleichung Gleichung (30) für nicht zu große Temperatur- und Druckbereiche gut brauchbar ist. Die kalorische Zustandsgleichung Gleichung (29) zeigt etwas größere Abweichungen von den experimentellen Werten. Dies mag z. T. auch daran liegen, daß die Beziehung von Hildebrand Gleichung (34) nicht streng gültig ist und daher die experimentellen Werte für  $u_1$  mit einem größeren Fehler behaftet sind.

#### IV. Beispiel: Polystyrol in einem schlechten und in einem guten Lösungsmittel

Die vorliegende Theorie ist in dieser Form eine 3-Parameter Theorie. Die 3 Parameter lassen sich aus experimentellen Messungen bestimmen, z. B. mit Hilfe der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Lichtstreuung.

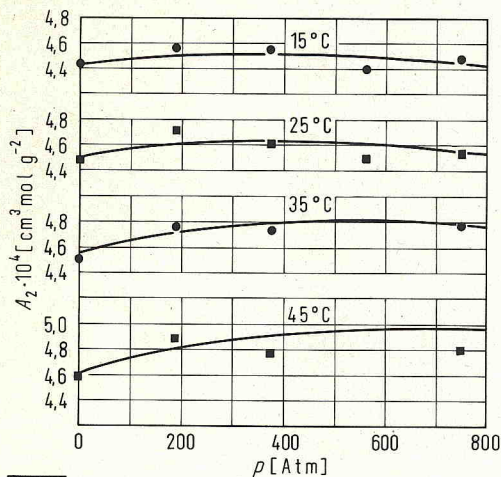
Das Theorem der übereinstimmenden Zustände sagt ganz allgemein aus, daß alle hochmolekularen Lösungen mit steigendem Druck endothermer bzw. weniger exotherm werden und die  $\theta$ -Temperatur ( $A_2 = 0$ ) mit steigendem Druck steigt. Das rührt daher, daß der 3. Term in der Klammer von Gleichung (26) mit steigendem Druck wesentlich stärker fällt, als der 2. Term steigt (siehe dazu Abb. 1 und 2). Diese allgemeine Aussage des Theorems der übereinstimmenden Zustände ist in Übereinstimmung mit allen unseren Experimenten [3, 4].

Sehr wichtig für hochpolymere Lösungen sind Volumenänderungen beim Mischen von Polymerem und Lösungsmittel. Diese Volumenänderungen werden ebenfalls richtig vom Theorem der übereinstimmenden Zustände vorhergesagt. Sie sind positiv bei endothermischen Lösungen und

negativ bei athermischen und exothermischen Lösungen [3].

Durch die experimentelle Bestimmung der 3 Parameter  $\omega$ ,  $\delta$  und  $\lambda$  gelingt es auch, die relative Größe der Energiepotentiale  $\epsilon_{ij}^*$  sowie den Struktureffekt zu bestimmen. Dabei sind wir wie folgt vorgegangen. Da die 2. Virialkoeffizienten für 0 und 1 Atm praktisch gleich sind, bestimmt man aus den für  $p = 1$  Atm gültigen Werten für  $A_2$  und  $(\partial A_2 / \partial T)_p$  die Parameter  $\omega$  und  $\lambda$ . Aus der Druckabhängigkeit von  $A_2$  bestimmt man dann den Parameter  $\delta$ .

Abb. 6 vergleicht die experimentellen mit den berechneten Werten für das System Polystyrol im guten Lösungsmittel Toluol. Der Strukturparameter  $\lambda$  gibt den weitaus größten



[E 1976.6]

Abb. 6

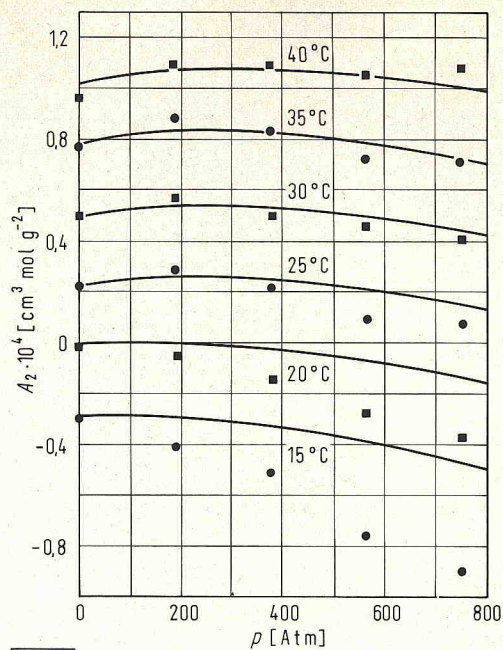
Druckabhängigkeit des 2. Virialkoeffizienten  $A_2$  bei verschiedenen Temperaturen. Polystyrol ( $M_w = 1,0 \cdot 10^5$ ) in Toluol.

— Berechnete Kurven; Theorem der übereinstimmenden Zustände  $\omega = -0,0077$ ;  $\delta = -0,0037$ ;  $\lambda = 0,1597$

■, ● Experimentelle Werte

Beitrag zu den thermodynamischen Eigenschaften des Systems, während die Energieparameter  $\omega$  und  $\delta$ , wie zu erwarten, sehr klein sind. Hier zeigt sich auch, daß eine athermische Lösung, wie z. B. Polystyrol in Toluol, nicht durch verschwindende Energieparameter charakterisiert ist, wie früher allgemein angenommen wurde [14]. Nach dem Theorem der übereinstimmenden Zustände verschwinden die Energieparameter bei einer schwach exothermen Polymerlösung und die thermodynamischen Eigenschaften des Systems werden nur vom Strukturparameter und damit von den Valenzkräften bestimmt.

Abb. 7 zeigt das System Polystyrol im schlechten Lösungsmittel Trans-Dekalin. Wir erhalten gute Übereinstimmung oberhalb der  $\theta$ -Temperatur, d. h. bei  $\theta/T < 0,97$ . Die Energieparameter  $\omega$  und  $\delta$  sind, wie zu erwarten, wesentlich größer als beim athermischen System Polystyrol in Toluol. Der Strukturparameter  $\lambda$  ist kleiner als bei Polystyrol in Toluol. Dieser Befund ist physikalisch sinnvoll, da der Trägheitsradius des Polymermoleküls im schlechten Lösungsmittel kleiner ist als im guten Lösungsmittel und ein kleinerer Trägheitsradius einer verminderten Anzahl von Freiheitsgraden bei konstantem Molekulargewicht entspricht. Hier ergibt sich vielleicht eine Möglichkeit, eine Korrelation zwischen Trägheitsradius und Strukturparameter zu finden.



[E 1976.7]

Abb. 7

Druckabhängigkeit des 2. Virialkoeffizienten  $A_2$  bei verschiedenen Temperaturen. Polystyrol ( $M_w = 1,0 \cdot 10^5$ ) in Trans-Dekalin.

— Berechnete Kurven; Theorem der übereinstimmenden Zustände  $\omega = -0,0146$ ;  $\delta = 0,1300$ ;  $\lambda = 0,1105$

■, ● Experimentelle Werte

Die vorliegenden Beispiele zeigen, daß alle Parameter der Gleichung (26) im Gegensatz zu anderen Theorien [15, 16] eine reale Bedeutung haben und physikalisch sinnvoll sind. Das Theorem der übereinstimmenden Zustände erweist sich also als eine leistungsfähige Theorie für endothermische, athermische und exothermische hochpolymere Lösungen im Temperaturbereich  $\theta/T < 0,97$ .

Zum Vergleich seien noch die Ergebnisse, die mit Hilfe der Theorie des ausgeschlossenen Volumens erhalten wurden, kurz diskutiert. Die Theorie des ausgeschlossenen Volumens läßt sich in seiner gegenwärtigen Form nur im Temperaturbereich  $1,1 > \theta/T > 0,9$  auf die Temperatur- und Druckabhängigkeit des 2. Virialkoeffizienten anwenden [2, 3]. Wie G. V. Schulz und der Autor zeigen konnten, stimmen bei erhöhten Temperaturen Theorie und Experiment nicht mehr überein. Der Trägheitsradius läßt sich zur Zeit mit der Theorie des ausgeschlossenen Volumens besser behandeln als mit dem Theorem der übereinstimmenden Zustände. Wir konnten zeigen, daß die ungestörten Dimensionen mit steigendem Druck abnehmen.

Uns scheint, als wenn sich die beiden Theorien in sinnvoller Weise ergänzen. Es ergeben sich u. U. neue Aspekte für eine verallgemeinerte Theorie der thermodynamischen Eigenschaften von hochpolymeren Lösungen, die die beiden angeführten Theorien umfassen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung. Prof. Dr. G. V. Schulz danke ich für wertvolle Diskussionen.

### Literatur

- [1] G. V. Schulz und M. Lechner, IUPAC-Symposium, Toronto 1968, A 1.2.
- [2] G. V. Schulz und M. Lechner, J. Polymer Sci. A 2, 8, 1885 (1970).
- [3] M. Lechner und G. V. Schulz, European Polymer J. 6, 945 (1970).
- [4] G. V. Schulz und M. Lechner in M. B. Huglin, „Light Scattering From Polymer Solutions“, Academic Press, London 1971.
- [5] M. Lechner und G. V. Schulz, Angew. Chem. 82, 557 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 534 (1970).
- [6] I. Prigogine, „The Molecular Theory of Solutions“, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1957.
- [7] G. V. Schulz und H. J. Cantow, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 517 (1956).
- [8] G. V. Schulz, Makromolekulare Chem. 4, 117 (1949).
- [9] J. Hijmans und Th. Holleman, Advances in Chemical Physics, Volume XVI (1969), 223.
- [10] Handbook of Chemistry and Physics, Cleveland 1964.
- [11] G. R. Andersson, Arkiv för Kemi 20, 513 (1963).
- [12] K. Kuss und M. Tasslimi, Chem. Ing. Techn. 42, 1073 (1970).
- [13] J. H. Hildebrand und R. L. Scott, „The Solubility of Non-electrolytes“, New York 1950.
- [14] G. V. Schulz, H. Baumann und R. Darskus, J. physic. Chem. 70, 3647 (1966).
- [15] R. A. Orwoll und P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. 89, 6814 (1967).
- [16] D. Patterson und G. Delmas, Trans. Faraday Soc. 65, 708 (1969).  
E 1976