

1. Thermodynamik der Polymerlösungen

1.1 Polydispersität der Polymeren

Polymere sind gewöhnlich polydispers, das heißt, sie bestehen aus einer Vielzahl chemisch ähnlicher Spezies, die sich vor allem in der Molmasse unterscheiden. Wegen der Vielzahl dieser Spezies führt die experimentelle Polymercharakterisierung nicht zu Konzentrationsangaben der einzelnen Polymerspezies sondern auf kontinuierliche Verteilungsfunktionen. Da die traditionelle Thermodynamik auf diskreten Konzentrationsangaben (Molenbrüche, Massenbrüche usw.) beruht, kommt es zu Schwierigkeiten.

Zur Überwindung dieser Schwierigkeiten führten Kehlen und Rätzsch (1980) die kontinuierliche Thermodynamik ein, die unmittelbar auf kontinuierlichen Verteilungsfunktionen aufgebaut ist. In den zurückliegenden Jahren wurde die kontinuierliche Thermodynamik mit großem Erfolg von zahlreichen Autoren auf Phasengleichgewichte komplexer Vielstoffgemische angewendet. Sie führt zu erheblichen mathematischen Vereinfachungen (teilweise sogar zu analytischen Lösungen) und zu einer erhöhten Genauigkeit bei gleichem numerischen Aufwand. Einen guten Überblick über Phasengleichgewichtsrechnungen mit der kontinuierlichen Thermodynamik findet man bei Cotterman und Prausnitz (1991).

Im Mittelpunkt der kontinuierlichen Thermodynamik von Polymerlösungen steht die segmentmolare Verteilungsfunktion $W(r)$ des Polymers. Dabei ist r die Segmentzahl (Polymer- und Lösungsmittelmoleküle werden gedanklich in Segmente gleicher Größe geteilt). $W(r) dr$ entspricht dem Segmentmolenbruch aller Polymerspezies mit r -Werten zwischen r und $r + dr$. Der Segmentmolenbruch r_i einer Komponente i ist allgemein durch

$$\psi_i = \frac{r_i n_i}{\sum_j r_j n_j} \quad (1.1)$$

definiert, wobei n_i die Stoffmenge und r_i die Segmentzahl der Komponente i sind. Nimmt man die Segmentzahl als massenproportional an, gleicht der Segmentmolenbruch dem Massenbruch. Als Normierungsbedingung gilt für die Verteilungsfunktion $W(r)$

$$\int W(r) dr = 1 \quad (1.2)$$

wobei es sich hier (und bei allen folgenden Integralen) um ein bestimmtes Integral handelt, in dem als Grenzen die r -Werte einzusetzen sind, zwischen denen $W(r)$ definiert ist (gewöhnlich 0 und ∞).

1.2 Entmischungsverhalten von echt binären und quasi-binären Systemen

Während die Lösung eines monodispersen Polymers in einem Lösungsmittel A ein echt binäres System ist, handelt es sich bei einer entsprechender Lösung eines polydispersen Polymers B um ein quasibinäres System. Hier soll zunächst der Fall dargestellt werden, daß das Polymer monodispers ist.

Ein solches System bleibt stabil, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

- Thermische Stabilität:

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial T^2} \right)_{p,\psi} < 0 \quad (1.3)$$

- Mechanische Stabilität:

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial p^2} \right)_{T,\psi} < 0 \quad (1.4)$$

- Stabilität in bezug auf die Diffusion:

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial \psi^2} \right)_{T,p} > 0 \quad \text{oder} \quad \left(\frac{\partial^2 \Delta_M \bar{G}}{\partial \psi^2} \right)_{T,p} > 0 \quad (1.5)$$

Dabei ist \bar{G} die segmentmolare freie Enthalpie der Polymerlösung, die man aus der entsprechenden molaren Größe durch Division durch die zahlenmittlere Segmentzahl Systems erhält. $\Delta_M \bar{G}$ ist der nach Abzug der Beiträge der reinen Komponenten verbleibende Teil von \bar{G} . ψ ist der Segmentmolenbruch des Polymers.

Die Nichterfüllung der obengenannten Ungleichungen zeigt die Instabilität des homogenen Zustandes und damit den Phasenzерfall an. Im Zusammenhang mit der Berechnung des Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichts ist vor allem die Stabilitätsbedingung

bezüglich der Diffusion wichtig. Die Instabilitätsgrenze (Spinodale) wird durch Gl. (1.6) festgelegt und stellt die Wendepunkte (S) der Funktion $\Delta_M \bar{G} = f(\psi)$ dar, siehe dazu Abb. 1.1. Der instabile Bereich (III) wird durch diese Wendepunkte eingeschlossen.

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta_M \bar{G}}{\partial \psi^2} \right)_{T,p} = 0 \quad (1.6)$$

Die beiden koexistierenden Phasen sind durch die Berührungspunkte der Doppeltangen-

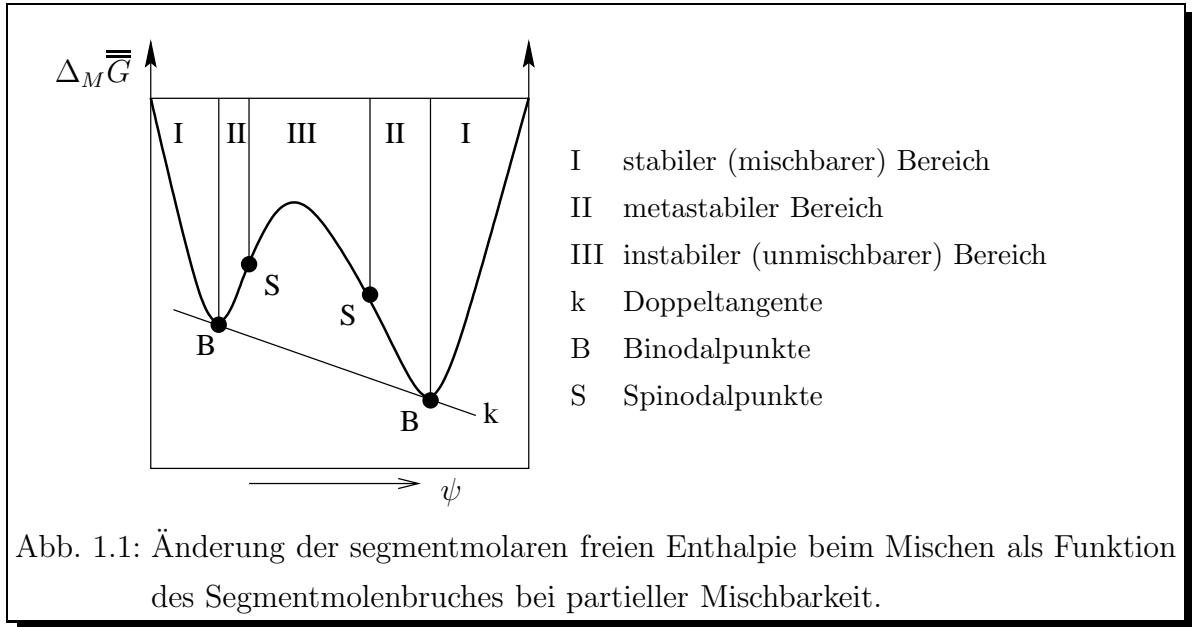
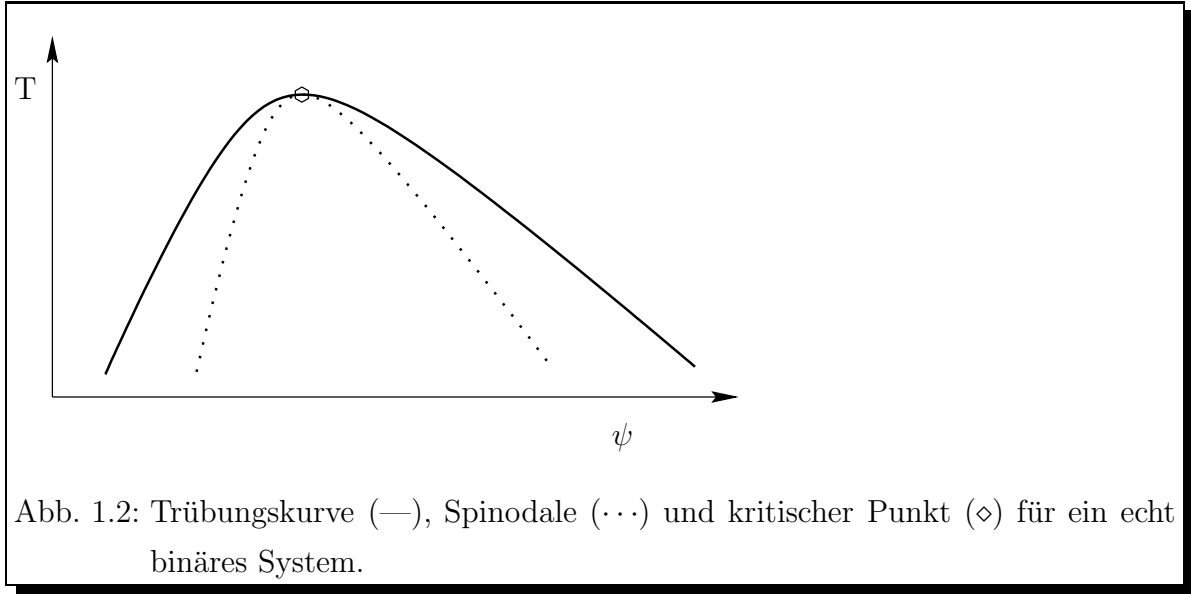


Abb. 1.1: Änderung der segmentmolaren freien Enthalpie beim Mischen als Funktion des Segmentmolenbruches bei partieller Mischbarkeit.

te (k) mit der Funktion $\Delta_M \bar{G} = f(\psi)$ gegeben. Diese Punkte (B) heißen Noden, wobei die Verbindungsgerade zwischen beiden Punkten Konnode genannt wird. Bei konstantem Druck bildet sich für verschiedene Temperaturen ein Ensemble von solchen Punkten — die sogenannte Binodalkurve. Analog entsteht die Spinodalkurve aus der Gesamtheit von Wendepunkten (S). Die beiden Kurven sind in Abb. 1.2 dargestellt. Innerhalb der Spinodalkurve kommt es zur spontanen Entmischung. Die Zusammensetzung beider gebildeten Phasen ist für die gegebene Temperatur auf der Binodalkurve abzulesen. In Abb. 1.2 ist noch der kritische Punkt (\diamond) eingezeichnet. In diesem Punkt werden die beiden koexistierenden Phasen identisch. Am kritischen Punkt muß neben der Spinodalbedingung eine zusätzliche Bedingung erfüllt sein:

$$\left(\frac{\partial^3 \Delta_M \bar{G}}{\partial \psi^3} \right)_{T,p} = 0 \quad (1.7)$$

Genauere Aussagen über die Art des kritischen Punktes geben die höheren Ableitungen der segmentmolaren freien Mischungsenthalpie an. Sie bestimmen, ob dieser Punkt ein



stabiler, instabiler, oder mehrfacher kritischer Punkt ist (Browarzik et al., 1990).

Für einen einfachen stabilen kritischen Punkt gilt:

$$\left(\frac{\partial^4 \Delta_M \overline{G}}{\partial \psi^4} \right)_{T,p} > 0 \quad (1.8)$$

In der Nähe des stabilen kritischen Punktes existiert ein stabiles oder metastabiles Phasengleichgewicht. Der instabile kritische Punkt ist dagegen gekennzeichnet durch:

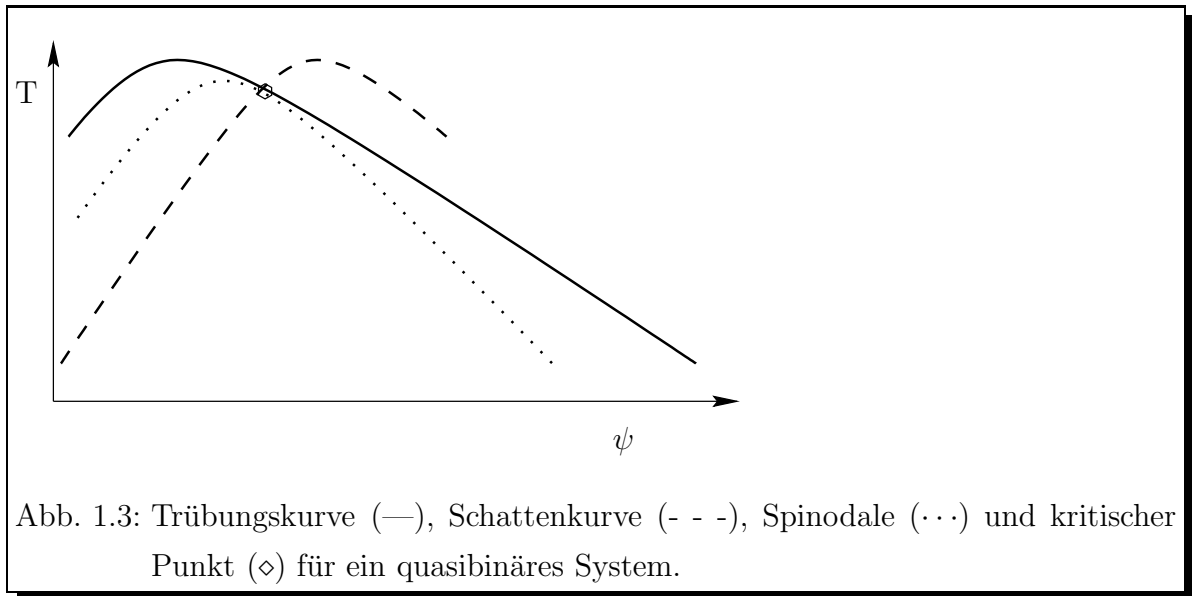
$$\left(\frac{\partial^4 \Delta_M \overline{G}}{\partial \psi^4} \right)_{T,p} < 0 \quad (1.9)$$

Ein solcher kritischer Punkt liegt auf einem instabilen Teil der Phasengleichgewichtskurve.

Wenn die vierte Ableitung gleich 0 und die fünfte Ableitung ungleich 0 ist, handelt es sich um einen heterogenen doppelten kritischen Punkt (Verschmelzung eines stabilen und eines instabilen kritischen Punktes). Allgemein gilt für einen kritischen Punkt k -ter Ordnung:

$$\left(\frac{\partial^{(n+2)} \Delta_M \overline{G}}{\partial \psi^{(n+2)}} \right)_{T,p} = 0 \quad ; \quad ; \quad \left(\frac{\partial^{(k+3)} \Delta_M \overline{G}}{\partial \psi^{(k+3)}} \right)_{T,p} \neq 0 \quad ; \quad n = 0, 1, 2, \dots, k \quad (1.10)$$

Im monodispersen Fall liegt der kritische Punkt stets im Maximum oder im Minimum von Binodale und Spinodale. Im Fall des Maximums spricht man von einer oberen kritischen Mischungstemperatur oder UCST-Verhalten (**U**pper **C**ritical **S**olution **T**emperature), andernfalls von einer unteren kritischen Mischungstemperatur oder von LCST-Verhalten (**L**ower **C**ritical **S**olution **T**emperature).



Die Polydispersität des Polymers führt zu einem völlig veränderten Phasendiagramm, weil das Polymer selbst schon eine Mischung vieler einander ähnlicher, sich praktisch nur in der Molmasse unterscheidender Spezies ist (quasibinäres System). So spaltet sich die Binodale des echt binären Systems in eine Trübungskurve, eine Schattenkurve und unendlich viele Koexistenzkurven auf. In Abb. 1.3 sind die Trübungs- und Schattenkurve, die dem Fall einer gerade entstehender Phase entsprechen, sowie die Spinodale und der kritische Punkt für ein quasibinäres System dargestellt. Kommt es z.B. durch Temperatursenkung zur Trübung der Polymerlösung, so kann die Polymerkonzentration der entstehenden Phase auf der Schattenkurve abgelesen werden. Aufgrund der Polydispersität hat das Polymer in der entstehenden Phase eine andere Molmassenverteilung als in der Feed-Phase. Der kritische Punkt liegt jetzt nicht mehr im Extremwert sondern im Schnittpunkt von Trübungs- und Schattenkurve. Die Trübungskurve und die Spinodale fallen im kritischen Punkt zusammen und haben dort den gleichen Anstieg.

Eine genaue Behandlung des Einflusses der Polydispersität ist mit der kontinuierlichen Thermodynamik möglich (Rätzsch et al., 1983; Rätzsch und Kehlen, 1989). Die Berechnung von Spinodale, kritischen Punkt und mehrfach kritischen Punkten kann mit der Stabilitätstheorie der kontinuierlichen Thermodynamik von Browarzik et al. (1990) erfolgen. Im folgenden Abschnitt werden diese Probleme, so weit sie für die vorliegende Arbeit notwendig sind, im Detail behandelt.

1.3 Berechnung der Trübungskurve mit der kontinuierlichen Thermodynamik

Ausgehend von den chemischen Potentialen μ_A und $\mu_B(r)$ bzw. von den segmentmolaren chemischen Potentialen $\bar{\mu}_A$ und $\bar{\mu}_B(r)$ für das Lösungsmittel A und die durch die Segmentzahl r identifizierte Spezies des Polymers B (Rätzsch und Kehlen, 1989):

$$\bar{\mu}_A \equiv \frac{\mu_A}{r_A} = \bar{\mu}_A^*(T, p) + RT \left[\frac{1}{r_A} \ln \psi_A + \frac{1}{r_A} - \frac{1}{\bar{r}} \right] + RT \ln \bar{\gamma}_A \quad (1.11)$$

$$\bar{\mu}_B(r) \equiv \frac{\mu_B(r)}{r} = \bar{\mu}_B^*(r, T, p) + RT \left[\frac{1}{r} \ln (\psi W(r)) + \frac{1}{r} - \frac{1}{\bar{r}} \right] + RT \ln \bar{\gamma}_B(r) \quad (1.12)$$

(T – Temperatur, p – Druck, R – universelle Gaskonstante) bekommt man als Gleichgewichtsbedingungen:

$$1 - \psi^{\text{II}} = (1 - \psi^{\text{I}}) e^{r_A \rho_A} \quad (1.13)$$

$$\psi^{\text{II}} W^{\text{II}}(r) = \psi^{\text{I}} W^{\text{I}}(r) e^{r \rho_B(r)} \quad (1.14)$$

Hier bezeichnen ^I und ^{II} die im Gleichgewicht stehenden Phasen und ψ ist der Segmentmolenbruch des Polymers insgesamt. Die Größen ρ_A und $\rho_B(r)$ sind gegeben durch

$$\rho_A = \frac{1}{\bar{r}^{\text{II}}} - \frac{1}{\bar{r}^{\text{I}}} - \ln \bar{\gamma}_A^{\text{II}} + \ln \bar{\gamma}_A^{\text{I}} \quad (1.15)$$

$$\rho_B(r) = \frac{1}{\bar{r}^{\text{II}}} - \frac{1}{\bar{r}^{\text{I}}} - \ln \bar{\gamma}_B^{\text{II}}(r) + \ln \bar{\gamma}_B^{\text{I}}(r) \quad (1.16)$$

wobei \bar{r} die zahlenmittlere Segmentzahl der Polymerlösung ist und für diese gilt

$$\frac{1}{\bar{r}} = \frac{1 - \psi}{r_A} + \frac{\psi}{\bar{r}_B} \quad ; \quad \frac{1}{\bar{r}_B} = \int \frac{W(r)}{r} dr \quad (1.17)$$

Hier ist \bar{r}_B die zahlenmittlere Segmentzahl des Polymers. Die Größen $\bar{\gamma}_A$ und $\bar{\gamma}_B(r)$ sind die segmentmolare Aktivitätskoeffizienten für das Lösungsmittel A und die Polymer-spezies B mit der Segmentzahl r . Sie beschreiben die Abweichungen von einer durch die Flory-Huggins-Gleichung beschriebenen ideal-athermischen Polymerlösung. Die r -Abhängigkeit in $\bar{\gamma}_B$ und ρ_B kann man außer bei Oligomeren praktisch vernachlässigen. Mit den Gln. (1.15) und (1.17) folgt aus Gl. (1.13)

$$0 = \frac{1}{r_A} \ln \left(\frac{1 - \psi^{\text{II}}}{1 - \psi^{\text{I}}} \right) + \frac{1}{r_A} (\psi^{\text{II}} - \psi^{\text{I}}) + \frac{\psi^{\text{I}}}{\bar{r}_B^{\text{I}}} - \psi^{\text{I}} \int W^{\text{I}}(r) \frac{1}{r} e^{r \rho_B} dr + \ln \bar{\gamma}_A^{\text{II}} - \ln \bar{\gamma}_A^{\text{I}} \quad (1.18)$$

1. Thermodynamik der Polymerlösungen

und mit Gl. (1.2) folgt durch Integration von Gl. (1.14)

$$0 = \psi^I \int W^I(r) e^{r\rho_B} dr - \psi^{II} \quad (1.19)$$

wobei sich ρ_B mit den Gln. (1.13), (1.15) und (1.16) durch

$$\rho_B = \frac{1}{r_A} \ln \left(\frac{1 - \psi^{II}}{1 - \psi^I} \right) - (\ln \bar{\gamma}_B - \ln \bar{\gamma}_A)^{II} + (\ln \bar{\gamma}_B - \ln \bar{\gamma}_A)^I \quad (1.20)$$

ausdrücken läßt.

Mit den Gln. (1.18) und (1.19) können zu einer gegebenen Phase I die Unbekannten T und ψ^{II} bestimmt werden, wobei T die Gleichgewichtstemperatur (Trübungstemperatur) der Polymerlösung und ψ^{II} der Segmentmolenbruch des Polymers in der Phase II sind. Die Verteilungsfunktion $W^{II}(r)$ folgt dann aus Gl. (1.14).

Die Zusammensetzung vieler polydispersen Polymere läßt sich näherungsweise durch eine Schulz-Flory-Verteilung beschreiben. Diese ist gegeben durch

$$W(r) = \frac{k^k}{\bar{r}_B \Gamma(k)} \left(\frac{r}{\bar{r}_B} \right)^k e^{-k \frac{r}{\bar{r}_B}} \quad (1.21)$$

Die Parameter der Verteilungsfunktion sind die zahlenmittlere Segmentzahl \bar{r}_B und die Größe k . \bar{r}_B hängt eng mit der zahlenmittleren Molmasse \bar{M}_n des Polymers zusammen. k ist ein Maß für Asymmetrie der Verteilung, wobei gilt $k = (\bar{M}_w/\bar{M}_n - 1)^{-1}$. \bar{M}_w ist hierbei die massenmittlere Molmasse des Polymers. Mit der Uneinheitlichkeit U des Polymers hängt k über $k = 1/U$ zusammen. Γ ist die Gamma-Funktion.

Nimmt man für die Phase I eine Schulz-Flory-Verteilung an, ergibt sich auch für die Phase II eine Schulz-Flory-Verteilung mit dem gleichen k -Wert. Die Integrale in den Gln. (1.18) und (1.19) haben analytische Lösungen, so daß folgt:

$$0 = \frac{k}{\bar{r}_B^I} \left[1 - \left(\frac{\psi^I}{\psi^{II}} \right)^{\frac{1}{k+1}} \right] - \frac{1}{r_A} \ln \left(\frac{1 - \psi^{II}}{1 - \psi^I} \right) + (\ln \bar{\gamma}_B - \ln \bar{\gamma}_A)^{II} - (\ln \bar{\gamma}_B - \ln \bar{\gamma}_A)^I \quad (1.22)$$

$$0 = \frac{1}{r_A} \ln \left(\frac{1 - \psi^{II}}{1 - \psi^I} \right) + \frac{1}{r_A} (\psi^{II} - \psi^I) + \frac{\psi^I}{\bar{r}_B^I} \left[1 - \left(\frac{\psi^{II}}{\psi^I} \right)^{\frac{k}{k+1}} \right] + \ln \bar{\gamma}_A^{II} - \ln \bar{\gamma}_A^I \quad (1.23)$$

Die Gleichungen (1.22) und (1.23) sind jetzt die entscheidenden Gleichungen, mit denen die eigentlich interessierenden skalaren Größen, nämlich der Segmentmolenbruch ψ^{II} und die Gleichgewichtstemperatur T ausgerechnet werden können.

1.4 Berechnung der Spinodale und des kritischen Punktes mit der kontinuierlichen Thermodynamik

Bei der Berechnung des Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichts ist oft die Kenntnis der Spinodale und des kritischen Punktes von großem Nutzen. Das liegt daran, daß das nichtlineare Gleichungssystem (1.22) und (1.23) sehr empfindlich auf die Wahl von Startwerten für T und ψ^H reagiert. Darüber hinaus gibt es in der Nähe des kritischen Punktes numerische Probleme. Hingegen sind Spinodale und kritischer Punkt numerisch sicher bestimmbar. Die Kenntnis der kritischen Konzentration ermöglicht die Wahl sinnvoller Startwerte für ψ^H . Die Spinodaletemperatur liegt oft dicht bei der Trübungstemperatur und stellt somit einen guten Startwert für T bei der Lösung der Gln. (1.22) und (1.23) dar. Aus diesen Gründen spielen Spinodale und kritischer Punkt in dieser Arbeit eine wichtige Rolle und sollen zumindestens hinsichtlich der benötigten Endgleichungen im folgenden Erwähnung finden.

Die Stabilitätstheorie der kontinuierlichen Thermodynamik (Kehlen et al., 1987; Browarzik et al., 1990) liefert als Spinodalgleichung:

$$\frac{1}{r_A(1-\psi)} + \frac{1}{\bar{r}_B^{(1)}\psi} + \left(\frac{\partial^2(\bar{G}^E/RT)}{\partial\psi^2} \right) = 0 \quad (1.24)$$

Für die kritische Bedingung (Browarzik et al., 1990) gilt entsprechend:

$$\frac{1}{r_A(1-\psi_B)^2} - \frac{\bar{r}_B^{(2)}}{(\bar{r}_B^{(1)})^3\psi^2} + \left(\frac{\partial^3(\bar{G}^E/RT)}{\partial\psi^3} \right) = 0 \quad (1.25)$$

wobei $\bar{r}_B^{(1)}$ und $\bar{r}_B^{(2)}$ durch

$$\bar{r}_B^{(1)} = \int W(r)r dr \quad ; \quad \bar{r}_B^{(2)} = \int W(r)r^2 dr \quad (1.26)$$

gegeben sind. Legt man eine Schulz-Flory-Verteilung zugrunde und drückt man die segmentmolare freie Exzeßenthalpie \bar{G}^E durch die segmentmolaren Aktivitätskoeffizienten aus, nimmt die Spinodalgleichung die Form

$$\frac{1}{r_A(1-\psi)} + \frac{1}{\bar{r}_B\psi} \cdot \frac{k}{k+1} + \left(\frac{\partial \ln \bar{\gamma}_B}{\partial\psi} \right) - \left(\frac{\partial \ln \bar{\gamma}_A}{\partial\psi} \right) = 0 \quad (1.27)$$

an. Am kritischen Punkt gilt zusätzlich

$$\frac{1}{r_A(1-\psi)^2} - \frac{1}{\bar{r}_B\psi^2} \cdot \frac{k(k+2)}{(k+1)^2} + \left(\frac{\partial^2 \ln \bar{\gamma}_B}{\partial\psi^2} \right) - \left(\frac{\partial^2 \ln \bar{\gamma}_A}{\partial\psi^2} \right) = 0 \quad (1.28)$$