

Ternäre polymerhaltige Lösungen – Phasenverhalten und Grenzflächenspannung

Dissertation

Zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

Matthias Wünsch
geb. in Mainz

Mainz 2001

Tag der mündlichen Prüfung:

18.04.2001

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden experimentelle und theoretische Untersuchungen zum Phasen- und Grenzflächenverhalten von ternären Systemen des Typs Lösungsmittel/Fällungsmittel/Polymer durchgeführt. Diese Art der Mischungen ist vor allem für die Planung und Durchführung der Membranherstellung von Bedeutung, bei der die genaue Kenntnis des Phasendiagramms und der Grenzflächenspannung unabdingbar ist. Als Polymere dienten Polystyrol (PS 133n) sowie Polydimethylsiloxan (PDMS 50n). Im Fall des Polystyrols kam Butanon-2 (MEK) als Lösungsmittel zum Einsatz, wobei drei niedermolekulare lineare Alkohole (C_1 -OH, C_3 -OH, C_5 -OH) als Fällungsmittel verwendet wurden. Für PDMS eignen sich Toluol als Lösungsmittel und Ethanol als Fällungsmittel. Aufgrund der niedrigen Viskosität des Polymers ist ein weitaus größerer Konzentrationsbereich experimentell zugänglich als im Fall von Polystyrol.

Die Bestimmung des Phasenverhaltens erfolgte durch Trübungstitrations, Quellungsexperimente und Koexistenzuntersuchungen. Dabei konnte durch den Aufbau einer Messanlage und der Entwicklung einer geeigneten Auswertung die Methode der Trübungstitation deutlich verbessert werden. Für die Modellierungen von Phasendiagrammen wurde die Gibbs'sche Mischungsenergie direkt minimiert und für die Berechnung der Aktivitäten der flüchtigen Bestandteile die Helmholtz-Energie verwandt. Beide Verfahren vermeiden mathematisch aufwendige Differenzierungen der Gleichungen nach der sonst üblichen Gleichgewichtsbedingung (Gleichheit der chemischen Potentiale).

Die zur Modellierung der Phasendiagramme benötigten konzentrationsabhängigen Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter g konnten mit Lichtstreuungsmessungen und mit Hilfe der Headspace-Gaschromatographie (HS-GC) ermittelt werden. Damit ist es möglich, über einen weiten Konzentrationsbereich Informationen über die thermodynamischen Eigenschaften einer Mischung zu erhalten. Durch die gaschromatographische Trennung der flüchtigen Komponenten sind deren Aktivitäten zugänglich. Im Fall der niedermolekularen binären Mischungen Lösungsmittel/Fällungsmittel (nur HS-GC-Messungen) lassen sich die Wechselwirkungsparameter mit Polynomen sehr gut und nach der Non-Random-Two-Liquid-Theorie (NRTL) gut beschreiben. Der NRTL-Ansatz berücksichtigt nicht-statistische Molekülverteilungen in der Lösung und eignet sich daher besonders für die hier untersuchten Lösungen (polare Lösungsmittel, Wasserstoffbrückenbindungen). Bei den polymerhaltigen Systemen versagen die auf theoretischen Überlegungen basierenden Ansätze, während Polynome die experimentellen Befunde gut wiedergeben. Vermutlich sind hier Konformationsänderungen in der Polymerkette im mäßigkonzentrierten Bereich für das Versagen der Theorie verantwortlich. Die Ergebnisse aus der Inversen Gaschromatographie (IGC, verschwindende Lösungsmittelkonzentration) passen gut in die Extrapolationen für PDMS als Polymer, für PS liegen die Werte jedoch deutlich über den extrapolierten.

Mit Hilfe der für die Subsysteme Lösungsmittel/Polymer und Lösungsmittel/Fällungsmittel gemessenen thermodynamischen Daten lassen sich die Phasendiagramme der ternären Mischungen gut modellieren, wobei der Wechselwirkungsparameter für Fällungsmittel/Polymer angepasst wurde. Die berechneten Konoden des binären Subsystems sind in Einklang mit den Ergebnissen aus den Quellungsexperimenten. Die aus Quellungspunkten ermittelten konzentrationsunabhängigen Wechselwirkungsparameter konnten dagegen nicht zur Berechnung der Phasendiagramme der ternären Systeme herangezogen werden.

Die oben beschriebenen Ergebnisse basieren auf Untersuchungen zum Flüssig-Dampf-Gleichgewicht (VLE) der binären Subsysteme sowie der Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte (LLE) in ternären Mischungen. Die HS-GC Methode bietet durch die chromatographische Trennung der Substanzen die Möglichkeit, auch mehrere flüchtige Substanzen – hier das Lösungsmittel und das Fällungsmittel – zu untersuchen (VLE-Daten ternärer Systeme). Zur Beschreibung der Dampfdrücke sind konzentrationsabhängige **ternäre** Wechselwirkungsparameter g_{ijk} erforderlich. Sowohl die in der Literatur vorgeschlagenen Abhängigkeiten als auch die in dieser Arbeit erstellte, führen jedoch in einigen Fällen zu systematischen Abweichungen. Modellierungen der entsprechenden Phasendiagramme mit den so ermittelten g_{ijk} -Werte weisen gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Ergebnissen im Bereich hoher Polymergehalte auf. Lichtstreuungsmessungen an ternären Lösungen im Konzentrationsbereich der Paarwechselwirkungen bestätigen diese Resultate und zeigen ebenfalls starke Konzentrationsabhängigkeiten von g_{ijk} .

Mit Hilfe der durch die VLE- und LLE-Untersuchungen gewonnenen binären Wechselwirkungsparameter, konnte die sog. Hump-Energie berechnet werden. Diese Größe, die ein Maß für die Entmischungstendenz darstellt, eignet sich gut zur Beschreibung von Grenzflächenphänomenen mittels Skalengesetzen. Die für binäre Systeme vorausgesagten kritischen Exponenten konnten aber im Fall der ternären Systeme nur für die Korrelation zwischen der Hump-Energie und der Konodenlänge bestätigt werden. Für die anderen Zusammenhänge findet man system- und temperaturabhängige Parameter.

Ein neues Skalengesetz (Grenzflächenspannung als Funktion einer normierten Eindringtiefe in das Zweiphasengebiet) lässt erstmals nicht nur eine Beschreibung in der Nähe des kritischen Punktes zu. Auch für Gesamtzusammensetzungen, die weit in der Mischungslücke liegen, ist die Gesetzmäßigkeit erfüllt. Die Parameter des Skalengesetzes können bei Kenntnis der Lage des kritischen Punktes, der Konode des binären Subsystems zwischen Fällungsmittel und dem Polymer sowie mindestens zweier Konoden und der entsprechenden Grenzflächenspannung bestimmt werden. Damit wird die Vorhersage des Grenzflächenverhaltens über einen weiten Bereich im Zweiphasengebiet, ausgehend vom kritischen Punkt, ermöglicht. Zudem kann einer der zwei Parameter der Gleichung durch eine gemessene Grenzflächenspannung (zwischen Fällungsmittel/Polymer) ersetzt werden.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	V
1 Einleitung	3
2 Theoretische Grundlagen.....	5
2.1 <i>Thermodynamik von niedermolekularen Mischungen und Polymerlösungen</i>	<i>5</i>
2.1.1 Niedermolekulare Mischungen.....	5
2.1.2 Polymerhaltige Mischungen	7
2.1.3 Phasendiagramme.....	9
2.1.4 Modellierung von Phasendiagrammen	12
2.2 <i>Bestimmung des thermodynamischen Verhaltens realer Mischungen</i>	<i>15</i>
2.2.1 Headspace-Gaschromatographie.....	16
2.2.2 Statische Lichtstreuung	18
2.2.3 Konsistenzüberprüfung für niedermolekulare Mischungen	23
2.2.4 Bestimmung des Wechselwirkungsparameters für niedermolekulare Mischungen	26
2.2.5 Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters	28
2.3 <i>Grenzflächenverhalten von polymerhaltigen Mischungen.....</i>	<i>35</i>
3 Experimentelles.....	41
3.1 <i>Substanzen.....</i>	<i>41</i>
3.2 <i>Gelpermeationschromatographie.....</i>	<i>42</i>
3.3 <i>Dichtemessung.....</i>	<i>43</i>
3.4 <i>Bestimmung von Phasendiagrammen</i>	<i>44</i>
3.4.1 Trübungstitration.....	44
3.4.2 Quellungsexperimente	49
3.4.3 Untersuchung der koexistenten Phasen	49
3.4.4 Bestimmung kritischer Punkte.....	50
3.5 <i>Ermittlung von Wechselwirkungsparametern</i>	<i>50</i>
3.5.1 Headspace-Gaschromatographie.....	51
3.5.2 Statische Lichtstreuung.....	53
3.6 <i>Messung der Grenzflächenspannung.....</i>	<i>54</i>
4 Ergebnisse und Diskussion	59
4.1 <i>Bestimmung des Phasenverhaltens ternärer Systeme aus Lösungsmittel/Fällungsmittel/Polymer... 59</i>	<i>59</i>
4.1.1 Qualitative und quantitative Auswertung der Trübungstitrationen.....	59
4.1.2 MEK/n-Alkohol/PS 133n.....	61
4.1.3 Vergleich der ternären Mischungen	65

4.2	<i>Ermittlung der Wechselwirkungsparameter der binären Mischungen</i>	65
4.2.1	Binäre niedermolekulare Mischungen.....	66
4.2.2	Binäre Mischungen aus Lösungsmittel/Polymer	91
4.3	<i>Modellierung von Phasendiagrammen mit binären Wechselwirkungsparametern</i>	109
4.3.1	MEK/n-Alkohol/PS 133n.....	111
4.3.2	TL/EtOH/PDMS 50n.....	116
4.3.3	Schlussfolgerungen.....	118
4.4	<i>Dampfdruckmessungen an ternären Mischungen von LM/FM/Polymer</i>	119
4.4.1	MEK/n-Alkohol/PS 133n.....	120
4.4.2	TL/EtOH/PDMS 50n.....	126
4.4.3	Vergleich zwischen experimentellen Befunden und Theorie	129
4.5	<i>Untersuchungen zum Einfluss ternärer Wechselwirkungsparameter</i>	135
4.6	<i>Korrelation zwischen Wechselwirkungsparametern und Messgrößen</i>	142
4.7	<i>Modellierung von Phasendiagrammen ternärer Mischungen aufgrund binärer und ternärer Wechselwirkungsparameter</i>	147
4.8	<i>Diskussion der Modelle zur Berechnung von Phasendiagrammen und Aktivitäten</i>	149
4.9	<i>Grenzflächenspannung</i>	151
4.9.1	Skalengesetze.....	152
4.9.2	Vergleich der Scaling-Parameter.....	170
5	Ausblick	175
6	Literaturverzeichnis	177
7	Anhang	185
7.1	<i>Symbol- und Abkürzungsverzeichnis</i>	185
7.2	<i>Kenndaten der Messgeräte</i>	187
7.3	<i>Fehlerbetrachtung</i>	190
7.3.1	Trübungstitation.....	190
7.3.2	Statische Lichtstreuung.....	191
7.3.3	Dampfdruckmessungen mit der HS-GC	191
7.3.4	Grenzflächenspannung.....	192
7.4	<i>Experimentelle Daten</i>	192

1 Einleitung

Für die Herstellung und Verarbeitung von Polymeren sind ternäre Mischungen von großer Bedeutung. Die Kenntnis über deren Phasenzustand ist für die Prozessführung wichtig, da dieser die Materialeigenschaften des späteren Produktes entscheidend beeinflusst. Oftmals reicht die qualitative Information aus (Produktionsverfahren im homogenen Gebiet), aber am Beispiel der Membranherstellung wird deutlich, dass der Weg in das Zweiphasengebiet Eigenschaften wie Porengröße, -verteilung und -form bestimmt. In diesem Zusammenhang sind quantitative Kenntnisse über das metastabile bzw. instabile Gebiet wichtig. Zusätzlich zu einer experimentellen Datenbasis ist deshalb auch das theoretische Verständnis der thermodynamischen Eigenschaften eines solchen Systems erforderlich.

Die Ausdehnung des homogenen Zusammensetzungsbereichs wird üblicherweise visuell durch Trübungsmessungen bestimmt. Es gibt jedoch Fälle, bei denen dieses Vorgehen zu ungenau ist. Aus diesem Grund sollte eine automatische Titrationsanlage aufgebaut und eine geeignete Auswertemethode entwickelt werden.

Ein Ziel dieser Arbeit bestand in der Modellierung von Phasendiagrammen ternärer Systeme. Einen relativ einfachen Zugang ermöglicht die Flory-Huggins-Theorie, die durch Kombination mit der Direktminimierung der Gibbs'schen Mischungsenergie die Berechnung des Phasenverhaltens zulässt. Die dazu benötigten Wechselwirkungsparameter der binären Subsysteme sollten durch Headspace-Gaschromatographie- (HS-GC) und Lichtstremessungen bestimmt werden. Eine wichtige Fragestellung in diesem Zusammenhang war die Wahl einer geeigneten Theorie zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters. Neben den etablierten Ansätzen nach Kamide und Koningsveld-Kleintjens stellen die Lattice-Cluster-Theorie (LCT) und Non-Random-Two-Liquid-Theorie (NRTL) gute Alternativen dar, da sie auch die speziellen Eigenschaften der zu untersuchenden Systeme berücksichtigen.

Aufgrund von Literaturberichten war aber zu vermuten, dass durch die alleinige Berücksichtigung der **binären** Wechselwirkungsparameter die experimentellen Ergebnisse der ternären Systeme nicht zufriedenstellend wiedergegeben werden können. Weiterführende Informationen zum thermodynamischen Verhalten sollte daher die HS-GC-Methode liefern, da mit ihrer Hilfe die Aktivitäten der einzelnen Komponenten in einem Mischlösungsmittel zugänglich sind. Vergleiche zwischen gemessenen und berechneten Dampfdrücken lassen die Bestimmung von ternären Wechselwirkungsparameter g_{ijk} zu. Zusätzliche Lichtstremessungen geben ferner Aufschluss über das Solvationsverhalten (z.B. nicht-statistische Verteilung innerhalb der Lösung) und ebenfalls über g_{ijk} . Aufgrund der jeweiligen Messbereiche ergänzen sich die beiden Methoden.

In einem zweiten Teil der Arbeit sollten Untersuchungen zum Grenzflächenverhalten im Vordergrund stehen. Die Grenzflächenspannung kann die Produkteigenschaften wesentlich

beeinflussen. Es ist also wünschenswert, für gegebene Zusammensetzungen und Temperaturen die Grenzflächenspannung vorauszusagen. Dazu bieten sich Skalengesetze an, mit denen man die Messergebnisse korrelieren kann. Bisher sind diese Gesetzmäßigkeiten vor allem für binäre Mischungen eingehend untersucht worden. Für ternäre Systeme fehlen dagegen solche systematische Überprüfungen. Es stellte sich dabei die Frage, inwieweit die theoretisch abgeleiteten kritischen Exponenten hier gelten, oder ob andere Beziehungen aufgestellt werden müssen. In diesem Zusammenhang sollte die sog. Hump-Energie, die die Fläche zwischen der Gibbs'schen Mischungsenergie einer hypothetisch homogenen Mischung und der Doppeltangenten zwischen den Zusammensetzungen der koexistenten Phasen quantifiziert, bestimmt werden, die als thermodynamische Größe über die Parameter aus der Phasendiagrammmodellierung zugänglich ist.

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel gliedert sich in drei Abschnitte. Darin werden die thermodynamischen Grundlagen von niedermolekularen (vgl. Lehrbücher der Physikalischen Chemie) und polymerhaltigen Lösungen, die experimentelle Bestimmung des thermodynamischen Verhaltens sowie das Grenzflächenverhalten von ternären Polymerlösungen (mit Mischungslücke) beschrieben.

2.1 Thermodynamik von niedermolekularen Mischungen und Polymerlösungen

2.1.1 Niedermolekulare Mischungen

Ideale Mischungen. Für die thermodynamische Beschreibung von isothermen, isobaren Vorgängen betrachtet man die Änderung der Gibbs'schen Mischungsenergie (ΔG) des Systems, die sich aus enthalpischen (H) und entropischen (S) Beiträgen zusammensetzt.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

Die partielle Ableitung der Gibbs'schen Energie nach der Molzahl n_i der Komponente i entspricht dem chemischen Potential μ_i dieser Komponente.

$$\mu_i = G_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{i \neq j}} = \mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i \quad (2.2)$$

μ_i^0	:	molares chemisches Potential der i -ten Komponente im reinen Zustand
R	:	universelle Gaskonstante
x_i	:	Molenbruch der Komponente i
p	:	Druck
T	:	Temperatur

Betrachtet man ein System in einem Anfangszustand, bei dem alle Komponenten in ihrem reinen Zustand vorliegen, so ergibt sich für die totale Gibbs'sche Energie aller Einzelkomponenten folgender Ausdruck:

$$G_0 = \sum_i n_i \mu_i^0 \quad (2.3)$$

Nach dem Mischen der Komponenten hat das System die Gibbs'sche Energie G_m :

$$G_m = \sum_i n_i \mu_i \quad (2.4)$$

Im Allgemeinen üben die Komponenten eine Wechselwirkung aufeinander aus und es ändert sich die Entropie des Systems. Aus diesen Gründen ist μ_i ungleich μ_i^0 . Die Differenz der Gibbs'schen Energie G_m und der totalen Gibbs'schen Energie G_0 heißt Gibbs'sche Mischungsenergie:

$$\Delta G_m = G_m - G_0 \quad (2.5)$$

Für eine ideale Lösung gilt folgender Zusammenhang:

$$\Delta G_m^{\text{id}} = G_m - G_0 = RT \sum_i n_i \ln x_i \quad (2.6)$$

Weitere Mischungsgrößen sind das Volumen ΔV_m , die Enthalpie ΔH_m , die innere Energie ΔU_m und die Entropie ΔS_m . Ist die Mischungsenthalpie negativ, so spricht man von einem exothermen Mischungsprozess. Bei positiver Mischungsenthalpie handelt es sich um einen endothermen Prozess, während bei $\Delta H_m = 0$ ein athermisches Verhalten vorliegt.

Mischt man dagegen zwei niedermolekulare Komponenten, die sich weder enthalpisch noch entropisch bevorzugen, so sind die Mischungsenthalpie ΔH_m und das Mischungsvolumen ΔV_m gleich Null. Hier spricht man von einer idealen Lösung und es gilt folgender Zusammenhang:

$$\Delta G_m^{\text{id}} = G_m - G_0 = RT \sum_i n_i \ln x_i \quad (2.7)$$

Die Änderung der Gibbs'schen Mischungsenergie wird also ausschließlich durch die Änderung der Mischungsentropie bestimmt.

$$\Delta S_m^{\text{id}} = -R \sum_i n_i \ln x_i \quad (2.8)$$

Die molare freie Gibbs'sche Mischungsenergie einer idealen binären Mischung ergibt:

$$\overline{\Delta G_m^{\text{id}}} = RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (2.9)$$

Reale Mischungen. Die meisten Mischungen niedermolekularer Stoffe verhalten sich nicht ideal, wie in Gleichung 2.9 beschrieben. Stattdessen treten große Abweichungen auf, wenn deren Komponenten in Polarität und chemischer Struktur sehr unterschiedlich sind. Das chemische Potential einer solchen realen Lösung ist gegeben durch

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln a_i \quad (2.10)$$

wobei $a_i = \gamma_i x_i$ als Aktivität von Komponente i bezeichnet wird und γ_i als deren Aktivitätskoeffizient. Damit gilt für die Mischungsgrößen $\Delta V_m \neq 0$, $\Delta H_m \neq 0$ und $\Delta S_m \neq \Delta S_m^{\text{id}}$. Die Abweichungen vom idealen Verhalten der Mischungen werden durch einen zusätzlichen Term, den sogenannten Exzess, an der molaren Gibbs'schen Mischungsenergie ausgedrückt.

$$\Delta \bar{G}_m = \Delta \bar{G}_m^{\text{id}} + \Delta \bar{G}_m^{\text{E}} = \Delta \bar{G}_m^{\text{id}} + \Delta \bar{H}_m - T \Delta \bar{S}^{\text{E}} \quad (2.11)$$

2.1.2 Polymerhaltige Mischungen

Die Übertragung der bereits aufgeführten Beziehungen auf Polymerlösungen ist aufgrund der stark unterschiedlichen Größen der Moleküle nicht direkt möglich, und es bedarf einer anderen Beschreibung. Ein sehr häufig verwendetes Modell ist das von Flory¹ und Huggins² entwickelte Gittermodell³. Dabei ist die Polymerkette in viele zusammenhängende Segmente mit gleichem Volumen wie die des Lösungsmittelmoleküls unterteilt. Das Molvolumen eines Moleküls ergibt sich dabei aus dem Verhältnis von seinem Molekulargewicht und der temperaturabhängigen Dichte.

$$V_i^{\text{m}} = \frac{M_i}{\rho_i(T)} \quad (2.12)$$

Die Anzahl der Segmente eines Polymermoleküls N_p berechnet sich dann zu:

$$N_p = \frac{V_p^{\text{m}}}{V_{\text{LM}}^{\text{m}}} \quad (2.13)$$

Bei höheren Mischungen führt man diese Normierung meist sinngemäß auf das kleinste Molekül in der Mischung durch. (Es ist ebenso möglich, das Volumen eines Segments auf einen bestimmten Wert, z.B. $100 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, festzulegen.)

Für die Berechnung thermodynamischer Größen für polymerhaltige Mischungen benutzt man als Konzentrationseinheit Volumenbrüche φ . Sie werden aus den Stoffmengen und den Segmentzahlen der eingesetzten Komponenten berechnet.

$$\varphi_i = \frac{n_i N_i}{\sum n_j N_j} \quad (2.14)$$

Die eingeführten Gibbs'schen Mischungsenergien beziehen sich auf unterschiedliche Stoffmengenangaben und können wie folgt ineinander umgerechnet werden:

$$\Delta G = \Delta \bar{G} \sum n_i = \Delta \bar{G} \sum n_i N_i \quad (2.15)$$

Dabei steht ΔG für die gesamte Gibbs'schen Mischungsenergie des Systems, $\Delta \bar{G}$ ist auf ein Mol Moleküle bezogen und $\Delta \bar{G}$ gilt für ein Mol an Segmenten.

Betrachtet man nun eine Mischung zweier Substanzen, so setzt sich die segmentmolare Gibbs'sche Mischungsenergie aus einem kombinatorischen Anteil und einer Restgröße zusammen:

$$\Delta \bar{G}_m = \Delta \bar{G}_m^{\text{comb}} + \Delta \bar{G}_m^{\text{R}} \quad (2.16)$$

Für den kombinatorischen Anteil der Entropie bei idealem Mischungsverhalten erhält man aus der statistischen Thermodynamik folgende Gleichung

$$\Delta \bar{S}_m^{\text{comb}} = -R \left(\frac{\varphi_1}{N_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{N_2} \ln \varphi_2 \right) \quad (2.17)$$

und für den kombinatorischen Anteil der Gibbs'schen Mischungsenergie in Analogie zu Gleichung 2.9

$$\Delta \bar{G}_m^{\text{comb}} = -T \Delta \bar{S}_m^{\text{comb}} = RT \left(\frac{\varphi_1}{N_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{N_2} \ln \varphi_2 \right) \quad (2.18)$$

Die auftretenden nicht-idealen Beiträge werden wieder in einer Restgröße $\Delta \bar{G}_m^{\text{R}}$ zusammengefasst. Zur Beschreibung dieser Restgröße führten Flory und Huggins den Wechselwirkungsparameter g ein, der ein Maß für die Energiebilanz bei der Mischung zweier Komponenten (Trennung gleichartiger Kontakte und Ausbildung von Mischkontakten) darstellt.

$$\Delta \bar{G}_m^{\text{R}} = RT g_{12} \varphi_1 \varphi_2 \quad (2.19)$$

Eine allgemeine Gleichung zur Beschreibung der segmentmolaren Gibbs'schen Mischungsenergie von Mehrkomponentensystemen und höherer Wechselwirkungen stellt die folgende Gleichung dar.

$$\frac{\Delta \bar{G}_m}{RT} = \sum_{i=1}^m \frac{\varphi_i}{N_i} \ln \varphi_i + \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m g_{ij} \varphi_i \varphi_j + \sum_{i=1}^{m-2} \sum_{j=i+1}^{m-1} \sum_{k=j+1}^m g_{ijk} \varphi_i \varphi_j \varphi_k + \dots \quad (2.20)$$

Bei Kenntnis der binären und evtl. höheren Wechselwirkungsparameter lässt sich für alle Zusammensetzungen der Mischung die segmentmolare Gibbs'sche Mischungsenergie berechnen.

Eine direkte Bestimmung des integralen Flory-Huggins Wechselwirkungsparameters g ist experimentell nicht möglich. Aus diesem Grund betrachtet man die differentielle Größe

$\Delta\bar{G}_1$, die molare Gibbs'sche Energie der Komponente 1 (niedermolekulare Substanz), in einer binären Mischung.

$$\Delta\bar{G}_1 = \Delta\mu_1 = RT \left[\ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{1}{N_2}\right) \varphi_2 + \chi \varphi_2^2 \right] \quad (2.21)$$

χ ist der differentielle Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter und wie folgt definiert:

$$\chi = \frac{\Delta\bar{G}_1^R}{RT\varphi_2^2} = g - (1 - \varphi_2) \frac{\partial g}{\partial \varphi_2} \quad (2.22)$$

Er kann in einen enthalpischen und entropischen Anteil zerlegt werden:

$$\chi_H = \frac{\Delta\bar{H}_1}{RT\varphi_2^2} = \frac{1}{T} \frac{\partial \chi}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \quad \text{und} \quad \chi_S = -\frac{\Delta\bar{S}_1^R}{R\varphi_2^2} = \chi - \chi_H \quad (2.23)$$

Die differentielle Größe χ ist zugänglich über Messungen des chemischen Potentials des Lösungsmittels, der enthalpische Anteil χ_H aus dessen Temperaturabhängigkeit. Umgekehrt berechnet man den integralen Wechselwirkungsparameter aus dem differentiellen nach folgender Beziehung⁴.

$$g = \frac{1}{\varphi_1} \int_0^{\varphi_1} \chi d\varphi_1 \quad (2.24)$$

Somit ist es möglich, die Ergebnisse experimenteller Untersuchungen (die meist als differentielle Größen vorliegen) in die integrale Form zu überführen.

2.1.3 Phasendiagramme

Das Phasenverhalten einer beliebigen Mischung wird durch die Änderung der Gibbs'schen Mischungsenergie des Systems beim Mischen der Komponenten bestimmt. Ist diese Energie positiv, so bildet sich kein homogenes Gemisch. Wird ΔG negativ, so sind attraktive Wechselwirkungen vorhanden, und das System verändert seinen Phasenzustand, so dass die niedrigste Gibbs'sche Mischungsenergie erreicht wird. Im folgenden Diagramm wird der Verlauf der Gibbs'schen Mischungsenergie gegen die Zusammensetzung eines entmischenden Systems bei einer Temperatur sowie ein entsprechendes Phasendiagramm für eine binäre Mischung dargestellt.

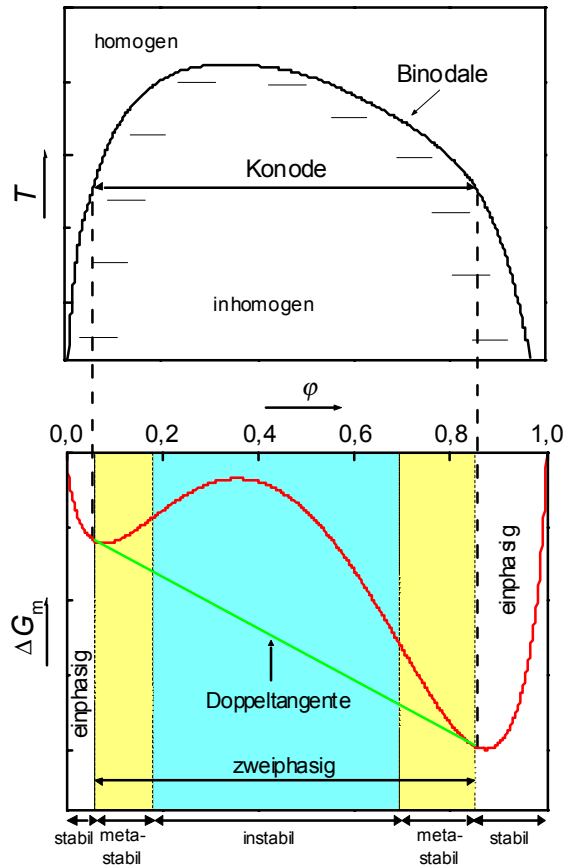


Abb. 2.1. Verlauf der Gibbs'schen Mischungsenthalpie gegen die Zusammensetzung eines streng binären Systems für eine gegebene Temperatur (unteres Bild). In der oberen Abbildung ist das Phasenverhalten dargestellt. Die Endpunkte der Doppeltangente ergeben die Konodenenden.

An den Konzentrationsrandbereichen nimmt die Gibbs'sche Mischungsenthalpie kontinuierlich ab. In diesen Bereichen liegen stabile homogene Lösungen vor. Liegen Minima im Kurvenverlauf vor, so kann man durch das Anlegen einer Doppeltangente die Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen einer phasenseparierenden Mischung bestimmen (Berührungspunkte der Tangente an die ΔG -Kurve); die Verbindungslinie zwischen den koexistierenden Zusammensetzungen wird Konode genannt. Der Vorgang der Entmischung wird favorisiert, da die Gibbs'sche Mischungsenthalpie für das Gesamtsystem minimal wird. Der nicht-stabile Bereich unterteilt sich in das metastabile (hellgraue Fläche) und instabile Gebiet (dunkelgraue Fläche), wobei die Abgrenzung zwischen metastabil und instabil durch einen Wendepunkte in der Gibbs'schen Mischungsenthalpie gegeben ist. Die Grenzen zwischen stabil und metastabil werden durch die Endpunkte der Konoden (Berührungspunkte der Doppeltangente an die ΔG -Kurve) gebildet (für einheitliche Komponenten, vgl. unten) und heißt Binodale oder Trübungskurve. Die Abgrenzung zwischen dem metastabilen und dem instabilen Bereich nennt man Spinodale. Um ein Phasendiagramm vollständig beschreiben zu können, fehlt noch die Kenntnis des kritischen Punktes. In der hier dargestellten Form ist es die Zusammensetzung, bei der die Länge der Konode Null wird. Die physikalisch exakte

Darstellung ergibt sich aus der Bedingung, dass die zweite und dritte Ableitung der Gibbs'schen Mischungsenergie nach der Konzentration gleich Null ist.

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_2^2} = \frac{\partial \mu_1}{\partial \varphi_2} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial x_2^3} = \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial \varphi_2^2} = 0 \quad (2.25)$$

Weist die ΔG -Kurve nur ein Minimum auf, so ist die Mischung über den ganzen Konzentrationsbereich stabil und homogen.

Liegt ein Polymer in einer Mischung vor, so ist zu berücksichtigen, dass diese kein einheitliches Molekulargewicht haben, sondern eine Molekulargewichtsverteilung mit einer gewissen Breite aufweisen und man müsste für jedes Molekulargewicht eine neue Komponente einführen. Die Auswirkung sollen am Beispiel eines binären Systems aus Lösungsmittel und einem Polymer beschrieben werden. Während die Binodale für ein monodisperses System mit der Trübungskurve identisch ist und der kritische Punkt im Extremum der Trübungskurve liegt, verschieben sie sich bei polydispersen Polymeren. Dies wird durch eine Fraktionierung nach dem Molekulargewicht hervorgerufen, bei dem die kürzeren Ketten und die längeren Ketten in unterschiedlichen Phasen angereichert werden. Somit ergibt sich eine Verschiebung der Konodenendpunkte, so dass die kurzen Ketten (Solphase) innerhalb und die langen Ketten (Gelphase) außerhalb der Trübungskurve liegen. Der kritische Punkt verschiebt sich zu höheren Polymerkonzentrationen und auch die Lage des instabilen Bereichs verändert sich. Diese Effekte können gerade für binäre Mischungen sehr stark ausgeprägt sein. Geht man zu ternären Systemen (LM/FM/Polymer) über, so sind diese Veränderungen bei größeren Mischungslücken relativ klein und nur die Lage der Konoden ist etwas verschoben. Aus diesen Gründen können die in dieser Arbeit untersuchten ternären Mischungen in einer Näherung als streng ternär bzgl. der Zahl der Komponenten betrachtet werden, d.h. das Polymer wird als monodispers angesehen.

Da in dieser Arbeit vorwiegend ternäre Mischungen aus Lösungsmittel/Fällungsmittel/Polymer untersucht wurden, sollen das Phasenverhalten an solch einem System dargestellt werden.

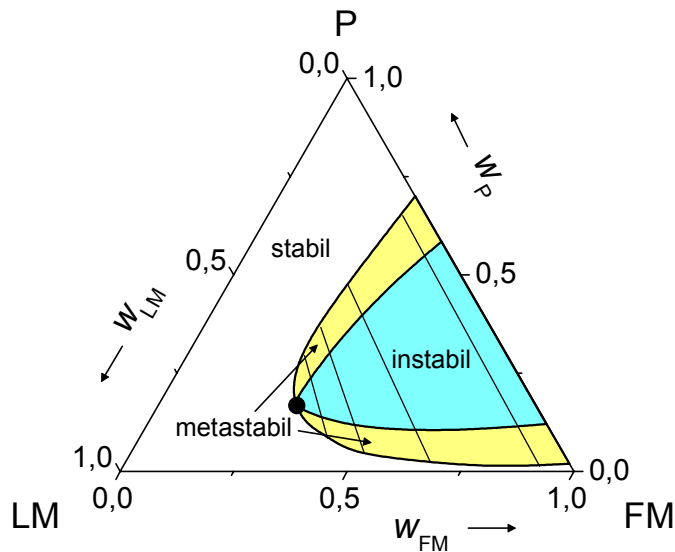


Abb. 2.2. Schematisches Phasendiagramm eines streng ternären Systems aus Lösungsmittel (LM)/Fällungsmittel (FM)/Polymer (P). Der dunkelgraue Bereich gibt das Spinodalgebiet, der hellgraue das metastabile und der übrige das stabile (homogene) wieder. Weiterhin sind einige Konoden und der kritische Punkt eingetragen.

2.1.4 Modellierung von Phasendiagrammen

Das Phasenverhalten eines Systems ist durch die Gibbs'sche Mischungsenergie (Gleichung 2.20) unter Kenntnis der integralen Wechselwirkungsparameter bestimmt. Üblicherweise benutzt man die Gleichheit der chemischen Potentiale der einzelnen Komponenten in koexistenten Phasen zur Berechnung von Phasendiagrammen. Dazu müssen die partiellen Ableitungen der Gibbs'schen Mischungsenergie nach der Stoffmenge jeder Komponente entsprechend Gleichung 2.2 gebildet werden. Will man neben der Binodalen auch die Spinodale sowie den kritischen Punkt berechnen, so sind nach den thermodynamischen Bedingungen auch noch höhere Ableitungen notwendig. Für Systeme mit drei oder mehr Komponenten oder mit komplexen Konzentrationsabhängigkeiten (vgl. Abschnitt 2.2.5) bedeutet dies einen enormen mathematischen Aufwand.

Bei dem hier angewandten Verfahren zur Modellierung der Phasendiagramme mittels der Direktminimierung der Gibbs'schen Mischungsenergie⁵⁻⁹ ist dies nicht nötig. Dabei ist die Berechnung der Binodalen mittels der Konoden, Spinodalen bzw. instabiles Gebiet und der kritischen Punkte möglich. Somit sind multinäre Mischungen und Wechselwirkungsparameter mit komplexen Konzentrationsabhängigkeiten oder analytisch nicht differenzierbaren Zusammenhängen für die Modellierung zugänglich geworden. In dieser Arbeit ist auf die Berücksichtigung der Polydispersität auf das Phasenverhalten verzichtet und für die Berechnung der Segmentzahl für das Polymer das zahlenmittlere Molekulargewicht eingesetzt worden.

Im Folgenden soll die Berechnung anhand eines binären Systems erläutert werden.

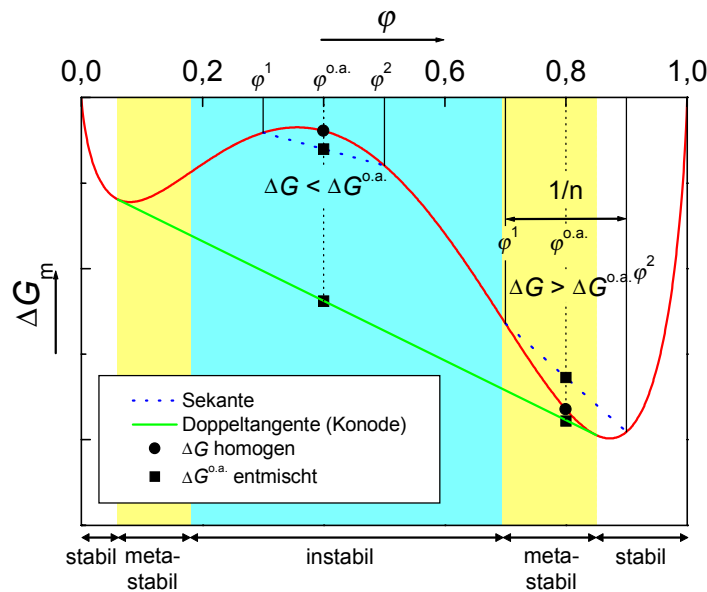


Abb. 2.3. Gibbs'sche Mischungsenthalpie als Funktion des Volumenbruchs für ein binäres System.

Berechnung der Konoden und der Binodalen. Die Konoden verbinden zwei koexistierenden Phasen, die sich im Gleichgewicht befinden. Mehrere Konodenenden des Sol- und Gelastes ergeben die Binodale.

Für eine Bruttokonzentration der Ausgangslösung φ_i^{oa} (oa = overall composition) sind zwei koexistierende Phasen stabil, sofern das System minimale Gibbs'sche Mischungsenthalpie ΔG^{oa} besitzt. Der Volumenbruch in der Gesamtlösung φ_i^{oa} ist mit dem Volumenbruch $\varphi_i^{(j)}$ der einer Komponente i in der Phase j über folgende Beziehung miteinander verknüpft:

$$\varphi_i^{oa} = \sum_{j=1}^P \phi^{(j)} \varphi_i^{(j)} \quad i = 1 \dots K \quad (2.26)$$

K : Anzahl der Komponenten

P : Anzahl der Phasen

$\phi^{(j)}$: Anteil der Phasen j am Gesamtvolumen

Die segmentmolare Gibbs'sche Mischungsenthalpie der Bruttokonzentration ergibt sich zu:

$$\overline{\Delta G^{oa}} = \sum_{j=1}^P \phi^{(j)} \overline{\Delta G^{(j)}} \quad (2.27)$$

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Modellierungen von ternären Mischungen ist $K = 3$ und $P = 2$. Damit lautet die Gleichgewichtsbedingung für eine Konode:

$$\overline{\overline{\Delta G^{oa}}}(\varphi_1^{(1)}, \varphi_2^{(1)}, \phi^{(1)}) = \min \quad (2.28)$$

Die Bruttokonzentration für die Berechnung wird vorgegeben. Dabei ist es günstig, schon vorher zu prüfen, ob die gewählte Zusammensetzung sich im instabilen Gebiet befindet (vgl. Berechnung der Spinodalen), da dann eine Konode existiert. Für eine gegebene Zusammensetzung werden die Parameter durch einen Iterationsprozess solange variiert, bis die Bedingung in Gleichung 2.28 erfüllt ist.

Berechnung der Spinodale. Für die Bestimmung des Spinodalgebietes wird ein Raster mit $(n-1)(n-2)/2$ Punkten mit einem Abstand von $1/n$ über das Phasendiagramm gelegt. An jedem dieser Punkte erfolgt die Berechnung einer „Testkonode“. Die reinen Komponenten werden nicht in Betracht gezogen. Die Test-Entmischung des Systems bei der angegebenen Bruttozusammensetzung liefert zwei virtuelle koexistierende Phasen $\varphi^{(1)}$ und $\varphi^{(2)}$ mit gleichen Volumina, entsprechend dem Hebelgesetz. In Abbildung 2.3 ist eine binäre Mischung mit $n = 5$ und zwei Testentmischungen mit den Bruttozusammensetzungen $\varphi^{oa} = 0,4$ und $\varphi^{oa} = 0,8$ dargestellt. Die gesamte Gibbs'sche Mischungsenergie dieser Zusammensetzungen (ΔG^\pm) vergleicht man mit der Gibbs'sche Mischungsenergie des hypothetischen homogenen Zustandes. Ist ΔG^\pm kleiner als ΔG , so ist das System instabil. Andernfalls ist es metastabil oder stabil:

$$\overline{\overline{\Delta G^\pm}} < \overline{\overline{\Delta G}} \quad \text{instabil} \quad (2.29)$$

$$\overline{\overline{\Delta G^\pm}} > \overline{\overline{\Delta G}} \quad \text{stabil} \quad (2.30)$$

Für ein genügend großes n (Testentmischungen) ergibt sich das gesamte instabile Gebiet und damit auch die Spinodale als Begrenzung zwischen instabilem und metastabilem Bereich.

Berechnung des kritischen Punktes. Für die Bestimmung der kritischen Punkte geht man wie bei der Berechnung des Spinodalgebietes vor, wobei hier die zusätzliche Forderung erfüllt sein muss, dass die Testkonode tangential zur Spinodalen liegt.

Gilt für eine binäre Mischung noch der lineare Zusammenhang $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$, so muss für ein ternäres System in den entsprechenden Dreieckskoordinaten gerechnet werden. Für das Minimierungsverfahren bedeutet dies, dass eine Variation der Konzentrationen nicht ausreicht, sondern zusätzlich noch der Winkel um die Achsen berücksichtigt werden muss.

Die Genauigkeit der Modellierungen hängt von dem Raster ab (Größe der Abschnitte, in die man die Konzentrationsachsen unterteilt), in das man das Phasendiagramm unterteilt, ab. Je größer n ist, um so genauer ist auch die Berechnung. Begrenzend wirkt allerdings die benö-

tigte Rechenzeit, so dass man typischerweise für binäre Systeme $n = 1000$ und für ternäre $n = 200$ wählt.

2.2 Bestimmung des thermodynamischen Verhaltens realer Mischungen

Das thermodynamische Verhalten von polymerhaltigen Mischungen wurde in dieser Arbeit durch statische Lichtstreuungsmessungen für stark verdünnte Lösungen sowie im Konzentrationsbereich von 40 bis 95 Gew.-% an Polymer durch die Methode der **Headspace-Gaschromatographie** (HS-GC) realisiert. Für hochkonzentrierte Lösungen konnten aus der Literatur Messungen nach der Methode der **Inversen Gaschromatographie** (IGC)¹⁰ herangezogen werden.

Wie schon in Abschnitt 2.1.2 erläutert, liefern experimentelle Untersuchungen von Mischungen im Allgemeinen die Aktivitäten und damit die chemischen Potentiale einer oder mehrerer Komponenten eines Systems.

Das chemische Potential einer Komponente μ_i in einer Mischung ist die partielle Ableitung der Gibbs'schen Energie nach der Stoffmenge n_i bei konstanter Temperatur, konstantem Druck und konstanten Stoffmengen aller anderen Komponenten.

$$\mu_i = G_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{i \neq j}} \quad (2.31)$$

Als totales Differential geschrieben

$$dG = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{n_{i \neq j}} dn_i = \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.32)$$

und man erhält die Gibbs-Duhem-Gleichung (bei konstantem Druck und konstanter Temperatur).

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (2.33)$$

Unter Verwendung von Gleichung 2.10 erhält man für reale Systeme

$$\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i \quad (2.34)$$

und für die Änderung der Gibbs'schen Mischungsenergie des Gesamtsystems

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{1}{RT} \sum_i n_i \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{i \neq j}} = \frac{1}{RT} \sum_i n_i \Delta \mu_i = \sum_i n_i \ln a_i \quad (2.35)$$

Mit Gleichung 2.35 wird es nun möglich, die Gibbs'sche Energie eines Systems zu bestimmen, sofern die Aktivitäten aller Komponenten experimentell zugänglich sind.

Bei der Untersuchung von polymerhaltigen Mischungen sind nur die Aktivitäten der niedermolekularen Substanzen zu ermitteln. Differenziert man Gleichung 2.20 nach der Stoffmenge der niedermolekularen Komponente, erhält man nach Gleichung 2.34 das chemische Potential dieser Komponente (vgl. Gleichung 2.21)

$$\frac{\overline{\Delta \mu}_1}{RT} = \ln a_1 = \ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{N_1}{N_2} \right) \varphi_2 + \chi N_1 \varphi_2^2 \quad (2.36)$$

Nach den hier vorgestellten Gleichungen ist es also möglich, durch experimentelle Bestimmung der Aktivität das chemische Potential dieser Substanz und damit auch den differentiellen Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter χ zu bestimmen. Der integrale Wechselwirkungsparameter g kann im Hinblick auf die Berechnung der Gibbs'schen Mischungsenergie durch Gleichung 2.24 berechnet werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit, über ein anderes Auswerteverfahren (vgl. Abschnitt 2.2.4) Aktivitäten direkt für die Ermittlung von g einzusetzen.

In den folgenden Abschnitten werden die für die jeweilige Messmethode abgeleiteten Gleichungen zur Bestimmung der Wechselwirkungsparameter erläutert.

2.2.1 Headspace-Gaschromatographie

Ein Schwerpunkt der experimentellen Arbeiten liegt in der Bestimmung von Dampfdruckdaten von binären und ternären polymerhaltigen Mischungen mittels der Headspace-Gaschromatographie (HS-GC)^{4,11-13}. Dabei untersucht man das Verteilungsgleichgewicht zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase einer im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Probe. Die hierbei aus dem Gasraum entnommene definierte Gasmenge wird bei mehreren flüchtigen Bestandteilen chromatographisch aufgetrennt und auf ihre Quantität überprüft. Untersucht man das Flüssig-Dampf-Gleichgewicht (VLE) einer reinen Flüssigkeit so gilt als Gleichgewichtsbedingung, dass die chemischen Potentiale der beiden Phasen gleich sind.

$$\mu_1^* = \mu_1^v = \mu_1^{v0} + RT \ln \frac{p_1^0}{p^0} \quad (2.37)$$

μ_1^v : chemisches Potential im Dampfraum

μ_1^{v0}	:	chemisches Potential des reinen Dampfs bei Standardbedingungen
p_1^0	:	Dampfdruck der reinen Flüssigkeit
p^0	:	Standarddruck

Bei einer binären Mischung aus einem Lösungsmittel (1) und einer gelösten Substanz (2) ergibt sich für das chemische Potential des Lösungsmittels in der flüssigen Phase

$$\mu_1^l = \mu_1^{v0} + RT \ln \frac{p_1}{p^0} \quad (2.38)$$

wenn p_1 den Dampfdruck über der Lösung wiedergibt. Die Änderung des chemischen Potentials beim Übergang einer reinen Flüssigkeit zu einer Lösung wird durch die Differenz der Gleichungen 2.45 und 2.38 sichtbar.

$$\Delta\mu_1^l = \mu_1^l - \mu_1^{l*} = RT \ln \frac{p_1}{p_1^0} \quad (2.39)$$

Von dieser Gleichung lässt sich das Raoult'sche Gesetz ableiten, nach dem die Dampfdruckerniedrigung einer flüchtigen Komponente nur von ihrem Molenbruch in der flüssigen Phase abhängt (kolligative Eigenschaft).

$$\frac{p_1}{p_1^0} = x_1 \quad (2.40)$$

Betrachtet man reale Mischungen, so muss statt des Molenbruchs die Aktivität berücksichtigt werden

$$\frac{p_1}{p_1^0} = a_1 = f_1 x_1 \quad (2.41)$$

mit f_1 als Aktivitätskoeffizienten als Maß für die Abweichung vom idealen Verhalten.

In der hier beschriebenen Form gilt das Gesetz aber nur, wenn sich die Gasphase ideal verhält und somit das ideale Gasgesetz und das Dalton'sche Gesetz (Additivität der Partialdrücke) erfüllt sind. Um den Gültigkeitsbereich zu erweitern, führte Lewis¹⁴ Fugazitäten als korrigierte Drücke ein. Diese werden mit den Partialdrücken identisch, wenn sich die Dampfphase wie ein ideales Gas verhält.

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f_g}{p} = 1 \quad \text{und} \quad f_g = \varphi_g p \quad (2.42)$$

f_g ist dabei die Fugazität und φ_g der Fugazitätskoeffizient, wobei der Index g hinzugefügt wurde, um eine Unterscheidung zum Aktivitätskoeffizienten und Volumenbruch zu ermög-

lichen. Mit den oben abgeleiteten Beziehungen ist es nun möglich, direkt aus den Dampfdruckmessungen, respektive der relativen reduzierten Dampfdrücken bzw. der Aktivitäten, das chemische Potential der flüchtigen Komponenten und somit den differentiellen Wechselwirkungsparameter direkt zu bestimmen.

$$\ln \frac{p_1}{p_1^0} = \ln a_1 = \ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{1}{N_2}\right) \varphi_2 + \chi \varphi_2^2 \quad (2.43)$$

Bei der Untersuchung von Mischungen, die ausschließlich niedermolekulare Substanzen enthalten, können mit den Partialdrücken der einzelnen Komponenten alle differentiellen Wechselwirkungsparameter χ_{ij} bestimmt werden. Ebenso zugänglich werden dann auch die integralen Wechselwirkungsparameter g_{ij} . Im Gegensatz zu diesen Mischungen kann bei Polymerlösungen der Wechselwirkungsparameter des Polymeren bestimmt werden, wobei der vermessbare Konzentrationsbereich eingeschränkt ist. Bei Polymeranteilen von unter 40 Gew.-% ist die Dampfdruckerniedrigung zu gering und bei einem Gehalt von über 80 - 95 Gew.-% ist meist die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts nicht gewährleistet (je nach Molekulargewicht und Aggregatzustand des reinen Polymeren). Die so ermittelten Dampfdrücke können sehr große Fehler aufweisen.

2.2.2 Statische Lichtstreuung

Diese Messmethode bietet eine relativ einfache und schnelle Möglichkeit, wichtige Kenngrößen von Polymeren in Lösung zu ermitteln. Für die hier untersuchten verdünnten Lösungen erhält man Informationen über das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w), den zweiten Virialkoeffizient (A_2) sowie bei ausreichender Molekülgröße das z-Mittel des mittleren quadratischen Trägheitsradius $\langle R^2 \rangle_z$. Im Folgenden sollen hier nur die wichtigsten Formeln aufgeführt werden, da die Einzelheiten in Standardwerken¹⁵⁻¹⁷ ausführlich beschrieben wurden. Die Theorie der Lichtstreuung an kleinen Molekülen ist Lord Rayleigh zuzuordnen, die an großen Teilchen wie Polymermolekülen, Debye^{18,19} und Zimm²⁰⁻²².

Binäre polymerhaltige Mischungen.

Lichtstreuung an kleinen Molekülen ($d < \lambda/20$). Die dabei auftretenden Streulichtintensitäten setzen sich im wesentlichen aus Beiträgen durch Dichteschwankungen im Lösungsmittel und durch Streuung an den Polymermolekülen zusammen.

Unter der Annahme voneinander unabhängiger Moleküle erhält man für die Streulichtintensität:

$$I_{\theta} = I_0 (1 + \cos^2 \theta) \frac{2\pi^2 n_0^2}{r^2 \lambda_0^4 N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 M_w c \quad (2.44)$$

I_0	:	Intensität des Primärstrahls
θ	:	Winkel zur Primärstrahlrichtung
n_0	:	Brechungsindex des Lösungsmittels
r	:	Abstand des Detektors zum Streuzentrum
λ_0	:	Wellenlänge des Primärstrahls im Vakuum
N_A	:	Avogadro-Konstante
c	:	Konzentration der Lösung
M_w	:	gewichtsmittleres Molekulargewicht des Polymeren
$\left(\frac{dn}{dc} \right)$:	Brechungsindexinkrement der Lösung

Durch Einführung der Fluktuations-Theorie berücksichtigt man zusätzlich noch Schwankungen in der Konzentration des Gelösten und erhält so die Endgleichung

$$I_{\theta} = I_0 (1 + \cos^2 \theta) \frac{2\pi^2 n^2}{r^2 \lambda_0^4 N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \frac{c}{M_w^{-1} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots} \quad (2.45)$$

A_2 und A_3 sind der zweite und dritte Virialkoeffizient, n der Brechungsindex der Lösung, der aber aufgrund der geringen Veränderung gegenüber dem des reinen Lösungsmittel durch n_0 ersetzt wird.

In Theta-Lösungen gilt $A_2 = A_3 = A_x = 0$, während thermodynamisch gute Lösungsmittel $A_2 > 0$ und thermodynamisch schlechte Lösungsmittel $A_2 < 0$ aufweisen.

Im Allgemeinen drückt man Gleichung 2.45 durch das Rayleigh-Verhältnis R_{θ} aus.

$$R_{\theta} = \frac{I_{\theta} r^2}{I_0 (1 + \cos^2 \theta)} = \frac{Kc}{M_w^{-1} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots} \quad (2.46)$$

mit

$$K = \frac{2\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (2.47)$$

Das so abgeleitete Rayleigh-Verhältnis gibt also die gemessene Streuintensität des gelösten Makromoleküls in einem Einheitsvolumen wieder.

Lichtstreuung an großen Molekülen ($d > \lambda/20$). Während man bei kleinen Molekülen von punktförmigen Streuzentren ausgegangen ist, treten bei größeren Teilchen intramolekulare Interferenzen auf, da mehrere Streuzentren innerhalb eines Moleküls auftreten können. Dazu führt man die Streufunktion P_θ ein.

$$P_\theta = \frac{R_\theta}{R_0} \quad (2.48)$$

R_0 : Rayleigh-Verhältnis beim Winkel $\theta = 0$

Betrachtet man den Grenzwert für kleine Winkel θ , so erhält man:

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{1}{P_\theta} = 1 + \left(\frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \right) \langle R_G^2 \rangle_z \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (2.49)$$

In Lösungen mit endlicher Konzentration treten nicht nur intramolekulare Interferenzen auf, sondern auch intermolekulare. Dadurch entsteht eine Exzess-Intensität an gestreutem Licht, die kleiner ist als die Summe der Streuintensitäten an einzelnen gelösten Molekülen. Diesen Effekt berücksichtigt man durch die Streufunktion Q_θ .

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P_\theta} + \frac{2A_2 c}{Q_\theta} + \dots \quad (2.50)$$

Mit der oben aufgeführten Gleichung könnten Lichtstremessungen nach der Methode von Zimm²¹ (Zimm-Plot: Auftragung von Kc/R_θ gegen $\sin^2(\theta/2) + kc$) ausgewertet werden, wenn man K und R_θ kennt. In der Regel wird statt R_θ nur I_θ bestimmt. Dazu benötigt man ein bekanntes Rayleigh-Verhältnis bei $\theta = 90^\circ$ (meist von Benzol oder Toluol).

$$R_\theta = R_{TL}(90^\circ) \frac{I_\theta n^2}{I_{TL}(90^\circ) n_{TL}^2} \sin \theta \quad (2.51)$$

Man erhält aus dem Verhältnis Kc/R_θ , extrapoliert auf unendlich kleine Konzentrationen und Winkel, das gewichtsmittlere Molekulargewicht. Die Anfangssteigung der Konzentrationsabhängigkeit von Kc/R_θ ist proportional zum zweiten Virialkoeffizienten und die Anfangssteigung der Abhängigkeit von Kc/R_θ für $c = 0$ oder $1/P_\theta$ auf $\sin^2(\theta/2)$ liefert den Gyrationsradius. Die Streufunktion Q_θ und P_θ nehmen bei der Extrapolation der Konzentration und Winkel auf Null den Wert Eins an.

Der differentielle Wechselwirkungsparameter χ kann aus dem Virialkoeffizienten A_2 nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$\chi = 0,5 - \rho_2^2 V_{LM}^m A_2 \quad (2.52)$$

Ternäre polymerhaltige Mischungen^{15,23}. Es wird ein System aus einem Lösungsmittelgemisch und einem Homopolymer betrachtet. Man kann drei verschiedene Arten der Wechselwirkung zwischen den Lösungsmittelmolekülen und dem Polymer unterscheiden. (Neben dem Begriff der *Adsorption* ist in der Literatur auch die Bezeichnung *Solvatation* zu finden. In dieser Arbeit werden sie deshalb synonym verwendet.)

Normale Adsorption. Das Polymermolekül adsorbiert jede Lösungsmittelsorte gleich stark, d.h. die Anzahl der wechselwirkenden Lösungsmittelmoleküle ist nur von dem Mischungsverhältnis der Lösungsmittel abhängig.



Abb. 2.4. Normale Adsorption²³.

Coadsorption. Die beiden Lösungsmittel sind schlecht mischbar. Das Polymer wirkt ähnlich wie bei einem Kosolvenz-System als Vermittler für die beiden Lösungsmittelsorten.



Abb. 2.5. Coadsorption²³.

Selektive Adsorption. Das Polymer adsorbiert bevorzugt eine Lösungsmittelsorte. Dieser Fall tritt auch dann ein, wenn ein Lösungsmittel in einem sehr großen Überschuss vorhanden ist.



Abb. 2.6. Selektive Adsorption²³.

Am häufigsten tritt die selektive Adsorption auf. Auch bei den in dieser Arbeit untersuchten ternären Systeme ist dies der Fall. Im Folgenden wird hier dieser Fall näher beschrieben.

Folgende Notation wird dazu eingeführt:

Tab. 2.1. Bezeichnung der Komponenten.

Komponente 1	Index 1	bevorzugt adsorbiertes Lösungsmittel, bzw. im Überschuss vorhanden
Komponente 2	Index 2	schlechtes Lösungsmittel
Komponente 3	Index 3	Polymer

Lichtstreuexperimente an Mischungen mit zwei Lösungsmitteln können nun auf zwei verschiedenen Wegen durchgeführt werden. Zum einen bei konstantem chemischen Potential und zum anderen bei konstanter chemischer Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches. Da die zweite Methode für die hier durchgeführten Messungen die zielführende Vorgehensweise ist, wird nur die theoretische Beschreibung dieser Arbeitsmethode erläutert.

Man erhält dabei folgende Gleichung:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \left(\frac{1}{Y^2 M_w} \right) + \left(\frac{2A_2}{Y^2} \right) c + \left(\frac{3A_3}{Y^2} \right) c^2 \quad (2.53)$$

$$K = 2\pi n^2 \varphi_1 \left(\frac{dn}{dc} \right)_{\varphi_1 = \text{const}}^2 (N_A \lambda_0^4)^{-1} \quad (2.54)$$

$$Y = \left[1 + \alpha_a \left(\frac{dn_{\varphi_1 = \text{const}}}{d\varphi_1} \right) / \left(\frac{dn}{dc} \right)_{\varphi_1 = \text{const}} \right] \quad (2.55)$$

φ_1 : Volumenbruch der Lösungsmittelkomponente 1

$n_{\varphi_1 = \text{const}}$: Brechungsindex der Lösung bei der Zusammensetzung φ_1

$\left(\frac{dn}{dc} \right)_{\varphi_1 = \text{const}}$: Brechungsindexinkrement der Lösung bei der Zusammensetzung φ_1

$\left(\frac{dn_{\varphi_1 = \text{const}}}{d\varphi_1} \right)$: Änderung des Brechungsindex der Lösungsmittelmischung

α_a : selektiver Adsorptionskoeffizient
 $\alpha_a > 0$: Polymermolekül adsorbiert bevorzugt Komponente 1;
 $\alpha_a < 0$: Polymermolekül adsorbiert bevorzugt Komponente 2;
 $\alpha_a = 0$: normale Adsorption

Gleichung 2.53 kann man umformen zu:

$$M_{\text{app}} = Y^2 M_w \quad \text{und} \quad A_{2,\text{app}} = \frac{A_2}{Y^2} \quad (2.56)$$

M_{app} : scheinbare mittlere Molmasse des Polymers

$A_{2,\text{app}}$: scheinbarer zweiter Virialkoeffizient der Lösung

Das wahre Molekulargewicht und der wahre Virialkoeffizient kann nur dann bestimmt werden, wenn gilt: $Y = 0$. Dies ist genau dann erfüllt, wenn $\alpha_a = 0$ bzw. $(dn_{\phi_1 = \text{const}}/d\phi_1 = 0)$. Im Allgemeinen sieht man das apparente Molekulargewicht und den apparenten zweiten Virialkoeffizient als die wahren Werte an, wenn die folgende Bedingung bestätigt ist: $0,8 < Y < 1,2$.

Der selektive Adsorptionskoeffizient α_a ist in der vorliegenden Arbeit nach der nachstehenden Gleichung bestimmt worden:

$$M_{\text{app}} = M_w \left[1 + \alpha_a \frac{\frac{dn_{\phi_1 = \text{const}}}{d\phi_1}}{\left(\frac{dn}{dc}\right)_{\phi_1 = \text{const}}} \right]^2 \quad (2.57)$$

Dabei sind alle Größen bis auf α_a experimentell zu bestimmen.

Weiterhin ist mit dem selektiven Adsorptionskoeffizienten der relative Adsorptionsgrad \tilde{x}_1 eines Polymermonomers zu berechnen. Dabei gelten die folgenden Beziehungen:

$$\alpha_a = \frac{\tilde{x}_1 \bar{V}_1}{M_0} \quad \text{und} \quad \tilde{x}_1 = \frac{\tilde{N}_1 - N_1}{N} \quad (2.58)$$

- \bar{V}_1 : partielles Molvolumen des Lösungsmittels 1
- M_0 : Molmasse eines Polymermonomers
- N : Anzahl der Polymermonomere pro Volumeneinheit
- \tilde{N}_1 : Anzahl der Lösungsmittelmoleküle der Sorte 1 pro Volumeneinheit, die sich im Mittel an der Oberfläche einer Polymerkette aufhalten
- N_1 : Konzentration der Lösungsmittelmoleküle der Sorte 1 im polymerfreien Raum

Die Werte für \tilde{x}_1 liegen in der Regel zwischen 0 und 0,5. Weiterhin besteht keine Abhängigkeit zu der Molmasse des Polymermoleküls. Man vermutet, dass eine gleichmäßige Verteilung der adsorbierten Lösungsmittelmoleküle entlang der Polymerkette vorliegt. Für die meisten der untersuchten Systeme hängt der Wert des relativen Adsorptionsgrads nicht von der Temperatur ab.

2.2.3 Konsistenzüberprüfung für niedermolekulare Mischungen

Bei den durchgeführten HS-GC Flüssig-Dampf-Gleichgewichts-Messungen mit ausschließlich niedermolekularen Komponenten konnte die thermodynamische Konsistenz^{24,25} der gewonnenen Daten auf Grundlage der Gibbs-Duhem-Gleichung überprüft werden.

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (2.59)$$

Dabei ist x der Molenbruch und γ der Aktivitätskoeffizient und gilt in diesem Fall für einen isothermen-isobaren Fall. Findet man Abweichungen von dieser Beziehung, so sind entweder die Annahmen zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten oder die ermittelten experimentellen Daten inkonsistent.

Integral-Test. Durch Umstellen von Gleichung 2.59 erhält man folgende Beziehung:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0 \quad (2.60)$$

Bei einer Auftragung von $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ gegen x_1 sollten die Integrationsflächen ober- und unterhalb der Abszissenachse gleich groß sein. Dazu werden die Daten entweder durch eine Anpassung, z.B. mit Aktivitätskoeffizient-Modellen, oder durch eine sonstige geeignete Funktion beschrieben.

Zur Beurteilung der Konsistenz hat Jackson²⁴ Kriterien erstellt, die eine Einteilung der Daten in fünf Kategorien zulässt. Dazu wird die folgende Gleichung verwendet.

$$Q = \frac{\left(\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 \right)^2}{\int_0^1 \left(\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)^2 dx_1} \quad (2.61)$$

Die Werte der Größe Q haben einen Wertebereich zwischen Null und Eins (perfektes thermodynamisches Verhalten).

Tab. 2.2. Bewertung der thermodynamischen Konsistenz nach Jackson²⁴.

Q	Bewertung
0,0 – 0,6	nicht akzeptabler Wert
0,6 – 0,8	Grenzwert
0,8 – 0,9	mittelmäßiger Wert
0,9 – 0,95	guter Wert
0,95 – 1,0	sehr guter Wert

Eine weitere Möglichkeit der Beurteilung des Integraltests wird durch Gmehling et al.²⁵ angegeben.

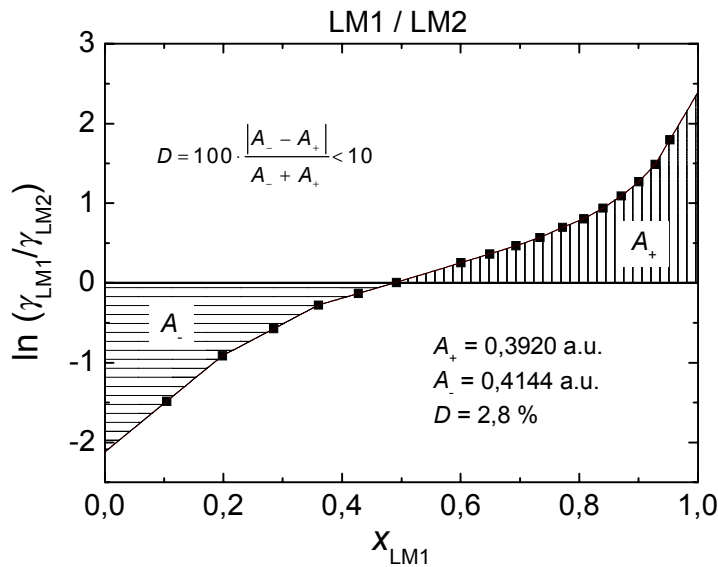


Abb. 2.7. Auswertung des Integraltests und Beurteilung nach Gmehling et al.²⁵.

Der Integral-Test ist eine notwendige aber nicht hinreichende Bedingung für thermodynamische Konsistenz. Daher sollte noch eine weitere Überprüfung durchgeführt werden.

Differential-Test. Durch Veränderung von Gleichung 2.59 erhält man folgende Beziehung:

$$-x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} = x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} \quad (2.62)$$

Auftragungen von $\ln \gamma_1$ sowie $\ln \gamma_2$ gegen x_1 werden ähnlich wie bei dem Integral-Test mit Fit-Kurven angepasst. Beide Funktionen sind voneinander unabhängig und werden gemäß Gleichung 2.62 differenziert.

Zur Beurteilung der Qualität der Daten betrachtet man folgende Gleichung:

$$Q = \frac{(A - B)^2}{A \cdot B} \quad (2.63)$$

wobei A der linken und B der rechten Seite von Gleichung 2.62 entspricht. Die Größe Q kann zwischen minus und plus Unendlich variieren, der Wert Null repräsentiert die perfekte thermodynamische Konsistenz. Ist Q negativ, so liegt eine thermodynamische Inkonsistenz vor. Positive Werte geben die relative Abweichung zwischen A und B im Vergleich zum geometrischen Mittel wieder.

2.2.4 Bestimmung des Wechselwirkungsparameters für niedermolekulare Mischungen

Die experimentelle Untersuchung von thermodynamischen Eigenschaften mittels der HS-GC gestattet im Allgemeinen nur die Bestimmung der Aktivitäten der niedermolekularen Bestandteile und der entsprechenden chemischen Potentiale (vgl. Abschnitt 2.1.2). Für ein binäres System aus LM/Polymer erhält man auf diese Weise den differentiellen Wechselwirkungsparameter (Herleitung mittels der Gleichheit der chemischen Potentiale). Die direkte Bestimmung des integralen Wechselwirkungsparameters für die Modellierung des Phasenverhaltens aufgrund der Direktminimierung der Gibbs'schen Mischungsenergie ist nur über die in Gleichung 2.24 gegebene Integration möglich. Gerade für Mehrkomponenten-Systeme mit mehreren flüchtigen Bestandteilen und mindestens einem Polymer führt diese Methode nicht zum gewünschten Ergebnis. Mit einer von Horst publizierten Methode²⁶ kann durch die Kenntnis der reduzierten Dampfdrücke ein System auf Basis der Flory-Huggins-Theorie mit den integralen Wechselwirkungsparametern thermodynamisch beschrieben werden.

Das folgende Gedankenexperiment am Beispiel eines ternären Systems aus zwei flüchtigen Komponenten und eines Polymers (Abbildung 2.8) soll die Auswertung erläutern.

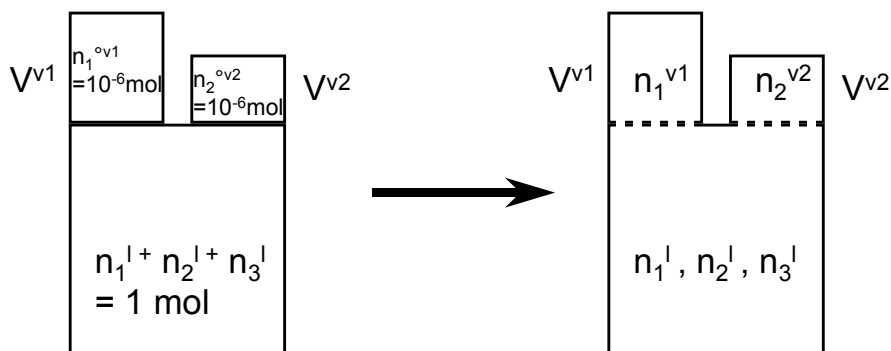


Abb. 2.8. Schema zur Erläuterung des Gedankenexperiments für die Bestimmung der integralen Wechselwirkungsparameter aus reduzierten Dampfdruckdaten.

Zu Beginn liege das System in drei voneinander getrennten Untersysteme vor, der flüssigen und den jeweils reinen dampfförmigen Phasen. In der Dampfphase liegt im Vergleich zu der flüssigen Phase wenig Substanz vor, so dass Konzentrationsänderungen in der flüssigen Phase durch Stofftransport nicht berücksichtigt werden müssen. Es wird angenommen, dass die Summe der Stoffmengen in der flüssigen Phasen 1 Mol beträgt und in den Gasphasen jeweils 10^{-6} Mol. Der Dampfdruck im Dampfraum wird als identisch zu denen der reinen LM angenommen. Unter Annahme der Idealität der Gase, beträgt das Volumen V^{vi} der Phasen:

$$V^{vi} = \frac{n_i^{0vi} RT}{p_i^0} \quad (2.64)$$

Im nächsten Schritt werden die Barrieren zwischen den Subsystemen entfernt und durch semipermeable Membranen ersetzt. Dabei sollen die Membranen nur für eine LM-Sorte durchlässig sein, so dass die Gasphasen reine Phasen bleiben. Nach Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts verringern sich die Dampfdrücke von p_i^0 zu p_i und die Stoffmengen von n_i^{0vi} zu n_i^{vi} . Damit ändern sich die Volumina der Gasphasen:

$$V^{vi} = \frac{n_i^{vi} RT}{p_i} \quad (2.65)$$

Im Fall der hier durchgeführten HS-GC-Messungen liegt ein isochorer Prozess vor, wobei das thermodynamische Gleichgewicht in Form der Helmholtz-Energie beschrieben werden kann. Für die flüssige Phase gilt

$$A^l = n_1^l \mu_1^{l*} + n_2^l \mu_2^{l*} + n_3^l \mu_3^{l*} + \Delta A_{\text{mix}}^l \quad (2.66)$$

μ_i^{l*} ist das chemische Potential der reinen Komponente i in der flüssigen Phase und ΔA_{mix}^l ergibt sich aus dem Mischen der drei Komponenten. Die Helmholtz-Energie A^v für die beiden Gasphasen beträgt

$$A^v = n_1^{v1} \mu_1^{v1*} (p_1^0) + n_2^{v2} \mu_2^{v2*} (p_2^0) + n_1^{v1} RT \ln \frac{p_1}{p_1^0} + n_2^{v2} RT \ln \frac{p_2}{p_2^0} - p_1 V^{v1} - p_2 V^{v2} \quad (2.67)$$

Die gesamte Helmholtz-Energie des Systems ist also durch die Einzelbeiträge aus der flüssigen und den dampfförmigen Phasen gegeben. Sie ist wiederum zerlegbar in einen konstanten A^{const} und einen variierenden Beitrag A^{var} .

$$A^{\text{const}} = (n_1^l + n_1^v) \mu_1^{l*} + (n_2^l + n_2^v) \mu_2^{l*} + n_3^l \mu_3^{l*} \quad (2.68)$$

$$A^{\text{var}} = (n_1^l N_1 + n_2^l N_2 + n_3^l N_3) \Delta \bar{A}_{\text{mix}}^l + n_1^{0v1} \frac{p_1}{p_1^0} RT \left(\ln \frac{p_1}{p_1^0} - 1 \right) + n_1^{0v1} \frac{p_2}{p_2^0} RT \left(\ln \frac{p_2}{p_2^0} - 1 \right) \quad (2.69)$$

$$A = A^{\text{const}} + A^{\text{var}} \quad (2.70)$$

Für ein System ist das thermodynamische Gleichgewicht durch die minimale Helmholtz-Energie gegeben. Die Größe ΔA_{mix}^l kann durch die segmentmolare Gibbs'sche Mischungs-

energie des Systems $\Delta\overline{G}$ ersetzt werden, da die Zusammensetzung der flüssigen Phase als konstant angesehen werden kann.

$$\begin{aligned}
 A^{\text{var}} &= (n_1^1 N_1 + n_2^1 N_2 + n_3^1 N_3) RT \left(\frac{\varphi_1}{N_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{N_2} \ln \varphi_2 + \frac{\varphi_3}{N_3} \ln \varphi_3 \right. \\
 &\quad \left. + g_{12} \varphi_1 \varphi_2 + g_{13} \varphi_1 \varphi_3 + g_{23} \varphi_2 \varphi_3 \right) \\
 &\quad + n_1^{\text{ovl}} \frac{p_1}{p_1^0} RT \left(\ln \frac{p_1}{p_1^0} - 1 \right) + n_1^{\text{ovl}} \frac{p_2}{p_2^0} RT \left(\ln \frac{p_2}{p_2^0} - 1 \right) \\
 &= \min
 \end{aligned} \tag{2.71}$$

Die Gleichung stellt den Zusammenhang zwischen den experimentell zugänglichen reduzierten Dampfdrücken und den integralen Wechselwirkungsparametern dar. (Die Erweiterung auf ternäre Wechselwirkungsparameter ist ohne weiteres möglich.)

Zur Anpassung von experimentellen Dampfdruckdaten werden mittels einer zweifach verschachtelten Iteration die Wechselwirkungsparameter solange variiert und theoretische Dampfdrücke berechnet, bis die Abweichung von theoretischen und experimentellen Werten minimal ist. Die innere Iteration (minimale Helmholtz-Energie) berechnet dabei zuerst durch vorgegebene Wechselwirkungsparameter die theoretischen reduzierten Dampfdrücke. Diese werden in einem zweiten Iterationsprozess mit den experimentell ermittelten Aktivitäten über die Summe der Fehlerquadrate verglichen. Daraufhin werden die Wechselwirkungsparameter so lange variiert, bis das Minimum der Fehlerquadratsumme gefunden wurde.

Durch diese Methode ist es möglich, Messungen der Aktivitäten von multinären Mischungen mit flüchtigen und schwerflüchtigen Komponenten auszuwerten und die Wechselwirkungsparameter zu bestimmen.

2.2.5 Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters

Nach der ursprünglichen Idee von Flory und Huggins sollte der eingeführte binäre Wechselwirkungsparameter eine Konstante darstellen. Experimentelle Untersuchungen zeigten jedoch bald, dass sich reale Systeme nur unzureichend mit diesem Ansatz beschreiben lassen. Aus diesen Gründen führten verschiedene Autoren Konzentrations- und Temperaturabhängigkeiten durch phänomenologische oder physikalisch abgeleitete Funktionen ein. Darüber hinaus sind aus experimentellen Befunden Hinweise auf die Notwendigkeit von ternären Wechselwirkungsparametern gegeben, die auch in dieser Arbeit bestätigt worden sind. Eine Auswahl dieser Ansätze sollen im Folgenden dargestellt werden.

Binäre Wechselwirkungsparameter:

Ansatz nach Kamide^{27,28}. Es handelt sich um einen rein phänomenologischen Ansatz, bei dem es sich um ein Polynom bezüglich χ und ein zweites Polynom nach $1/T$ handelt:

$$\chi = (\chi_0 + \chi_1\varphi_2 + \chi_2\varphi_2^2 + \dots) \left(1 + \frac{a}{T} + \frac{b}{T^2} + \dots \right) \quad (2.72)$$

Ansatz nach Koningsveld und Kleintjens²⁹. Für polymerhaltige Mischungen entwickelten Koningsveld und Kleintjens eine Gleichung auf Grundlage der Gittertheorie. Hierbei wird die Wechselwirkung zwischen einem Lösungsmittel und dem Polymer durch die Anzahl ihrer Kontakte und dem Oberflächenbruch der Komponenten bestimmt.

$$\chi = \alpha + \frac{\beta(1-\gamma)}{(1-\gamma\varphi_2)^2} \quad g = \alpha + \frac{\beta}{1-\gamma\varphi_2} \quad (2.73)$$

Die Parameter α , β und γ haben dabei im Gegensatz zum Ansatz von Kamide physikalisch-chemische Bedeutungen. Die Kontaktenergie wird durch den Parameter β beschrieben, der die enthalpischen Beiträge der Nichtidealität beinhaltet und auch eine Temperaturabhängigkeit aufweist:

$$\beta = \beta_0 + \frac{\beta_1}{T} \quad (2.74)$$

Der Parameter γ beschreibt das Verhältnis der Segmentoberflächen σ_i der Komponenten.

$$\gamma = 1 - \frac{\sigma_p}{\sigma_{LM}} \quad (2.75)$$

Die Oberflächenbrüche können nach einem Ansatz von Huggins^{30,31} berechnet werden. Für die Polymere sind im Allgemeinen keine Oberflächen verfügbar und müssen deshalb abgeschätzt werden. Dies ist nach der Methode von Bondi³² möglich, die durch geometrische Überlegungen aus van der Waals-Radien Oberflächen und Volumina von Molekülbestandteilen gewinnt. Bei dem dritten Parameter α handelt es sich um einen empirisch hinzugefügten entropischen Parameter.

Ansatz nach Redlich und Kister³³. Im Rahmen der Auslegung von Destillationskolonnen entwickelten Redlich und Kister eine Gleichung, mit der sie die thermodynamischen Eigenschaften von niedermolekularen Mischungen (zwei und mehr Komponenten) beschreiben können. Dabei wird die Konzentrationsabhängigkeit der Gibbs'schen Exzessenergie $\Delta G^E / RT$ mit Hilfe einer Potenzreihe bezüglich der Konzentration $(2x-1)$ entwickelt.

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = x(1-x) \left[B + C(2x-1) + D(2x-1)^2 + \dots \right] \quad (2.76)$$

Durch Umformung des Ansatzes auf polymerhaltige Systeme erhält man einen Ausdruck für die segmentmolare Gibbs'sche Restenergie $\frac{\Delta \bar{G}^E}{RT}$ eines binären Systems:

$$g_{12} = b + c(2\varphi_1 - 1) + d(2\varphi_1 - 1)^2 + e(2\varphi_1 - 1)^3 + \dots \quad (2.77)$$

Durch geschickte Wahl der Potenzreihe ergeben sich durch die Koeffizienten Klassifizierungsmöglichkeiten für Mischungen (fünf unterschiedliche Typen).

Ansatz nach Wilson³⁴. Auch bei Wilson findet man einen Ansatz zur Beschreibung der Gibbs'schen Exzessenergie für Mischungen mit zwei oder mehr Komponenten. Die Beziehung lässt sich für die Randbereiche $x_i = 0$ und $x_i = 1$ auf das Henry'sche bzw. das Raoult'sche Gesetz zurückführen

$$\frac{\Delta \bar{G}^E}{RT} = - \sum_i x_i \ln \left(1 - \sum_j x_j A_{ji} \right) \quad (2.78)$$

mit A_{ji} als anpassbaren Parametern ($A_{ii} = 0, A_{ji} \neq A_{ij}$). Durch die Anpassung dieser Gleichung zur Beschreibung polymerhaltiger Systeme erhält man für den Wechselwirkungsparameter g_{12} in Abhängigkeit der Volumenbrüche φ_i und der Segmentzahlen N_i .

$$g_{12} = - \frac{1}{N_1 \varphi_2} \ln(1 - A_{21} \varphi_2) - \frac{1}{N_2 \varphi_1} \ln(1 - A_{12} \varphi_1) \quad (2.79)$$

Für positive Abweichungen der Idealität sind die anpassbaren Parameter ebenfalls positiv, bei negativen Abweichungen negativ. Für eine ideale Mischung sind die Parameter Eins und für reale nehmen sie Werte kleiner als Eins an.

Ansatz nach Prausnitz^{35,36} (nonrandom-two-liquid theory – NRTL). Mischungen, die keine statistische Verteilung ihrer Komponenten in einer Lösung ausbilden, können nicht durch konzentrationsabhängige Wechselwirkungsparameter beschrieben werden. Prausnitz entwickelte eine Gleichung für die Gibbs'sche Exzessenergie von flüssigen Mischungen basierend auf Scott's „two-liquid model“, die in der Lage ist, diese lokalen nicht-statistischen Zusammensetzungen zu beschreiben. Dazu betrachtet man die umliegenden Segmente zu einem Zentralsegment (am Beispiel einer binären Mischung). Die Gibbs'sche Mischungsenthalpie setzt sich dann zusammen aus den Einzelbeiträgen der Wechselwirkungsenergien zwischen Segmenten gleicher Art (i-i), ϵ_{ii} und zwischen unterschiedlichen Segmenten (i-j), ϵ_{ij} .

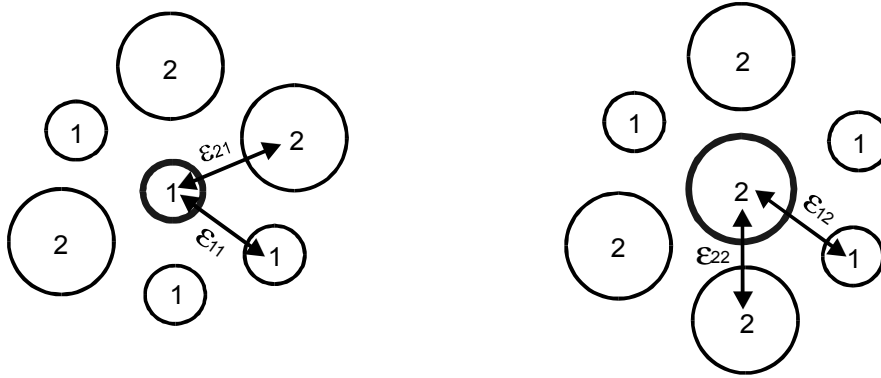


Abb. 2.9. Schematische Darstellung der Wechselwirkungsenergien von zwei unterschiedlichen Zentralsegmenten in einer binären Mischung.

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = -q \left[x_1 \ln(x_1 + x_2 G_{21}) + x_2 \ln(x_2 + x_1 G_{12}) \right] + p x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right] \quad (2.80)$$

Die Parameter sind wie folgt definiert:

$$G_{12} = \rho_{12} \exp(-a_{12} \tau_{12}) \quad G_{21} = \rho_{21} \exp(-a_{12} \tau_{21}) \quad (2.81)$$

$$\tau_{12} = \frac{\varepsilon_{12} - \varepsilon_{22}}{RT} \quad \tau_{21} = \frac{\varepsilon_{21} - \varepsilon_{11}}{RT} \quad (2.82)$$

Durch Einsetzen der Werte aus Tabelle 2.3 für die Parameter p , q , ρ und α in die verallgemeinerte Gleichung 2.80, können die Ausdrücke von Wilson, Heil und NRTL erhalten werden.

Tab. 2.3. Parameter für die verallgemeinerte Gleichung der Gibbs'schen Exzessenergie einer binären Mischung.

Gleichung	p	q	ρ	α
Wilson	0	1	v_i/v_j	1
Heil	1	1	v_i/v_j	1
NRTL	1	0	1	α_{ij}

Durch Umformung auf polymerhaltige Mischungen erhält man für den integralen Wechselwirkungsparameter Gleichung 2.83.

$$g_{12} = \frac{\varepsilon_1}{RTN_2} \frac{\exp\left(\frac{-a\varepsilon_1}{RT}\right)}{\varphi_1 + \frac{\varphi_2}{N_2} \exp\left(\frac{-a\varepsilon_1}{RT}\right)} + \frac{\varepsilon_2}{RTN_2} \frac{\exp\left(\frac{-a\varepsilon_2}{RT}\right)}{\frac{\varphi_2}{N_2} + \varphi_1 \exp\left(\frac{-a\varepsilon_2}{RT}\right)} \quad (2.83)$$

Die Größe a gibt das nicht-statistische Verhalten wieder und ist wie auch ε_1 und ε_2 eine anpassbare Größe. Für Mehrkomponentensysteme wird als allgemeine Gleichung für die Gibbs'sche Restenergie folgender Ausdruck gewonnen:

$$\frac{\overset{=R}{\Delta G}}{RT} = \sum_{i=1}^n \frac{\varphi_i}{N_i} \frac{\sum_{j=1}^n \frac{\varphi_j}{N_j} \tau_{ji} \exp(-a_{ji} \tau_{ji})}{\sum_{k=1}^n \frac{\varphi_k}{N_k} \exp(-a_{ki} \tau_{ki})} \quad (2.84)$$

Dabei gilt $a_{ji} = a_{ij}$ und $a_{ki} = a_{ik}$.

Lattice-Cluster-Theory^{33,35,37} (LCT). Aufgrund systematischer Abweichungen des Flory-Huggins und des quasichemischen Modells (zu kleine Mischungslücken) sowie etlicher anderer Ansätze entwickelte Freed et. al. eine Gitter-Feld-Theorie für Polymerlösungen, die formal eine exakte mathematische Lösung des Flory-Huggins-Gittermodells darstellt. Allerdings ist sie für praktische Anwendungen zu schwierig und wurde vereinfacht. In einem ersten Schritt werden Polymerlösungen durch ein Flory-Huggins Gitter beschrieben („primary lattice“). Die Helmholtz'sche Mischungsenergie dieses Gitters ist wie folgt definiert:

$$\frac{\Delta A}{N_r kT} = \frac{\varphi_1}{r_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{r_2} \ln \varphi_2 + \sum_m \sum_n a_{mn} \varphi_1^m \varphi_2^n \quad (2.85)$$

Die Parameter a_{mn} sind Funktionen der Segmentzahlen r_i und der Energieparameter:

$$a_{11} = \frac{4}{9} c_s \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)^2 + 2\tilde{\varepsilon}$$

$$a_{21} = \frac{\tilde{\varepsilon}}{r_2} \qquad a_{12} = \frac{\tilde{\varepsilon}}{r_1}$$

$$a_{22} = -\frac{3c_2 \tilde{\varepsilon}^2}{2} \quad (2.86)$$

Die Werte für c_s und für c_2 betragen 0,3 bzw. 1,074. $\tilde{\epsilon}$ ist ein reduzierter Wechselwirkungsparameter und wird definiert durch

$$\tilde{\epsilon} = \frac{\epsilon_{11} + \epsilon_{22} - 2\epsilon_{12}}{kT} \quad (2.87)$$

Aufgrund von Segment-Segment-Wechselwirkung durch Wasserstoffbrückenbindung, Donor-Akzeptor- oder Dipol-Dipol-Wechselwirkung treten Störungen des primären Gitters auf. Diese werden durch ein Ising-Modell beschrieben und als „secondary lattice“ bezeichnet. Mit der Annahme, dass primäres und sekundäres Gitter voneinander unabhängig seien, wird das sekundäre Gitter als Störung des primären angesehen.

$$\frac{\Delta A_{\text{sec,ij}}}{N_{\text{ij}}kT} = \frac{2}{z} \left[\begin{array}{l} \eta \ln \eta + (1-\eta) \ln(1-\eta) - \frac{z\delta\tilde{\epsilon}_{\text{ij}}\eta^2}{2} \\ - \frac{c_2 z (\delta\tilde{\epsilon}_{\text{ij}})^2 \eta^2 (1-\eta)^2}{4} - c_{10} z (\delta\tilde{\epsilon}_{\text{ij}})^{10} \eta^{10} (1-\eta)^{10} \end{array} \right] \quad (2.88)$$

η : Oberflächenbruch für orientierte Wechselwirkung (0,3)

$\delta\tilde{\epsilon}_{\text{ij}}$: zusätzliche Energie

$$c_{10} = 5515,1 - 5135,1 \cdot c_2$$

Berücksichtigt man das sekundäre Gitter, so ist die Größe $\tilde{\epsilon}$ durch $\tilde{\epsilon} + 2\Delta A_{\text{sec,ij}} / N_{\text{ij}}kT$ zu ersetzen. Damit benötigt man für die Berechnung des Wechselwirkungsparameters nur einen anpassbaren Parameter $\tilde{\epsilon}$. Sollten Systeme damit nicht beschrieben werden können, so ist es möglich, einen „size parameter“ c_r ($c_r = r_2(\text{Fit}) / r_2(0)$) einzuführen.

Ternäre Wechselwirkungsparameter:

Die meisten Arbeiten im Zusammenhang mit ternären oder höheren Systemen verwenden zur thermodynamischen Beschreibung der Phasendiagramme ausschließlich binäre Wechselwirkungsparameter g_{ij} . Ternäre Wechselwirkungsparameter g_{ijk} werden hauptsächlich für theoretische Überlegungen herangezogen. Für praktische Anwendungen sind sie meist nicht von Relevanz (man geht davon aus, dass sie im Allgemeinen vernachlässigt werden können), da ihre Bestimmung auf experimenteller Basis nur schwierig durchzuführen ist. Durch die Methode der HS-GC ist es jedoch möglich, die in dieser Arbeit untersuchten ternären Mischungen aus zwei flüchtigen Substanzen und einer nicht-flüchtigen Komponente im Hinblick auf die reduzierten Dampfdruckdaten zu charakterisieren und mit Modellrechnungen auf Basis der binären Wechselwirkungsparameter zu vergleichen.

In der Literatur sind nur wenige Ausdrücke zur Beschreibung von ternären Parametern zu finden. Der von Figueruelo et al.³⁸ entwickelte Ansatz berücksichtigt verdünnte Lösungen

eines Polymeren (3) in einem Mischlösungsmittel (1,2). Dabei wird angenommen, dass zwei hypothetische „koexistierende Phasen“ (umgebende Lösungsmittelmischung, binär, und das gequollene Polymerknäuel, ternär) miteinander im Gleichgewicht stehen. Die theoretische Beschreibung eines solchen Systems lautet

$$g_{123}(\varphi_1^*, \varphi_3) = g_{123}^0(\varphi_1^*) + \varphi_3 \left(\frac{\partial g_{123}}{\partial \varphi_3} \right)_{\varphi_1^*, \varphi_3 \rightarrow 0} \quad (2.89)$$

$$\varphi_1^* = \frac{\varphi_1}{\varphi_1 + \varphi_2}$$

wobei φ_1^* der Volumenbruch der Komponente 1 bezogen auf die niedermolekulare Mischung und $g_{123}^0(\varphi_1^*)$ den ternären Wechselwirkungsparameter bei verschwindend kleiner Konzentration des Polymeren beschreibt. Es wird angenommen, dass der ternäre Wechselwirkungsparameter durch geeignete Kombination der drei binären ausgedrückt werden kann, die jeweils durch die Anwesenheit der dritten Komponente gestört werden. Eine weitere Vereinfachung für verdünnte Lösungen stellt die Annahme dar, dass die größte Änderung des Wechselwirkungsparameters durch die niedermolekularen Komponenten verursacht wird. Unter Berücksichtigung dieser Annahmen erhält man aus Gleichung 2.89 für den ternären Wechselwirkungsparameter folgenden Ausdruck:

$$g_{12P}(\varphi_1^*, \varphi_P) = g_{12}(\varphi_1^*) \frac{g_{1P}^0 g_{2P}^0}{1 - g_{1P}^0 \frac{\partial g_{2P}}{\partial \varphi_P} - g_{2P}^0 \frac{\partial g_{1P}}{\partial \varphi_P}} + \quad (2.90)$$

$$+ \varphi_P g_{12}(\varphi_1^*) \frac{g_{1P}^0 \frac{\partial g_{2P}}{\partial \varphi_P} + g_{2P}^0 \frac{\partial g_{1P}}{\partial \varphi_P}}{1 - g_{1P}^0 \frac{\partial g_{2P}}{\partial \varphi_P} - g_{2P}^0 \frac{\partial g_{1P}}{\partial \varphi_P}}$$

Mit dieser Gleichung sollte es nun mit Kenntnis der binären Wechselwirkungsparameter möglich sein, den ternären g_{123} zu berechnen. Als Einschränkung muss aber festgehalten werden, dass diese Theorie streng nur für verdünnte Polymerlösungen gilt. Durch Erweiterung speziell für das FM/Polymer System kann aber auch der gesamte Konzentrationsbereich betrachtet werden.

2.3 Grenzflächenverhalten von polymerhaltigen Mischungen

Fast immer wird die Grenze zwischen zwei unverträglichen Phasen als Grenzfläche bezeichnet. Gerade aber bei flüssig-flüssig Systemen handelt es sich in der Realität um einen kontinuierlichen Übergang mit einer gewissen Schichtdicke, in der sich die Eigenschaften der beiden Phasen nicht sprunghaft ändern. Betrachtet man den Konzentrationsverlauf, so erhält man folgendes Profil:

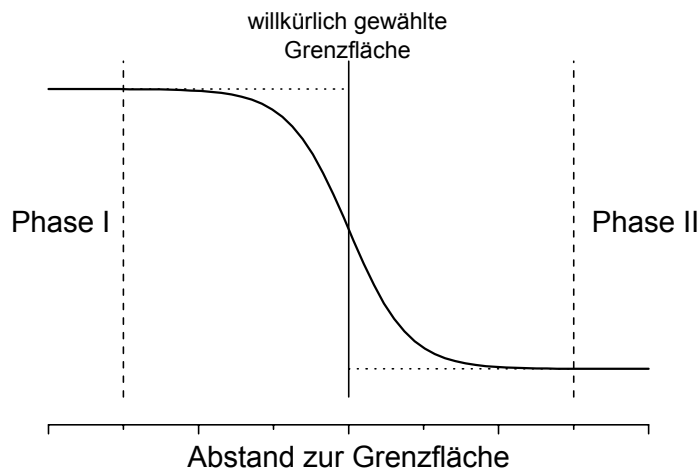


Abb. 2.10. Schematische Darstellung der Grenzschicht zwischen den Phasen I und II. Die gestrichelten Linien entsprechen Referenzgrenzflächen, die die eigentliche Grenzschicht eingrenzen³⁹.

Grenzflächenspannung. Das Verhalten von Grenzflächen lässt sich auf zwei Wegen physikalisch beschreiben. Zum einen durch klassische Mechanik, zum anderen durch Grundgesetze der chemischen Thermodynamik.

Bildet eine kondensierte Phase eine Grenzfläche aus, so sind die physikalischen Eigenschaften der Grenzfläche in die Beschreibung des energetischen Verhaltens der Phase mit einzu beziehen. Die Änderung der freien Enthalpie einer solchen Phase ist dann nicht nur eine Funktion der Temperatur T und des äußeren Drucks p , sondern zusätzlich noch abhängig von der Ober- bzw. Grenzfläche A :

$$G = f(T, p, A) \quad (2.91)$$

Bei der Entwicklung des totalen Differentials der freien Enthalpie tritt auch die Grenzfläche A als Zustandsvariable auf:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,A} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,A} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T} dA \quad (2.92)$$

Für isotherme und isobare Bedingungen ($p, T = \text{const}$) vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,A} dA \quad (2.93)$$

Die partielle Ableitung der Änderung der freien Enthalpie nach der Grenzfläche kann man als Grenzfächekoeffizient der freien Enthalpie auffassen:

$$\sigma = \gamma = \left(\frac{\partial G_0}{\partial A} \right)_{p,T} \quad \text{bzw.} \quad dG_0 = \gamma dA \quad (2.94)$$

Die oben erwähnte Definition aus der Mechanik basiert auf dem Bestreben eines Systems, seine Grenzfläche zu minimieren, um so den energetisch günstigsten Zustand zu erreichen. Betrachtet man einen Tropfen in einer Umgebung, so bedeutet der Transport von Teilchen in den Tropfen eine Vergrößerung desselben und an dem System wird Arbeit verrichtet.

$$dW = \sigma dA \quad (2.95)$$

Der Koeffizient σ entspricht der Grenzflächenspannung und korreliert die geleistete Arbeit (dW) mit der Änderung der Grenzfläche (dA) zwischen zwei Phasen.

Theorie der Grenzflächenspannung. In der Literatur werden verschiedene Ansätze genannt, die Grenzflächenspannung und den Zusammenhang mit den Systemeigenschaften auf empirischen oder theoretischen Weg vorherzusagen.

Die Regel nach **Antonow**⁴⁰ besagt, dass sich die Grenzflächenspannung σ_{AB} aus der Differenz der Oberflächenspannungen γ_i der einzelnen Phasen abschätzen lässt.

$$\sigma_{AB} = \left| \gamma_{A(B)} - \gamma_{B(A)} \right| \quad (2.96)$$

Auch **Fowke**⁴¹ fand eine empirische Beziehung zwischen der Grenzflächenspannung einer koexistierenden Lösung und den Oberflächenspannungen der jeweiligen Phasen:

$$\sigma_{AB} = \left(\sqrt{\gamma_A} - \sqrt{\gamma_B} \right)^2 \quad (2.97)$$

Einer theoretischen Überlegung zufolge fanden **Girifalco und Good**⁴² eine Beziehung, bei der sie die freie Energie berücksichtigten. Diese Energie muss aufgebracht werden, um die Grenzfläche zwischen den Flüssigkeiten A und B zu vergrößern, abzüglich der Wechselwirkungsenergie an der Grenzfläche.

$$\sigma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2\Phi \sqrt{\gamma_A \gamma_B} \quad (2.98)$$

Dabei ist der Wechselwirkungsparameter Φ eine Funktion der molaren Volumina der beiden Flüssigkeiten und γ_i die Oberflächenspannung der jeweiligen Phase. Die Wechselwir-

kungen werden hervorgerufen durch Dispersions-, Dipol-Dipol-Beiträge sowie durch Wasserstoffbrückenbindungen.

Die **Cahn-Hillard-Theorie**⁴³ eignet sich im Besonderen zur Beschreibung flüssiger Systeme. Grundlage dieser Theorie ist die mathematische Beschreibung der freien Energie f pro Molekül in Abhängigkeit der lokalen Zusammensetzung des Systems und des lokalen Konzentrationsgradienten:

$$f(c, \nabla c, \nabla^2 c, \dots) = f_0(c) + \kappa_1 \nabla^2 c + \kappa_2 (\nabla c)^2 + \dots \quad (2.99)$$

Die Größe f_0 entspricht der freien Energie pro Molekül für eine homogene Lösung und $\nabla c = (\partial c / \partial x)$. Am folgenden Diagramm soll das verdeutlicht werden:

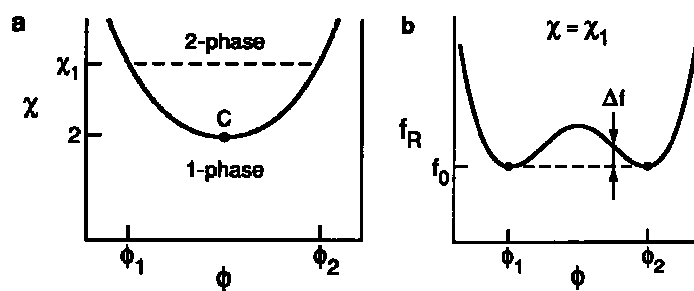


Abb. 2.11. Phasendiagramm (a) und freie Energie pro Molekül (b)⁴⁴.

Die freie Energie des Gesamtsystems G erhält man über die Integration aller Einzelenergien der Moleküle:

$$G = A \cdot N_V \int_V \left[f_0(c) + \kappa \left(\frac{dc}{dx} \right)^2 \right] dx \quad (2.100)$$

- A : Grenzfläche
 N_V : Anzahl der Moleküle pro Einheitsvolumen
 κ : Parameter

Die resultierende freie Energie des Gesamtsystems ist nicht gleich der Summe der jeweiligen freien Energie der beiden Phasen. Die sich ergebende Differenz entspricht der Grenzflächenspannung:

$$\sigma = N_V \int_{-\infty}^{\infty} \left[\Delta f(c) + \kappa \left(\frac{dc}{dx} \right)^2 \right] dx \quad (2.101)$$

Der Parameter κ ist temperatur- und konzentrationsabhängig und kann durch einen enthalpischen und entropischen Anteil⁴⁵ ausgedrückt werden. Man erhält für ein Lösungsmittel/Polymer-System folgende Gleichungen:

$$\text{enthalpischer Anteil} \quad \kappa_{1H} = \frac{1}{3} R_{G2}^2 \chi_{1S} \quad (2.102)$$

$$\text{entropischer Anteil} \quad \kappa_{1S} = \frac{R_{G2}^2}{3} \left(\frac{1}{N_2 \varphi_2} + \frac{1}{1 - \varphi_2} \right) \quad (2.103)$$

R_{G2} : Gyrationradius des Polymermoleküls

φ_2 : Volumenbruch des Polymeren

N_2 : Polymerisationsgrad

Am kritischen Punkt eines Systems nimmt die Grenzflächenspannung den Wert Null an. Betrachtet man für ein binäres LM/Polymer-System die Grenzflächenspannung gegen die reduzierte Temperatur ($\tau = (T_c - T)/T_c$), so sind drei verschiedene Bereiche erkennbar⁴⁶.

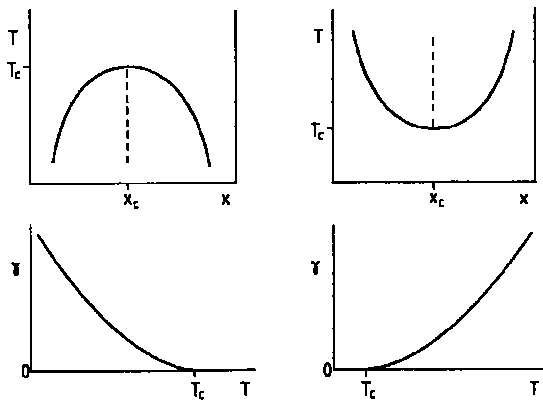


Abb. 2.12. Phasendiagramme mit einem UCST- bzw. LCST-Verhalten und deren qualitativer Verlauf der Grenzflächenspannung⁴⁷.

Bereich I befindet sich in der Nähe des kritischen Punktes und hat folgende Eigenschaften: Der Übergangsbereich von Phase 1 zu Phase 2 ist wesentlich größer als das Polymerknäuel und der Molekulargewichtseinfluss auf die Grenzflächenspannung ist klein ($\sigma \propto N^{-1/4}$, mit N als Polymerisationsgrad). Nimmt der Abstand zum kritischen Punkt zu (Bereich II), so wird die Grenzschicht kleiner im Vergleich zum Polymerknäuel und der Molekulargewichtseinfluss gewinnt an Bedeutung. Experimente zeigen, dass ein höheres Molekulargewicht eine kleinere Grenzflächenspannung bewirkt. Entfernt man sich noch weiter vom kritischen Punkt (Bereich III), so wird die Grenzflächenspannung wieder unabhängig vom Molekulargewicht. Liegt ein sehr hohes Molekulargewicht vor (kritische Temperatur ist nahe der θ -Temperatur), so ist kein Einfluss des Molekulargewichts auf die Grenzflächenspannung über den ganzen Temperaturbereich feststellbar.

In dem oben beschriebenen Bereich I gelten die sog. Skalengesetze^{48,49}, mit denen man verschiedene Größen korrelieren kann. Die Gesetze haben die allgemeine Form:

$$f(x) = A \cdot x^B \quad (2.104)$$

Dabei sind A und B Parameter, mit A als systemspezifischer Konstante und B als dem kritischen Exponenten für die jeweilige Gesetzmäßigkeit. Aufgrund theoretischer Überlegungen sind die kritischen Exponenten systemunabhängig und stellen universelle Größen dar. In der Literatur sind zwei verschiedene Theorien erwähnt: die mean-field-Theorie (MF) (basierend auf dem Ansatz von Flory und Huggins^{1,2}, Gittertheorie) sowie das Ising-Modell⁵⁰ (IS) (Wechselwirkungen geringer Reichweite). Bei dem letzteren Ansatz betrachtet man die Ausrichtung eindimensionaler Spins, wobei die Anordnung größerer Bereiche durch Ketten von Wechselwirkungen zwischen den nächsten Nachbarn geschieht (kooperative Wechselwirkung⁵¹). Für das dreidimensionale Ising-Modell erhält man nur näherungsweise Lösungen.

Folgende Skalengesetze sind für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme von Interesse:

$$\sigma = \hat{\sigma}_{\Delta\rho} (\Delta\rho)^\kappa \quad (2.105)$$

$$\sigma = \hat{\sigma}_{\Delta\varphi} (\Delta\varphi)^{\mu/\beta} \quad \text{Ref. }^{52} \quad (2.106)$$

$$\sigma = C \cdot \overline{M}_w^\delta (\Delta\varphi)^\zeta \quad \text{Ref. }^{53} \quad (2.107)$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot |c - c_0|^{2\nu/(1-\alpha)} \quad \text{Ref. }^{54} \quad (2.108)$$

$\Delta\rho$: Dichteunterschied zwischen den entmischten Phasen

$\Delta\varphi$: Konodenlänge

c, c_0 : Konzentration

Die kritischen Exponenten haben nach der mean-field- und Ising-Theorie folgende Werte:

Tab. 2.4. Kritische Exponenten nach mean-field bzw. Ising.

Exponent	mean-field	Ising
κ	nicht definiert	nicht definiert
μ / β	3,00	3,88
δ	0,50	0,48
ζ	3,00	3,88
α	1/8	
β	5/16	
ν	5/8	

Durch die Einführung einer neuen Größe ε , der sog. Hump-Energie, lassen sich ebenfalls Skalengesetze ausdrücken.

Unter der sog. Hump-Energie versteht man die Fläche zwischen der Kurve der segmentmolaren Gibbs'schen Mischungsenergie und der Doppeltangente in dem Konzentrationsbereich der beiden koexistierenden Phasen φ_2^I und φ_2^{II} (vgl. Abbildung 2.13).

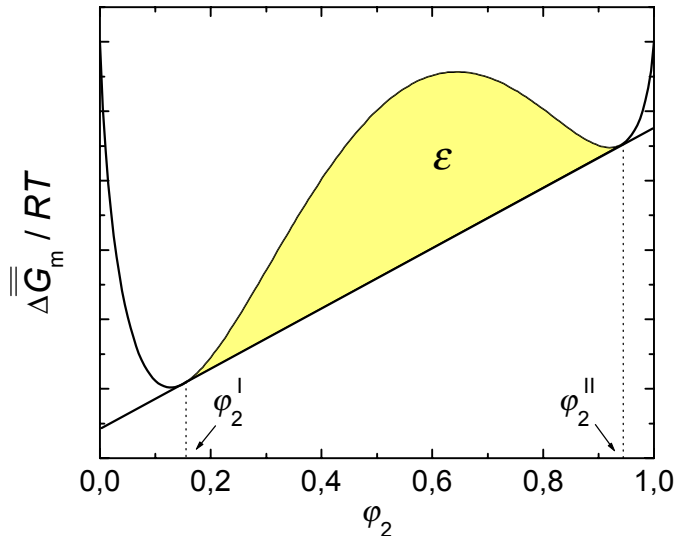


Abb. 2.13. Schematische Darstellung der Hump-Energie.

In mathematischer Form dargestellt:

$$\varepsilon = \frac{1}{RT} \int_{\varphi_2^I}^{\varphi_2^{II}} \left\{ \begin{array}{l} \left[\frac{\overline{G}_m(\varphi_2^I) - \overline{G}_m(\varphi_2^{II})}{\varphi_2^I - \varphi_2^{II}} \right] \varphi_2 + \overline{G}_m(\varphi_2^{II}) \\ - \left[\frac{\overline{G}_m(\varphi_2^I) - \overline{G}_m(\varphi_2^{II})}{\varphi_2^I - \varphi_2^{II}} \right] \varphi_2^{II} - \overline{G}_m(\varphi_2) \end{array} \right\} d\varphi_2 \quad (2.109)$$

Im Zusammenhang mit der Hump-Energie lassen sich folgende Skalengesetze formulieren:

$$\varepsilon = \hat{\varepsilon}_{\Delta\varphi} (\Delta\varphi)^{\xi/\beta} \quad (2.110)$$

$$\sigma = \hat{\sigma}_\varepsilon \varepsilon^\varphi \quad (2.111)$$

Die kritischen Exponenten sind in Tabelle 2.5 zusammengefasst:

Tab. 2.5. Kritische Exponenten nach mean-field und Ising.

Exponent	mean-field	Ising
ξ / β	5,00	6,81
φ	0,60	0,57

3 Experimentelles

3.1 Substanzen

Organische Lösungsmittel. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden als Lösungsmittel Butanon-2 und Toluol und als Fällungsmittel Methanol, Ethanol, n-Propanol und n-Pentanol verwandt. In der nachfolgenden Tabelle sind deren charakteristische Daten sowie die jeweiligen Bezugsquellen aufgeführt:

Tab. 3.1. Charakteristische Daten und Bezugsquellen der verwendeten Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Hersteller	Reinheitsgrad
Butanon-2 (MEK)	Fluka	puriss. p.a. > 99,5 %
Toluol (TL)	Merck	zur Analyse
Methanol (MeOH)	Merck	zur Analyse
Ethanol (EtOH)	Merck	LiChrosolv > 99,9 %
n-Propanol (n-PropOH)	Fluka	puriss. p.a. > 99,5 %
n-Pentanol (n-PentOH)	Fluka	puriss. p.a. > 99,5 %

Die genannten Lösungsmittel wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Da schon geringste Spuren von Wasser die Eigenschaften der Alkohole stark beeinflussen, sind nur kleine Gebindegrößen zum Einsatz gekommen und nach erstem Öffnen mit Argon überschichtet sowie mit Molekularsieb versetzt worden.

Polymere. Im Rahmen der Arbeit wurden die technischen Produkte Polystyrol und Polydimethylsiloxan untersucht.

Tab. 3.2. Verwendete Polymere. Die Zahl hinter der Abkürzung des Polymers gibt das Molekulargewicht in kg/mol an (aus GPC-Messungen), der Buchstabe „n“ kennzeichnet das Zahlenmittel und „w“ das Gewichtsmittel.

	Polystyrol	Polydimethylsiloxan
kommerzielle Bezeichnung	Vestyron 116-30	AK 5000
Hersteller	Hüls	Wacker GmbH
hier verwendete Bezeichnung	PS 133n	PDMS 50n
$M_w / \text{kg mol}^{-1}$	233w	75w

Die folgenden Gleichungen geben die Dichten (g/cm^3) der beiden Polymere in Abhängigkeit der Temperatur wieder:

$$\rho_{\text{PS}} = 1,0865 - 6,190 \cdot 10^{-4} \vartheta + 1,360 \cdot 10^{-7} \vartheta^2 \quad \text{Referenz }^{55} \quad (3.1)$$

$$\rho_{\text{PDMS}} = 0,97 / \left[1 + 9,2 \cdot 10^{-4} (\vartheta - 25) + 4,5 \cdot 10^{-7} (\vartheta - 25)^2 \right] \quad \text{Referenz }^{56} \quad (3.2)$$

3.2 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) wird als Relativmethode verwendet, um Polymere bzgl. ihres Molekulargewichtes und ihrer Molekulargewichtsverteilung zu charakterisieren.

Die GPC ist dabei eine spezielle Form der HPLC (High Performance Liquid Chromatography). Eine Lösung des Polymers wird mit einem Druck von 30-100 bar durch eine oder mehrere Säulen gefördert, die mit einem makroporösen Gel mit verschiedenen weiten Poren gefüllt sind. Im Unterschied zur HPLC erfolgt eine Trennung durch Größenausschluss in den Poren des Gels (hydrodynamisches Volumen) und nicht durch Adsorption an das Säulenmaterial. Teilchen gleicher Größe wandern im Idealfall gleich schnell, unabhängig von ihrer chemischen Konstitution. Je kleiner die Moleküle sind, desto höher ist die Verweildauer in den Poren, d.h. der Austritt aus der Säule erfolgt später und das Elutionsvolumen ist höher.

Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgt als Relativmethode, d.h. die Beziehung zwischen Elutionsvolumina und den Molekulargewichten muss durch eine Kalibrierung bestimmt werden und hängt von den Messbedingungen, der Säulenart, dem Lösungsmittel, etc. ab. Mit Hilfe der universellen Kalibrierung können Eichkurven ineinander umgerechnet werden. Dazu muss bekannt sein, wie das hydrodynamische Volumen V_h des Polymerknäuels mit dem Molekulargewicht zusammenhängt. Diese Beziehung ist über die bekannten Mark-Houwink-Parameter K und a gegeben.

$$M_{\text{Probe}} = \left[\frac{K_{\text{eich}}}{K_{\text{Probe}}} \cdot M_{\text{eich}}^{a_{\text{eich}}+1} \right]^{1/(a_{\text{Probe}}+1)} \quad (3.3)$$

Änderungen in der Säule oder andere Versuchsbedingungen, die die Reproduzierbarkeit beeinflussen, begegnet man im Hinblick auf die Auswertung durch Zusetzen einer niedermolekularen Substanz (z.B. Toluol). Das Elutionsvolumen der Polymerprobe wird durch das Elutionsvolumen des Standards korrigiert.

Die Daten der GPC-Anlage sind in Tabelle 7.2 im Anhang zusammengestellt.

3.3 Dichtemessung

Für die Untersuchungen der organischen Lösungsmittel sowie der koexistenten Phasen bezüglich ihrer Dichte wurde ein Dichtemessgerät DMA 48 der Firma Anton Paar GmbH, Graz, Österreich, eingesetzt^{57,58}.

Das Messprinzip dieses Gerätes beruht auf einer elektronischen Messung der Schwingungsdauer eines U-förmigen Glasrohres. Dieses ist mit der zu vermessenden flüssigen Substanz gefüllt und wird elektronisch zu einer ungedämpften Schwingung angeregt. Die Schwingungsdauer ist abhängig von der Masse des Biegeschwingers und seines Volumens, somit auch von der Dichte. Eine Überfüllung der Messzelle kann nicht eintreten, da nur der Teil der Substanz im Biegeschwinger berücksichtigt wird, der sich zwischen den Einspannstellen des Glasrohres befindet.

Zur Bestimmung der Dichte wird ein Hohlkörper der Masse M betrachtet, der elastisch an einer Feder der Konstanten k aufgehängt ist. Sein Volumen V sei mit der Probe der Dichte ρ gefüllt. Damit ergibt sich für die Eigenfrequenz f dieses schwingfähigen Systems

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M + \rho V}} \quad (3.4)$$

und für die Periodendauer T

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{M + \rho V}{k}} \quad (3.5)$$

Durch Umformen erhält man daraus die Dichte

$$\rho = T^2 \frac{k}{4\pi^2 V} - \frac{M}{V} \quad (3.6)$$

Durch Einführung der Abkürzungen

$$A = \frac{k}{4\pi^2 V} \quad \text{und} \quad B = \frac{M}{V}$$

erhält man folgende Gleichung für die Dichte

$$\rho = AT^2 - B \quad (3.7)$$

Die Konstanten A und B enthalten die Federkonstante des Schwingers, dessen Leermasse und das Volumen der Probe. Es handelt es sich um Gerätekonstanten, die durch eine Messung mit Substanzen mit bekannter Dichte (üblicherweise Luft und Wasser) erhalten werden.

Die Messgenauigkeit des Gerätes beläuft sich auf von $\pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$ bei einer Temperiergenauigkeit von $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

In Tabelle 3.3 sind die Temperaturabhängigkeiten der nach der obigen Methode bestimmten Dichten für die organischen Lösungsmittel aufgeführt.

Tab. 3.3. Temperaturabhängige Dichten der verwendeten Lösungsmittel und Gültigkeitsbereich.

Lösungsmittel	temperaturabhängige Dichte g cm^{-3}	Gültigkeitsbereich $^\circ\text{C}$
MEK	$0,8262 - 1,10 \cdot 10^{-3} \vartheta$	20 – 60
TL	$0,8855 - 9,37 \cdot 10^{-4} \vartheta$	20 – 60
MeOH	$0,8104 - 9,54 \cdot 10^{-4} \vartheta$	20 – 55
EtOH	$0,8073 - 8,83 \cdot 10^{-4} \vartheta$	20 – 60
n-PropOH	$0,8206 - 8,25 \cdot 10^{-4} \vartheta$	20 – 55
n-PentOH	$0,8302 - 7,61 \cdot 10^{-4} \vartheta$	20 – 60

3.4 Bestimmung von Phasendiagrammen

3.4.1 Trübungstitation

Um die Trübungskurven der ternären Systeme Lösungsmittel/Fällungsmittel/Polymer zu bestimmen, werden Lösungen aus Lösungsmittel/Polymer unter Rühren hergestellt, bis die Lösung optisch homogen erscheint. Dabei betrug die Polymerkonzentration bei Lösungen mit PS bis zu 25 Gew.-%, bei Lösungen mit PDMS sogar 55 Gew.-%. Die so vorbereiteten Lösungen werden in thermostatisierbaren Durchsichtsfäßen bei 30, 40, 50 und 60 $^\circ\text{C}$ (nur PDMS) temperiert und tropfenweise mit Fällungsmittel versetzt, bis eine dauerhafte Eintrübung zu erkennen ist. Die Zusammensetzung am Eintrübungspunkt erhält man durch Massenbestimmung.

Die so erhaltenen Trübungskurven zeigen jedoch große Streuungen. Eine Vermutung, dass die eingesetzten Fällungsmittel zu stark sind und/oder die Gefahr des Übertitrierens besteht, bestätigte sich nicht. Auch beim Zutropfen von Lösungsmittel/Fällungsmittel-Mischungen kam es zu den gleichen Unsicherheiten.

Aus diesen Gründen entstand im Rahmen dieser Arbeit eine Titrationsanlage mit optischer Detektion (Laser/Photodiode), die über einen Computer gesteuert wird.

Aufbau und Funktionsweise. Die Apparatur besteht aus einem Diodenlaser ($\lambda = 632 \text{ nm}$), der mittels einer Linse fokussiert wird. Den Strahl richtet man auf die Küvette mit der zu vermessenden Lösung aus, die in einem Durchsichtsmantelgefäß temperiert wird. Im Anschluss daran befindet sich eine Photodiode, die die Lichtintensität misst (Abbildung 3.1).

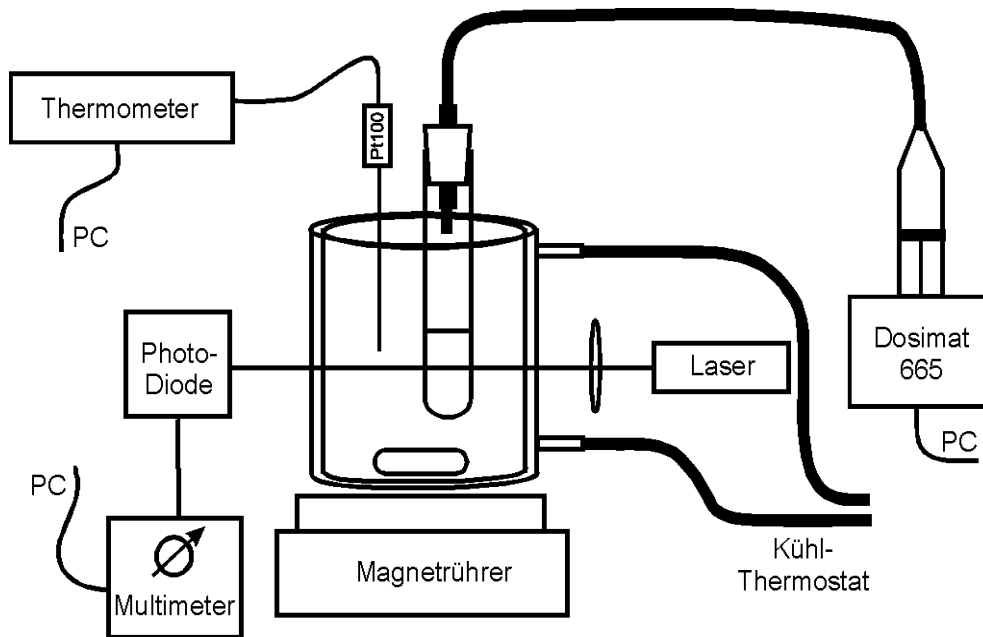


Abb. 3.1. Schematischer Aufbau der Trübungsapparatur.

Zu Beginn einer Messung erfolgt die Bestimmung der Anfangsintensität (gemittelter Wert über zehn Einzelmessungen). Anschließend startet ein Programm den Dosimat, der das Fällungsmittel mit einer vorgegebenen Zutropfgeschwindigkeit einbringt. Die Messeinheit ist durch einen Computer steuerbar, wobei im Laufe einer Messung die Parameter Temperatur, Intensität und zutitriertes Volumen bestimmt werden. Um die Genauigkeit, gerade bei beginnender Eintrübung zu erhöhen, wird die Zutropfgeschwindigkeit verringert. Ist eine Veränderung der Turbidität außerhalb einer vorgegebenen Schwankungsbreite zu beobachten, so stoppt der Dosimat, um entweder eine Aufklärung festzustellen oder eine definierte Zeitspanne (in Abhängigkeit der Viskosität der Lösung) zu warten. Diese neue reduzierte Intensität wird als neuer Referenzwert verwendet. Das Ende der Messung bestimmt entweder eine zuvor eingegebene maximale Zutropfmenge oder eine reduzierte Intensität, die kleiner als ein ebenso festgelegter Schwellenwert ist. Um Dichteschwankungen aufgrund von Temperaturunterschieden im Raum auszugleichen, wiegt man die Küvette vor und nach der Titration. Die eigentliche Auswertung des Eintrübungspunktes erfolgt später in Gew.-%.

Will man die Genauigkeit nochmals erhöhen, so kann die Messung mit einer geringeren Anfangszutropfgeschwindigkeit oder/und mit einem Lösungsmittel/Fällungsmittelgemisch wiederholt sowie die Zutropfgeschwindigkeit während der Titration verändert ($\pm 0,01$ mL/min) werden. Der Schwankungsbereich des Fällungsmittelvolumens beschränkt sich dann auf unter 0,005 mL. Ein Test der Reproduzierbarkeit zeigt eine Abweichung von maximal 0,1 Gew.-%.

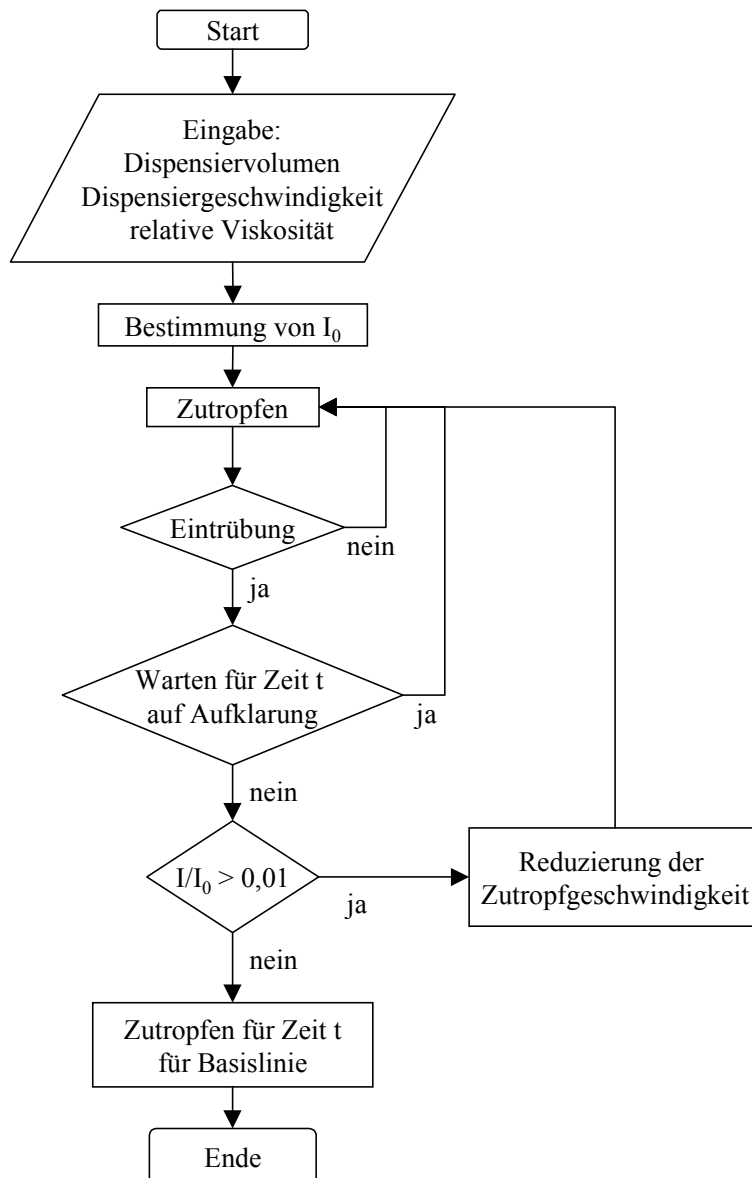


Abb. 3.2. Schema des Programmablaufs zur Trübungstitration mit Hilfe des Dosimaten 665. Die Parameter des Programms sind im Anhang aufgeführt.

Voraussetzung für den Einsatz dieser Messapparatur ist die Rührbarkeit der Lösung (Viskosität im Zusammenhang mit der Stärke des eingesetzten Rührers) sowie die Mischungseigenschaft zwischen Fällungsmittel und Lösung (bei zu starken Fällungsmitteln bildet sich eine zweite „Phase“ auf der Lösung). Als ein weiterer Punkt sollte das Volumen an zutitriertem Fällungsmittel nicht zu gering (Volumenfehler des Dosimaten sowie Tröpfchengröße (ca. 0,010-0,030 mL an der Pipettenspitze)) und nicht zu groß (starke Verdünnung der Lösung, Missverhältnis zwischen Eintrübungspunkt und Turbidität) sein.

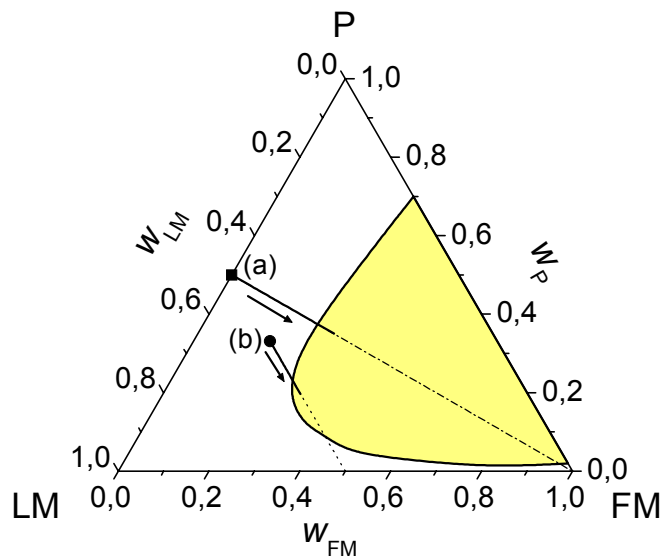


Abb. 3.3. Schema möglicher Titrationsstrategien: (a) Titration einer binären FM/Polymer-Lösung mit reinem FM; (b) Titration einer homogenen ternären Lösung aus LM/FM/Polymer mit einer LM/FM-Mischung, hier eine 50/50-Mischung.

Eine Titration ist auf zwei Wegen denkbar (Abbildung siehe 3.3): Weg (a) zeigt die Titration einer binären Lösung aus LM und Polymer die mit reinem FM versetzt wird. Dabei bewegt man sich im Konzentrationsverlauf auf reines FM zu. Die Methode ist für FM mit nicht zu starker Fällungskraft (mögliche Einschlüsse in ausgefälltem Polymer – Nicht-Gleichgewichtszustand) und nicht zu kleinen Mischungslücken (Volumen an zugegebenen FM) geeignet. Dagegen ist Weg (b) vor allem für FM mit hoher Fällungskraft empfehlenswert um Nicht-Gleichgewichtszustände zu vermeiden. Dazu wird das FM mit LM versetzt. Um das Volumen an zutitriertem FM zu verringern, kann sich die Startkonzentration im homogenen Gebiet in der Nähe der Mischungslücke befinden. Eine Kombination beider Titrationswege ist möglich.

Auswertung der Primärdaten. Durch eine Auftragung der detektierten Größen reduzierte Intensität gegen das Volumen erhält man die eigentliche Turbiditätskurve.

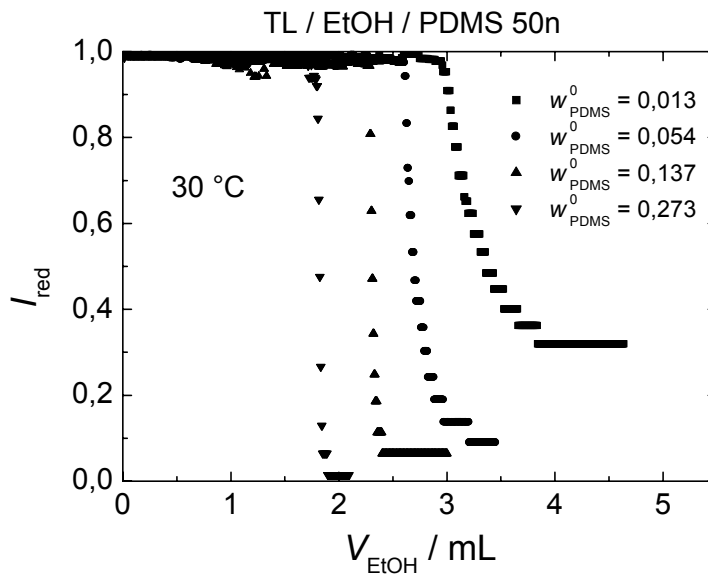


Abb. 3.4. Eintrübungskurven von TL/EtOH/PDMS 50n bei 30 °C.

Das Beispiel in Abbildung 3.4 zeigt für verschiedene Ausgangszusammensetzungen von TL/PDMS 50n deutlich verschiedene Eintrübungskurven. Während bei hohen Polymerkonzentrationen die Turbiditätsverläufe einen scharfen Knickpunkt bei beginnender Eintrübung aufweisen, erfolgt bei dem niedrigsten Polymeranteil der Übergang über einem größeren Volumenbereich. Die Auswertung bezüglich des Eintrübungspunktes (derjenigen Konzentration, bei der die Phasenseparation beginnt) ist hier recht schwierig, da für jedes System eine Untersuchung der Entmischungstendenz durchgeführt werden muss. Eine Übertragung der Methodik zur Auswertung wie bei den temperaturabhängigen Trübungsmessungen (Schnittpunkte der Geraden durch den Anfangs- und Endverlauf sowie den mittleren Teil mit Intensitätsabfall, daraus eine obere und untere Entmischungstemperatur bzw. deren Mittelwert⁵⁹) zeigte z.T. starke Abweichungen zu dem sonst üblichen Experiment (visuelle Detektion des Eintrübungspunktes).

Aus diesem Grund wurden Versuche durchgeführt, um die Eintrübungsvolumina anhand einer definierten reduzierten Intensität zu bestimmen. Dazu vermisst man Lösungen in der Nähe der kritischen Polymerkonzentration (Phänomen der kritischen Opalessenz) sowie eine über- und eine unterkritische. Die Titrationen wurde bei jeder Intensitätsverringering gestoppt und auf Aufklärung gewartet oder überprüft, ob die Lösung eine Phasenseparation zeigt. Es ist maximal 12 Stunden auf eine zumindest beginnende Phasentrennung gewartet worden. Durch Bestimmung der jeweiligen Volumina war es schließlich möglich, den Volumenbereich - und somit auch die Varianz der reduzierten Intensität - einzugrenzen.

Der dabei festgestellte Übergangsbereich zwischen den Eigenschaften „Trübung ohne makroskopischer Phasenseparation“ und „makroskopischer Phasenseparation“ wurde auf diese Weise bestimmt und beträgt für die hier untersuchten Mischungen $0,76 \leq I_{\text{red}} \leq 0,80$).

Mit dieser Eingrenzung des Entmischungsverhaltens ist es nun möglich, das „experimentell wahre“ Eintrübungsvolumen zu ermitteln.

3.4.2 Quellungsexperimente

Polystyrol. Das Polymer lag als Granulat (Teilchengröße ca. 4 x 4 x 2 mm) vor. Um ein günstiges Verhältnis von Oberfläche zu Volumen (möglichst groß) zu erhalten, wurden in einem ersten Schritt Filme hergestellt. Dazu löst man das Polymer in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel (z.B. THF, ca. 10 – 15 Gew.-%) und gießt die so erhaltene Lösung auf eine Kristallisierschale (ca. 3 – 4 mm Füllstand). Nach erstem Abdunsten bei Raumtemperatur, überführt man das Gefäß in einen Vakuumtrockenschrank. Reste des Lösungsmittels werden bei 50 – 60 °C und stetig steigendem Vakuum entfernt, bis zur Gewichtskonstanz. Zu schnelles Abziehen des Lösungsmittels führt zu Blasenbildung und sollte vermieden werden. Um den Wägefehler zu minimieren, lässt man Stücke von min. 200 - 300 mg im entsprechenden Fällungsmittel bei der zu vermessenden Temperatur quellen. Die Gleichgewichtseinstellung wird durch regelmäßiges Wiegen der Filme (durch Abtupfen von überschüssigem Fällungsmittel befreit) überprüft. Der Endpunkt ist erreicht, wenn das Gewicht konstant bleibt (Fehler: $\approx \pm 5$ Gew.-%).

Polydimethylsiloxan. PDMS, in dem zu untersuchenden Temperaturbereich als Polymer-schmelze vorliegend, wird mit dem gewünschten Fällungsmittel überschichtet und um 10 - 20 °C höheren Temperaturen als die zu vermessenden temperiert und gut vermischt. Anschließend kühlt man die Probe langsam (0,2 °C/h) auf die gewünschte Temperatur ab und lässt die Phasen bis zur optischen Klarheit separieren. Die obere Schicht (Sol-Phase) entfernt man mit einer Pipette und wiegt die Gel-Phase aus. Eine Überprüfung der Gleichgewichtseinstellung durch Bestimmung der Gewichtskonstanz ist hier jedoch nur durch mehrmaliges Messen und unterschiedlich lange Wartezeiten möglich (Fehler: $\approx \pm 2$ Gew.-%).

3.4.3 Untersuchung der koexistenten Phasen

Die Lage der Konoden in ternären Mischungen wurde mittels Bestimmung der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen ermittelt. Um ein möglichst günstiges Massenverhältnis der Komponenten in den Phasen sowie ein ausreichendes Phasenvolumenverhältnis zu erreichen, wurde eine Konzentrationsreihe gewählt, die vom kritischen Punkt ausgehend auf die Fällungsmittel/Polymer-Achse zuläuft, so dass diese Linie die Hälfte der Sol- und Gel-Zusammensetzung zwischen Fällungsmittel/Polymer schneidet. Dadurch erhält man ungefähr gleiche Volumina von Sol und Gel. Um Wägefehler so gering wie möglich halten, wurde eine Gesamtmasse an ternärem Gemisch von 7 – 8 g eingewogen. Dazu werden homogene Lösungen aus Lösungsmittel/Polymer hergestellt und danach tropfenweise mit Fällungs-

mittel versetzt. Die entmischten Mischungen heizt man 10 – 20 °C über die gewünschte Temperatur, so dass man eine homogene Lösung erhält oder zumindest eine deutliche Aufklärung und bessere Durchmischung erreicht. Anschließend kühlt man die Mischung langsam auf die zu untersuchende Gleichgewichtstemperatur ab (0,5 °C/h). Man wartet, bis beide Phasen optisch klar erscheinen (1 – 2 Tage). Die Sol-Phase wird mit einer Pipette abgetrennt und in einen Destillationskolben überführt, die Gel-Phase ebenso, wegen der deutlich höheren Viskosität jedoch mit einer Kolbenspritze. Nach quantitativem Abdestillieren der niedermolekularen Komponenten bleibt das Polymer als Rückstand im Kolben und kann ausgewogen werden. Die Zusammensetzung des Lösungsmittel-/Fällungsmittelgemisches wird durch Messung des Brechungsindex des Destillats bestimmt. Diese Art der Konzentrationsbestimmung ist nur möglich, wenn die Brechungsindizes von LM und FM ausreichend große Unterschiede aufweisen ($\Delta n_D > 0,015$).

Je weiter man in die Mischungslücke eindringt, um so viskoser wird die Gel-Phase und kann nicht mehr mit einer Spritze in einen Kolben überführt werden. Daher wird eine definierte Menge an Lösungsmittel zugegeben und die Viskosität so herabgesetzt.

Um Verluste an den niedermolekularen Substanzen gering zu halten, werden die Ausgangsmischungen in Druckküvetten mit Verschraubung und Teflondichtungen vorbereitet.

3.4.4 Bestimmung kritischer Punkte

Die Lage des kritischen Punktes lässt sich durch die Bestimmung des Phasenvolumenverhältnisses ermitteln. Dazu werden unterschiedlich konzentrierte Lösungsmittel/Polymermischungen mit Fällungsmittel titriert, so dass eine bleibende Eintrübung zu erkennen ist. Die Ausgangskonzentrationen der Polymerlösungen wählt man so, dass möglichst unter- und überkritische Verhältnisse vorliegen. Nach vollständiger Phasentrennung lässt sich der kritische Punkt durch eine in der Literatur beschriebenen Methode⁶⁰ leicht auswerten. Dazu trägt man die Phasenvolumenverhältnisse $V_{\text{Sol}}/V_{\text{Gel}}$ logarithmisch gegen die Polymerkonzentration auf. Durch lineare Regression erhält man die kritische Polymerkonzentration als x-Achsenabschnitt⁵⁹.

3.5 Ermittlung von Wechselwirkungsparametern

Für die Ermittlung von Wechselwirkungsparametern über einen möglichst großen Konzentrationsbereich standen zwei experimentelle Methoden zur Verfügung: statische Lichtstreuung ($\varphi_2 \rightarrow 0$) sowie die Headspace-Gaschromatographie ($0,4 < \varphi_2 < 0,95$; je nach Lösungsmittel/Polymer muss der Polymergehalt niedriger gewählt werden).

3.5.1 Headspace-Gaschromatographie

Mit Hilfe der Headspace-Gaschromatographie (HS-GC) wurden Dampfdruckmessungen durchgeführt. Dabei macht man sich den Effekt der Dampfdruckerniedrigung von Mischungen im Vergleich zu einer reinen Flüssigkeit zunutze. Es handelt sich ebenso wie bei der Osmose um eine kolligative Eigenschaft, jedoch müssen hohe Polymerkonzentrationen eingesetzt werden, um einen ausreichend großen Messeffekt zu erreichen.

Apparatur. Das in der Arbeitsgruppe von Prof. Wolf entwickelte Verfahren basiert im wesentlichen auf der Kombination eines Headspace-Samplers und eines Gaschromatographen^{4,11,12,61}. Die Vorteile dieser Apparatur liegen in der Automatisierung der Messungen sowie in der Unempfindlichkeit gegenüber Fremdgasen. Nachteile bestehen in großen Probenmenge (10 – 20 g Polymer für eine Konzentrationsreihe) und weiterhin in der Probenpräparation (s.u.). In Abbildung 3.5 ist ein Schema dieser Apparatur dargestellt.

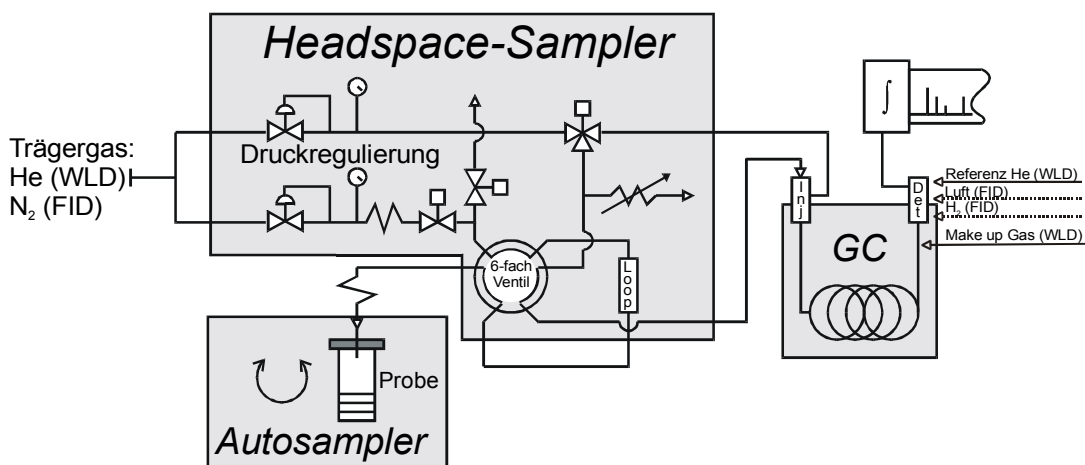


Abb. 3.5. Schematische Darstellung der HS-GC-Apparatur zur Bestimmung von Dampfdrücken von Flüssig-Dampf-Gleichgewichten. Loop: Probenschleife; Inj: Injektor; Det: Detektor; WLD: Wärmeleitfähigkeitsdetektor; FID: Flammenionisationsdetektor.

Der Headspace-Sampler (DANI HSS 3950, Mailand, Italien) besteht aus einer Kontrolleinheit und einem Thermostatisierbad samt Probenentnahmevorrichtung. Von dort gelangt die zu vermessende Probe über eine Transferleitung zum Gaschromatographen (Shimadzu GC 14B, Kyoto, Japan), an dem ein Integrator (CR6A, Shimadzu, Kyoto, Japan) angeschlossen ist.

Die Proben werden in dem Thermostatisierbad in das thermodynamische Gleichgewicht gebracht. Über eine pneumatische Steuerung sticht eine Nadel durch ein Septum in das Probengefäß und für kurze Zeit gibt man mit dem Trägergas Überdruck auf das Gefäß. In einem zweiten Schritt wird dieser Überdruck nach Umschaltung eines Mehrfachventils über die Probenschleife gegen Atmosphärendruck entspannt. Weiteres Umschalten des Ventils führt zu einem Transfer der gasförmigen Probe in den Gaschromatographen. Über den Injektor gelangt die Probe auf die Säule, in der die Substanzen getrennt und durch den nach-

folgenden Detektor quantitativ erfasst werden. Ein Schreiber verstärkt das Messsignal, integriert und zeichnet es in Abhängigkeit der Retentionszeit auf. Dabei sind die Flächen unter der Kurve proportional zum Dampfdruck der detektierten Substanz.

Es standen zwei unterschiedliche HS-GC-Systeme zur Verfügung, die sich zum einen im Headspace-Sampler (DANI HSS 3950, Flüssigkeitstemperierung, 24 Probenhalterungen permanent im Bad; DANI HSS 8650, Lufttemperierung, 6 Probenhalterungen temperiert, Rest der Proben bei Raumtemperatur) sowie im Detektor (Wärmeleitfähigkeitsdetektor, WLD; Flammenionisationsdetektor, FID) unterschieden.

Kombination HSS 3950/WLD. Bei dieser Kombination wird Helium als Trägergas eingesetzt. Die Funktionsweise des WLD ist bei Gottwald⁶² beschrieben. Dazu verwendete man eine Kapillarsäule in Kombination mit einem Splitter. Der Splitter hat dabei die Aufgabe, Druckschwankungen, die bei der Probenaufgabe auftreten, auszugleichen.

Die Betriebsbedingungen sind im Anhang (Tabellen 7.3 und 7.4) aufgeführt.

Kombination HSS 86.50/FID. Bei einem FID als Detektor wird als Trägergas Stickstoff eingesetzt. Die flüchtigen Bestandteile verbrennen in einer Wasserstoffflamme unter Zusatz von Wasserstoff und Luft. Die genaue Funktionsweise ist bei Gottwald⁶² nachzulesen. Ein weiterer Unterschied besteht beim Trägergasstrom. Dieser wird permanent über den Injektor auf die Säule geleitet.

Auch hier sind die Betriebsbedingungen im Anhang (Tabellen 7.5 und 7.6) zusammengestellt.

Probenpräparation und Überprüfung der Messwerte. Als Probengefäße für die Dampfdruckmessung aller vermessenen Mischungen dienten 10 mL-Rollrandampullen, die mit Septen aus Butylkautschuk mit einer zusätzlichen Teflonschicht auf der Innenseite (Alltech, Deerfield, USA) luftdicht verschlossen wurden. Die Füllmenge der Probengefäße betrug jeweils 5 mL. Durch vorhergehende Messungen sowie aus der Literatur^{63,64} ist bekannt, dass das Volumen des Dampfraums das Detektorsignal beeinflusst. Die Untersuchung einer Messreihe begann stets bei der niedrigsten Temperatur.

Niedermolekulare Mischungen wurden über den gesamten Konzentrationsbereich vermessen. Nach zwei bis drei Stunden Präkonditionierung bei der Messtemperatur ging man davon aus, dass die Gleichgewichtseinstellung erreicht ist. Bei Mischungen mit hochmolekularen Substanzen ist die einfache Durchmischung und Gleichgewichtseinstellung mit Ausnahme der PDMS-haltigen Mischungen nicht gewährleistet. Weiterhin ist der experimentell zugängliche Konzentrationsbereich eingeschränkt. Für kleine Polymerkonzentrationen ist die Dampfdruckerniedrigung zu gering, so dass eine Anfangskonzentration von 30 - 40 Gew.-% gewählt wurde. Nach Einwiegen homogenisierte man die Proben für ca. drei bis vier Wochen auf einem Taumelrollenmischer und erwärmte sie zwischendurch mehrmals in einem Trockenschrank auf ca. 50 °C, um das Mischungsverhalten zu verbessern (Vermin-

derung der Viskosität). Weiterhin waren die hochkonzentrierten Proben (> 90 Gew.-%) auch nach dieser aufwendigen Vorbehandlung optisch nicht homogen (Luftblasen, zum Teil weißliches Erscheinungsbild). Die hohen Viskositäten sind auch bei der Gleichgewichtseinstellung bei den jeweiligen Messtemperaturen durch ausreichend lange Präkonditionierungszeiten (meist zwölf Stunden, vier Stunden zwischen jeder Messung) in Betracht zu ziehen.

Für jede Temperatur wurde die Konzentrationsreihe achtmal vermessen um über eine ausreichende Datenmenge zu verfügen und statistische Fehler sowie Fehler in der Gleichgewichtseinstellung zu berücksichtigen. Bei allen Untersuchungen sind die Werte der ersten Messung bei einer neuen Temperatur unbeachtet geblieben, da hier eine deutliche Anhebung der Peakfläche im Vergleich zu den übrigen Werten zu beobachten war. Man muss davon ausgehen, dass durch Temperaturanstieg auch ein Anstieg des Druckes in dem Probenfläschchen existiert und somit ein zu hoher Dampfdruck zu messen ist. Die statistischen Fehler der Peakflächen lagen mit Ausnahme der am FID vermessenen Proben unter zwei Prozent, bei Messungen am FID bei bis zu fünf Prozent.

3.5.2 Statische Lichtstreuung

Bestimmung von Brechungsindexinkrementen. Die bei der statischen Lichtstreuung benötigten Brechungsindexinkremente der untersuchten binären und ternären Polymerlösungen wurden mit einem Differentialrefraktometer nach Bodmann⁶⁵ ermittelt. In dieser Arbeit wird nicht näher auf die Messmethode eingegangen, da sie in der Literatur ausführlich beschrieben ist (vgl. auch Haberer⁶⁶).

Statische Lichtstremessungen. Die Lichtstremessungen erfolgten an einer von SLS (G. Baur, Freiburg) modifizierten Streulichtapparatur Fica 50 (Sofica, Paris). Als Lichtquelle diente ein Rotlichtlaser ($\lambda = 632,8$ nm), der vermessene Winkelbereich erstreckte sich von 20 bis 145° . Die Temperierung wurde durch einen Kühlthermostaten (F3C, Haake, Karlsruhe) sichergestellt, mit einer Genauigkeit von $0,5$ °C. Eine Konzentrationsreihe von 5 bis 15 mg/mL an Polymer (6 Konzentrationen) eignete sich für die Messung. Zur Probenpräparation stellt man homogene Polymerlösungen her (bei Mischlösungsmittel mittels einer Stammlösung). Zur Entfernung von Staub und sonstigen festen Verunreinigungen wurden die zu vermessenden Lösungen über Membranfilter (Grünrand, Porengröße $0,45$ μm , Schleicher und Schuell, Dassel) in Lichtstreuiküvetten aus optischem Glas (Hellma, Mühlheim) überführt. Dazu reinigt man diese zuerst in einer Apparatur nach Thurmond⁶⁷ durch destillatives Spülen mit Aceton. Nach einer Temperierzeit von zwischen 15 (30 °C) und 30 Minuten (60 °C) wurde die Messung gestartet. Der eigentliche Messablauf sowie die Auswertung der Streulichtintensitäten erfolgte mit einer Software ebenfalls von G. Baur. Dabei kam die Methode nach Zimm zum Einsatz, die als Ergebnis das Gewichtsmittel des

Polymers, den zweiten Virialkoeffizienten sowie den hydrodynamischen Radius liefert. Eine detaillierte Beschreibung des Verfahrens findet sich ebenfalls bei Haberer⁶⁶.

In der vorliegenden Arbeit wurden auch ternäre Mischungen aus Lösungsmittel/Fällungsmittel/Polymer vermessen. Im Gegensatz zu der bei Haberer beschriebenen Methode der konstanten chemischen Potentiale $(dn/dc)_\mu$ wurde hier die Methode der konstanten Lösungsmittelzusammensetzung $(dn/dc)_{\phi_1}$ angewandt²³. Dabei kann man auf das Dialysieren der Lösungen verzichten. Man erhält aber zunächst apparente Werte für das Gewichtsmittel M_{app} und den zweiten Virialkoeffizient $A_{2,app}$. Mit Hilfe einer Referenzmessung in einer quasibinären Polymerlösung kann jetzt zusätzlich der selektive Adsorptionskoeffizient α_a bestimmt werden, der ein Maß für eine bevorzugte Wechselwirkung einer Lösungsmittelsorte zum Polymer darstellt.

3.6 Messung der Grenzflächenspannung

Die Messungen der Grenzflächenspannung wurden bei allen Systemen mit einem Spinning-Drop-Tensiometer SITE 04 der Firma Krüss GmbH, Hamburg durchgeführt.

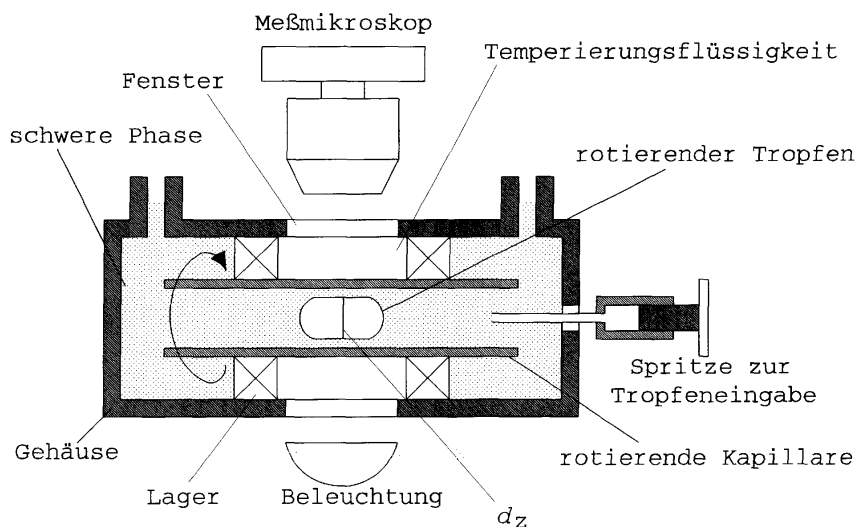


Abb. 3.6. Schema und Messprinzip eines Spinning-Drop-Tensiometers. Mit einem Messmikroskop wird der Zylinderdurchmesser (d_z) ermittelt.

Bei dieser Messmethode ist es möglich, extrem kleine Grenzflächenspannungen in der Größe von $\sigma \approx 10^{-2} - 10^{-6} \text{ mN m}^{-1}$ zu bestimmen. Das Tensiometer besteht aus einer Glaskapillare mit einem Innendurchmesser von 1 mm, die durch ein entsprechendes Dichtungssystem rotierbar gelagert ist. Es ist eine Umdrehungsgeschwindigkeit von bis zu 9000 U/min möglich. Die Kapillare wird mit einem speziellen Turbinenöl umströmt, welches zum einen zum Temperieren dient und zum anderen die Dichtungen schmiert, um einen vorzeitigen Verschleiß zu vermeiden. Das Messprinzip beruht auf der Bestimmung des Durchmessers d_z

eines Tropfens der Phase mit der geringeren Dichte in einer koexistenten Matrixphase mit höherer Dichte. Um die Grenzflächenspannung σ zu ermitteln, benötigt man noch zusätzlich die Dichtedifferenz der koexistierenden Phasen. Mit Hilfe der Zylindernäherung eines Tropfens nach Vonnegut⁶⁸ unter Berücksichtigung der Bedingung, dass die Länge des Tropfens mindestens um das vierfache größer ist als der Durchmesser, erhält man folgende Gleichung:

$$\sigma = \frac{1}{4} d_z \omega^2 \Delta\rho \quad (3.8)$$

σ	:	Grenzflächenspannung [mN/m]
r	:	Tropfenradius [m]
d_z	:	Tropfendurchmesser [Skt]
$\Delta\rho$:	Dichtedifferenz [kg/m ³]
ω	:	$2 \pi r$
n	:	Drehzahl [1/min]
e	:	Einheitenfaktor
v	:	Vergrößerungsfaktor [mm/Skt]

Unter Berücksichtigung des Gerätefaktors e sowie des Vergrößerungsfaktors v gibt die Firma Krüss eine modifizierte Gleichung an.

$$\sigma = e(vd)^3 n^2 \Delta\rho \quad (3.9)$$

Dabei beinhaltet die Größe e den Faktor $1/4$.

$$e = 3,427 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mN cm}^3 \text{ min}^2}{\text{mg mm}^3} \quad (3.10)$$

Den Vergrößerungsfaktor v bestimmt man mit einem Kalibrierdraht mit einem Durchmesser von 1 mm für jede Probe am Ende einer Messung.

Die durch Gleichung 3.8 gegebene Beziehung quantifiziert die Grenzflächenspannung bei Kenntnis des Durchmessers bei der zugehörigen Umdrehungszahl. In der Praxis zeigen sich jedoch gerade für kleine und sehr große Umdrehungszahlen Abweichungen. Deshalb variiert man im Verlauf einer Messung die Umdrehungszahl ω der Kapillare und erhält die Grenzflächenspannung durch lineare Regression nach Umstellung von Gleichung 3.8.

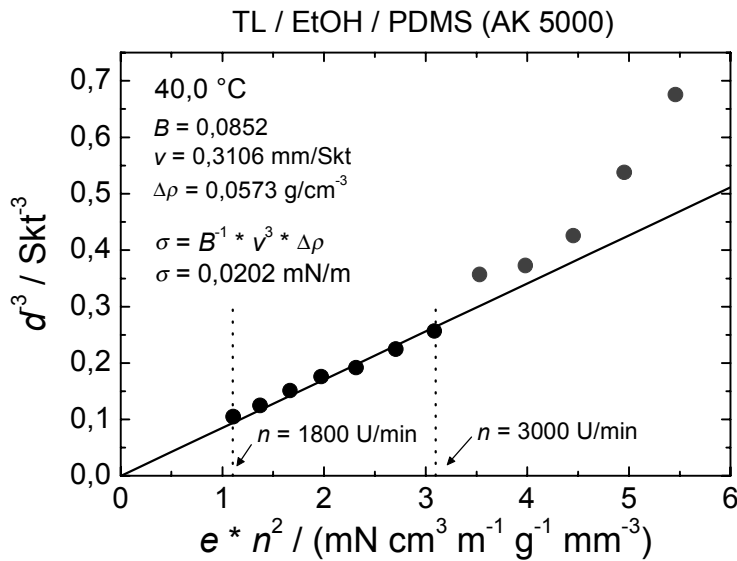


Abb. 3.7. Auswertung der Grenzflächenspannungsmessungen am Beispiel von TL/EtOH/PDMS 50n. Der Parameter B entspricht der Steigung der Regressionsgeraden durch die ersten sieben Messwerte.

Das Beispiel in Abbildung 3.7 zeigt das überproportionale Ansteigen des Ordinatenwertes für Umdrehungszahlen größer 3000 U/min. Eine Fehlerbetrachtung (Gaußsche Fehlerfortpflanzung) ergibt Fehlerwerte von weniger als 2 % für die Grenzflächenspannung.

Die zu vermessenden Mischungen werden ebenso wie bei der Untersuchung von koexistierenden Phasen (vgl. Abschnitt 3.4.3) vorbereitet. Es ist ein Mindestvolumen von 2 - 3 mL von jeder Phase nötig (miteingerechnet ist das Volumen für die bei Sol- und Gelphase durchzuführenden Dichtemessungen). Zweckmäßig ist auch hier eine Gesamtzusammensetzung, die ein Phasenvolumenverhältnis von annähernd 1 : 1 ergibt. Aus der vollständig separierten Mischung entnimmt man mit einer Kolbenspritze mit einer Stahlkanüle 1,5 mL Gelphase, wobei die Kanüle durch die Solphase durchgeführt wird. Die in der Spritze enthaltene Solmenge ist im Allgemeinen für die Bildung eines Tropfens ausreichend. Falls dies nicht zutrifft, fügt man mit einer Mikroliterspritze ca. 10 – 20 μL Sol durch das Verschlussseptum hinzu.

Während dieser Arbeit hat sich herausgestellt, dass die von der Herstellerfirma vorgesehene Art der Temperierung (Justierung der Temperatur durch einen Thermostaten, Kontrolle der tatsächlichen Temperatur durch einen Pt 100-Fühler in der Gehäusewandung) nicht ausreichend ist. Es haben sich beträchtliche Temperaturdifferenzen (Anstieg um ca. 1 °C bei 4000 U/min und einer Messtemperatur von 30,0 °C) während der eigentlichen Messung ergeben, die durch den Thermostaten nicht ausgeglichen wurden. Bei Untersuchungen von Phasengleichgewichtszusammensetzungen führt eine solche Differenz bei UCST-Verhalten zu einem Verschwinden des Soltropfens.

Aus diesem Grund erfolgte eine Modifikation der Apparatur. Dabei wurde ein Beobachtungsfenster durch ein anderes mit eingeschmolzenem Pt 100-Fühler ersetzt und der Fühler an den Thermostaten angeschlossen. Temperaturschwankungen im Verlauf einer Messung konnten somit durch das externe Messen und Regeln ausgeglichen werden. Vor jeder Messung kalibrierte man den Fühler gegen ein kalibriertes Thermometer, das in die mit einer Flüssigkeit gefüllte Glaskapillare eingeführt wurde.

4 Ergebnisse und Diskussion

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit bestand in der systematischen Untersuchung des FM-Einflusses (n-Alkohole) eines LM/FM/Polymer-Systems auf das Phasenverhalten und die thermodynamischen Eigenschaften bei gleichbleibendem LM (MEK) und Polymer (PS 133n). Ein Vergleich zu einem weiteren ternären System (TL/EtOH/PDMS 50n) schloss sich an. Ausschlaggebend für die Wahl des zweiten Systems ist der größere experimentell zugängliche Bereich. Eine Fehlerbetrachtung der angewandten Messmethoden ist in Abschnitt 7.3 aufgeführt.

4.1 Bestimmung des Phasenverhaltens ternärer Systeme aus Lösungsmittel/Fällungsmittel/Polymer

Das Phasenverhalten der hier untersuchten ternären Mischungen aus LM/FM/Polymer ist durch Trübungstitrations-, Quellungs- sowie Koexistenzuntersuchungen ermittelt worden. Die daraus gewonnenen Ergebnisse sind in Gibbs'schen Phasendiagrammen dargestellt.

4.1.1 Qualitative und quantitative Auswertung der Trübungstitrations

Aufgrund der nur unzureichend zu reproduzierenden visuellen kontrollierten Trübungstitrations wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Trübungstitrations-Anlage konstruiert. In Abbildung 4.1 sind typische Eintrübungskurven am Beispiel des Systems TL/PDMS 50n mit EtOH als FM zu sehen.

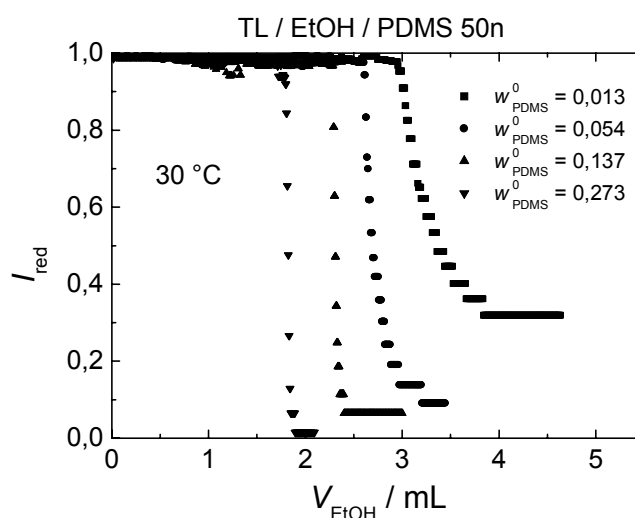


Abb. 4.1. Eintrübungskurven von TL/PDMS 50n Mischungen bei der Titration mit EtOH. w_{PDMS}^0 entspricht der Konzentration des Polymeren in der binären Ausgangslösung bei Beginn der Titration.

Mit Einführung der reduzierten Intensität (Quotient aus aktueller Intensität und Anfangsintensität) startet die Titration bei $I_{\text{red}} = 1$. Bis zu Beginn der Eintrübung bleibt dieser Wert nahezu konstant. Bei dem hier aufgeführten Beispiel fällt die reduzierte Intensität für die kleinste Polymerkonzentration bei der höchsten FM-Zugabe ab. Aufgrund des geringen Anteils an streufähiger Substanz sinkt die Durchlässigkeit nicht auf den Minimalwert $I_{\text{red}} = 0$ ab. Bei höherer Polymerkonzentration wird die Endintensität immer kleiner und der Knickpunkt (beginnende Eintrübung) zu geringerem Volumen an FM verschoben. Gleichzeitig ist der Übergangsbereich (Beginn der Eintrübung bis zum Anfang konstanter maximaler Eintrübung) kleiner.

Die weitere Auswertung der erhaltenen Eintrübungskurven soll an dem folgenden Schema verdeutlicht werden.

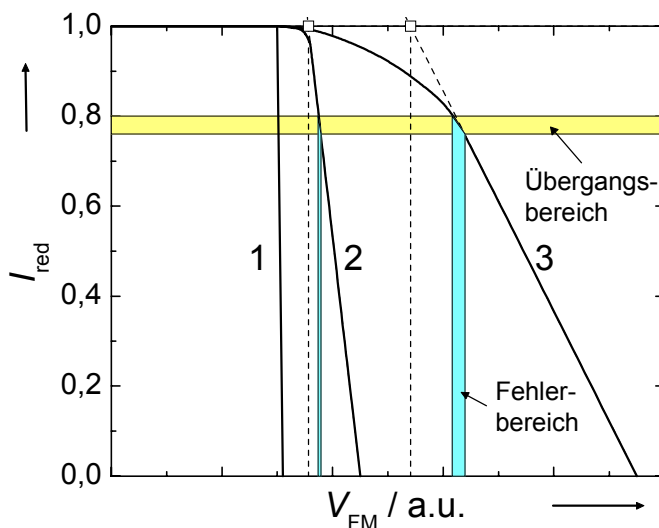


Abb. 4.2. Schematische Darstellung typischer Eintrübungskurven: (1) starker Abfall der Intensität über einen sehr kleinen Volumenbereich an zutitriertem Fällungsmittel; (2) mittelgroßer Übergangsbereich, je nach Auswertungsmethode erhält man unterschiedliche Trübungspunkte; (3) Übergangsbereich erstreckt sich über einen großen Volumenbereich an FM, deutlicher Unterschied in der Lage der resultierenden Trübungspunkte je nach Auswertungsmethode.

Kurve (1) zeigt eine „ideale“ Eintrübungskurve, bei der die reduzierte Intensität vom Wert Eins quasi durch die Zugabe eines weiteren Tropfens an Fällungsmittel auf den Wert Null sinkt. Dieses Verhalten wird vor allem bei niedermolekularen Mischungen beobachtet sowie bei sehr starken Fällungsmitteln. Der Knickpunkt entspricht hier dem Trübungspunkt. Bei den untersuchten Polymerlösungen findet man dagegen die Kurvenformen (2) und (3). Der Übergang erstreckt sich über einen relativ großen Volumenbereich, so dass der Trübungspunkt nicht mehr mit Hilfe der oben genannten Vorgehensweise bestimmt werden kann. Eine Auswertung, wie sie z.B. bei temperaturabhängigen Trübungsmessungen vorgenommen wird (untere und obere Trübungstemperatur durch Schnittpunkte von Extrapolationsgeraden des Anfangs-, Mittel- und Endbereichs), ist nicht zielführend. Man würde auf diese

Art und Weise einen zu hohen FM-Gehalt ermitteln. Aus diesem Grund schlossen sich Experimente an, bei denen untersucht wurde, bei welcher FM-Zugabe sich eine zweite Phase makroskopisch bildet. Dazu wurde die Titration einer Lösung nach jeder Eintrübung gestoppt. Klarte die Lösung wieder auf, so gab man erneut FM hinzu. Blieb die Lösung trüb und es trat keine Phasenseparation innerhalb von vier Stunden auf, so wurde von einem Opaleszenz-Effekt ausgegangen und mit der Titration fortgefahren. Dieses Experiment wiederholte man bei drei verschiedenen Polymerkonzentrationen (unterkritisch, nahezu kritisch, überkritisch). Auf diese Weise konnte ein Übergangsbereich festgelegt werden, unterhalb dessen eine Phasenseparation auftritt und oberhalb keine. Anhand der untersuchten Mischungen konnte gezeigt werden, dass die Lage und Ausdehnung dieses Bereiches weder von der Polymerkonzentration, der Art des Polymers noch von der Art des FM abhängen. Der Übergangsbereich ist umso kleiner, je öfter die Messung durchgeführt wird. Dadurch verringert sich auch der Fehler auf der Volumenachse und die Messgenauigkeit nimmt zu.

4.1.2 MEK/n-Alkohol/PS 133n

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss einer homologen Reihe von n-Alkoholen als Fällungsmittel auf eine binäre MEK/PS 133n Lösung untersucht. Die jeweiligen Trübungskurven sind in Abbildung 4.3 aufgetragen.

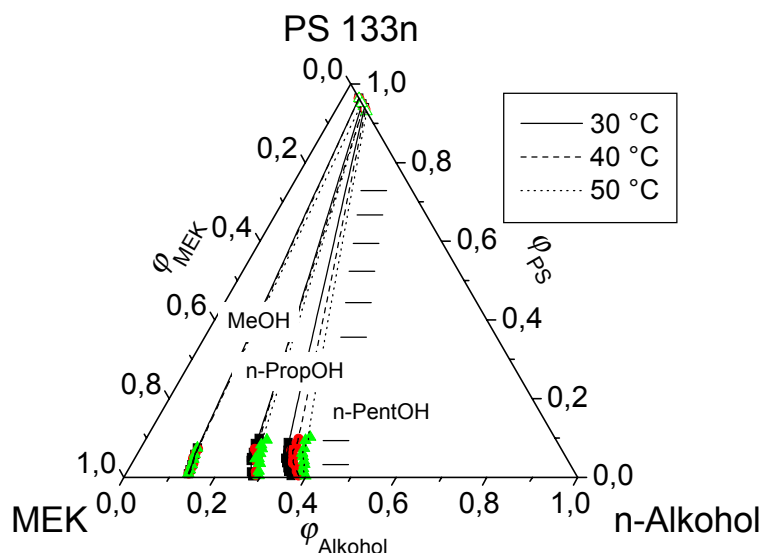


Abb. 4.3. Experimentell bestimmte Trübungskurven und Quellungspunkte für die Systeme MEK/n-Alkohol/PS 133n.

Alle drei Systeme weisen ein UCST-Verhalten (Upper Critical Solution Temperature) auf, bei dem die Mischungslücke mit zunehmender Temperatur kleiner wird. In der Reihe einer größer werdenden Alkylkette nimmt die Mischungstendenz zu, ebenso wie die Temperaturabhängigkeit. Wie zu erwarten war, wird das thermodynamisch ungünstige Verhalten von der

Alkoholgruppe bestimmt, während der Alkylrest wieder phasenvermittelnd wirkt. Weiterhin fällt auf, dass die Abstände der Trübungskurven der unterschiedlichen Fällungsmittel trotz gleichbleibender Verlängerung durch eine Ethylgruppe geringer werden. Es ist also zu vermuten, dass der Einfluss der Alkoholgruppe im Vergleich zu dem des Alkylrestes dominierend ist. Der Quellungsgrad des Polymers ist sehr gering (max. 7 % Lösungsmittel-Gehalt). Die ungewöhnlich geringe Temperaturabhängigkeit für das MeOH-haltige System weist auf sehr kleine Mischungsenthalpien hin.

Die kritischen Punkte haben für die untersuchten Fällungsmittel annähernd gleiche Polymerkonzentrationen ($0,083 < \varphi_{ps}^c < 0,131$; vgl. Anhang 7.12). Hier ist ebenso ein - wenn auch kleiner - Trend erkennbar: je größer die Alkylkette ist, um so größer ist die kritische Polymerkonzentration. Auch wenn das in Abbildung 4.4 gezeigte Phasendiagramm sehr gute Ergebnisse für die Ermittlung der Konoden wiedergibt, so war die Bestimmung nicht unproblematisch. Durch die sehr große Mischungslücke und die Steilheit der Konoden ist der Polymergehalt in der Gel-Phase auch bei nur geringem Eindringen in das Zweiphasengebiet recht hoch. (Zur Anmerkung: Eine Titration ist nur bis ca. 10 Gew.-% möglich.) Die Gelphase der ersten ermittelten Konode im Zweiphasengebiet hat jedoch schon einen Polymeranteil von ca. 20 Gew.-%. Dagegen ist der Polymeranteil im Sol sehr gering. Um den Fehler in der gravimetrischen Bestimmung so gering wie möglich zu halten, wurde eine Gesamtmasse von 10 g (Ansatz) verwendet. Es sei angemerkt, dass die Ermittlungen der Konoden der polystyrolhaltigen Systeme sehr oft wiederholt und die physikalisch unkorrekten nicht dargestellt wurden. Die Steigung der Konoden verändert sich wenig, wenn man den untersuchten Temperaturbereich vergleicht und das Fällungsmittel unverändert lässt. Bei den höheren Alkoholen vergrößert sich die Steigung der Konoden mit zunehmender Eindringtiefe in das Zweiphasengebiet. Im Fall von n-PropOH treten in den Gel-Phasen annähernd die gleichen Lösungsmittel/Fällungsmittel-Zusammensetzungen wie bei MeOH auf. Nur bei n-PentOH sind deutliche Veränderungen zu beobachten, die jedoch auf die nun wesentlich verkleinerte Mischungslücke zurückzuführen sind.

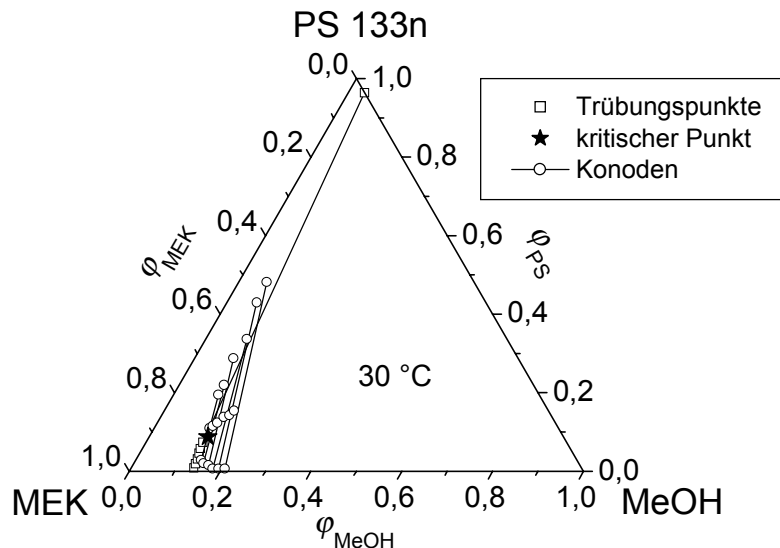


Abb. 4.4. Phasenverhalten der Mischung MEK/MeOH/PS 133n bei 30 °C (Trübungskurve, Quellungspunkt, kritischer Punkt sowie Konoden).

Wie zu Anfang erwähnt, wurde auch das System TL/EtOH/PDMS 50n auf sein Phasenverhalten untersucht. Neben der kleineren Mischungslücke ist hier vor allem die geringe Viskosität selbst von polymerreichen Phasen von Vorteil, wodurch Koexistenzuntersuchungen bis weit in die Mischungslücke (Lösungsmittel-Gehalt in der Gel-Phase von nur 10 Gew.-%) möglich waren. Darüber hinaus ist die Temperaturabhängigkeit wesentlich ausgeprägter und lässt auf einen größeren Wert für die Mischungsenthalpie schließen. Auch hier wird der kritische Punkt mit steigender Temperatur zu höheren Polymergehalten verschoben. Der Fällungsmittel-Gehalt im binären Randsystem EtOH/PDMS ($0,865 < \phi_{\text{PDMS}}^{\text{FM}} < 0,779$; vgl. Anhang 7.17) sowie der Einfluss der Temperatur ist deutlich höher.

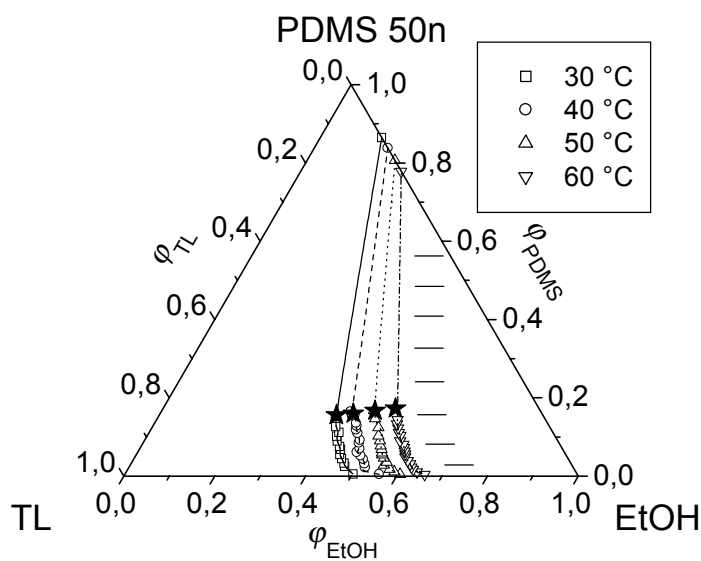


Abb. 4.5. Trübungskurven, Quellungspunkte sowie kritische Punkte des Systems TL/EtOH/PDMS 50n. Das Symbol ★ kennzeichnet den kritischen Punkt bei den jeweiligen Temperaturen.

Die Koexistenzuntersuchungen gestalteten sich bedeutend einfacher. Durch die niedrigere Viskosität der Gel-Phasen war die Handhabung leichter und der experimentell zugängliche Bereich wesentlich größer. Gerade bei den höheren Temperaturen war es so möglich, annähernd den vollständigen Bereich der Mischungslücke zu untersuchen.

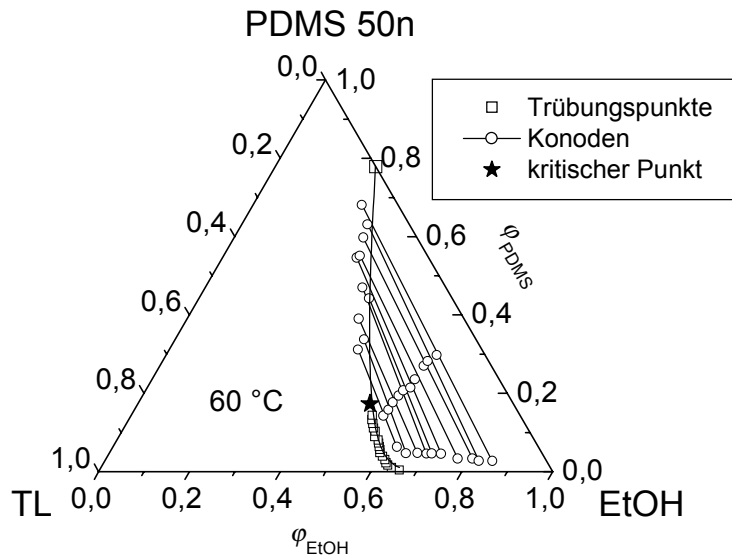


Abb. 4.6. Phasenverhalten der Mischung TL/EtOH/PDMS 50n bei 60 °C (Trübungskurve, Quellungspunkt, kritischer Punkt sowie Konoden).

Die Konoden verlaufen fast parallel zur binären EtOH/PDMS-Achse. Dies ändert sich auch in der Nähe des kritischen Punktes nicht wesentlich. Im Vergleich zu den zuvor genannten Mischungen ist die Verschiebung der Konodenendpunkte gegenüber der Trübungskurve aufgrund der Polymolekularität stärker. Dies ist nicht durch die breitere Molekulargewichtsverteilung zu erklären ($U_{PS} = 1,03$; $U_{PDMS} = 0,48$ - hier tritt sogar ein umgekehrtes Verhalten auf), sondern durch die unterschiedliche Größe des Zweiphasengebietes. Dabei kann für die untersuchten Mischungen eine Regel aufgestellt werden: Bei einem gleichbleibenden Polymer ist die Verschiebung der Konoden ausgeprägter, je kleiner die Mischungslücke ist.

4.1.3 Vergleich der ternären Mischungen

In Abbildung 4.7 sind die Phasendiagramme aller untersuchten Mischungen zusammengefasst.

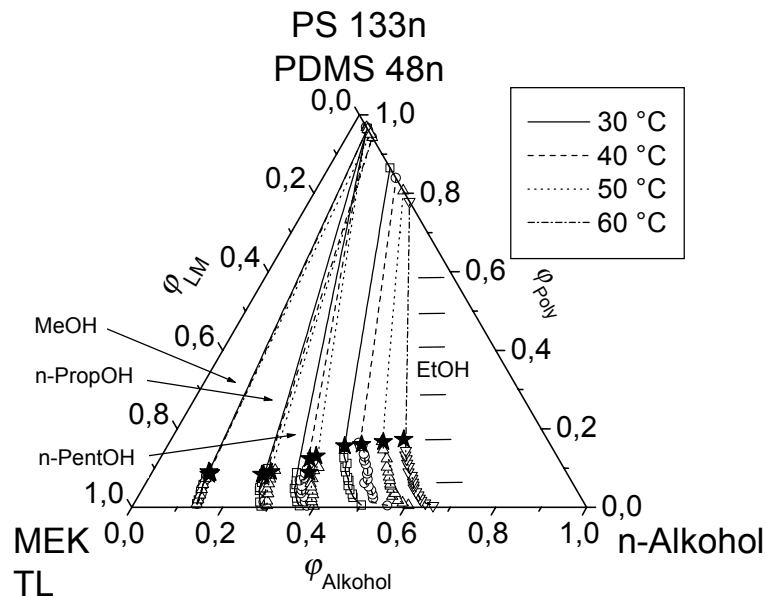


Abb. 4.7. Vergleich der Trübungskurven, Quellungspunkte und der kritischen Punkte (★) aller untersuchten Systeme (MEK/n-Alkohol/PS 133n, TL/EtOH/PDMS 50n).

Das PDMS-haltige System hat dabei die kleinste Mischungslücke, und die Temperaturabhängigkeit ist hier am größten. Die Stärke des Fällungsmittels der polystyrolhaltigen Mischungen nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab, während die Temperaturabhängigkeit zunimmt. Die Lage des kritischen Punktes verschiebt sich zu höheren Polymerkonzentrationen und das Zweiphasengebiet verkleinert sich. Aufgrund der geringen Quellungsgrade bei diesen Systemen und den damit verbundenen großen experimentellen Unsicherheiten sollte von einer genaueren Interpretation dieser Werte abgesehen werden. Dagegen ist mit steigender Temperatur bei PDMS ein deutlicher Anstieg der Mischbarkeit zu beobachten.

4.2 Ermittlung der Wechselwirkungsparameter der binären Mischungen

Zur späteren Modellierung der Phasendiagramme benötigt man die Wechselwirkungsparameter der binären Randsysteme. Die der Systeme Lösungsmittel/Polymer sowie Lösungsmittel/Fällungsmittel sind mittels der HS-GC vergleichsweise schnell und zuverlässig zugänglich. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden mit konzentrations- und temperaturabhängigen Wechselwirkungsparametern charakterisiert. Dagegen kann das dritte binäre Subsystem nur über Quellungsversuche beschrieben werden. Hier besteht aber die Schwierigkeit (vgl. Abschnitt 2.2.5), dass kein konzentrationsabhängiger Wechselwirkungsparameter erhalten wird, der eine ausreichend gute Beschreibung des Phasendiagramms ermöglicht.

4.2.1 Binäre niedermolekulare Mischungen

Die thermodynamischen Eigenschaften der niedermolekularen Subsysteme sind teilweise schon publiziert (MEK/MeOH⁶⁹ sowie TL/EtOH). Darüber hinaus war die Untersuchung der übrigen LM/FM-Mischungen nötig. Im Laufe der Untersuchungen erhielt die Überprüfung der thermodynamischen Konsistenz eine besondere Wichtigkeit, da sie für einige Messungen nicht gewährleistet war (Wiederholungsmessungen). Aufgrund der in der Literatur nicht veröffentlichten Primärdaten, konnte keine Konsistenzüberprüfung erfolgen. Auch literaturbekannte Systeme wurden deshalb nochmals untersucht.

4.2.1.1 MEK/MeOH

Wie schon im experimentellen Teil beschrieben, liefert die HS-GC-Methode Integrationsflächen, aus der man die reduzierten Dampfdrücke (Quotient aus aktueller Integrationsfläche und der des reinen Lösungsmittels) errechnet. Aufgrund der sehr großen Unterschiede der Integrationsflächen innerhalb einer Messreihe (von reinem MEK bis reines MeOH) und der ebenfalls großen absoluten Differenzen, musste überprüft werden, ob der Detektor (hier WLD) im linearen Bereich arbeitet. Dabei zeigte sich, dass im Falle dieses Detektors (im Gegensatz zum FID, der über einen größeren Bereich linear arbeitet) prinzipiell diese Betrachtung durchgeführt werden muss. Somit wurden in einem ersten Schritt die literaturbekannten Dampfdruckdaten gegen die temperaturabhängigen Integrationsflächen der reinen Lösungsmittel aufgetragen und durch eine quadratische Funktion angepasst.

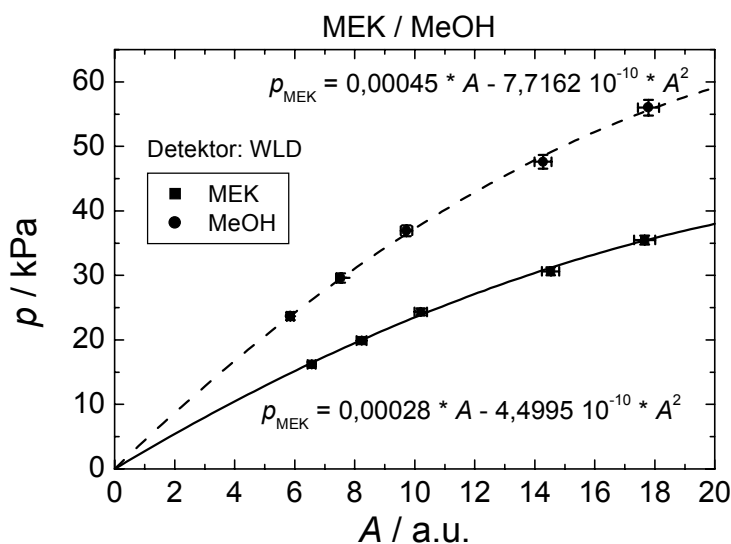


Abb. 4.8. Einfluss der Nichtlinearität des WLD-Detektors für die Lösungsmittel MEK und MeOH.

Die Reinstoff-Dampfdruckdaten wurden nach der häufig benutzten (empirischen) Dampfdruckgleichung (Gleichung 4.1) und den in der Literatur angegebenen Antoine-Konstanten berechnet²⁵ (Tabelle 4.1).

$$\log p = A - \frac{B}{T + C} \quad (4.1)$$

Dabei sind A , B und C Konstanten und T die Temperatur in °C.

Tab. 4.1. Antoine-Konstanten und deren Gültigkeitsbereich für MEK und MeOH²⁵.

Lösungsmittel	A	B	C	Gültigkeitsbereich
	p in kPa, T in °C			°C
MEK	6,18846	1261,34	221,969	43-88
MeOH	7,20587	1582,27	239,726	15-84

Durch diese Kalibrierung wurden auch gleichzeitig die Absolutdrücke bzw. Partialdrücke der einzelnen Komponenten zugänglich. Mit diesen Absolutwerten ist es in einem zweiten Schritt möglich, den Realgaseinfluss zu überprüfen. Dazu benötigt man die Fugazitäten, die aus Virialgleichungen und den kritischen Daten der Gase gewonnen werden⁷⁰. Die Berechnungen erfolgten mit den Gleichungen nach Berthelot

$$pV = RT \left[1 + \frac{pb}{RT} - \frac{a}{RT^2V} + \frac{ab}{RT^2V^2} \right] \cong RT \left[1 + \frac{pb}{RT} - \frac{ap}{R^2T^3} \right] \quad (4.2)$$

$$a = \frac{0,4116 \cdot R^2 T_c^2}{p_c} \quad b = \frac{0,0686 \cdot RT_c}{p_c}$$

und nach Redlich

$$pV = RT \left[\frac{V}{V-b} - \frac{a}{RT^{3/2}(V+b)} \right] \quad (4.3)$$

$$a = \frac{0,4278 \cdot R^2 T_c^{2,5}}{p_c} \quad b = \frac{0,0867 \cdot RT_c}{p_c}$$

Für den zweiten Virialkoeffizient ergeben sich dann folgende Beziehungen:

$$B = 0,0686 \frac{RT_c}{p_c} - 0,4116 \frac{RT_c^3}{p_c T^2} \quad \text{nach Berthelot} \quad (4.4)$$

$$B = 0,0867 \frac{RT_c}{p_c} - 0,4278 \frac{RT_c^{2,5}}{p_c T^{1,5}} \quad \text{nach Redlich} \quad (4.5)$$

Tab. 4.2. Kritische Daten der Lösungsmittel MEK und MeOH.

Lösungsmittel	p_c	T_c	Referenz
	10^5 Pa	K	
MEK	41,54	512,6	35
MeOH	80,95	535,15	25

Wie zu erwarten geht der Fugazitätskoeffizient mit abnehmendem Partialdruck gegen Eins. Allerdings ist der prozentuale Fehler bei der Berechnung des Partialdrucks gegenläufig. D.h. die Abweichungen für das Lösungsmittel 1 nehmen in einer Konzentrationsreihe von reinem Lösungsmittel 1 zu reinem Lösungsmittel 2 von ca. 0,1 bis auf 2,0 % zu (gilt ebenso für Lösungsmittel 2). Da der Realgaseinfluss relativ klein ist, wird das ideale Gasgesetz verwendet und keine Fugazitäten berücksichtigt.

Die Überprüfung der Qualität der Messungen erfolgte auf zwei Wegen: Zum einen wurden die Verdampfungsenthalpien aus der Temperaturabhängigkeit der Dampfdruckdaten der reinen Lösungsmittel berechnet und mit den Literaturwerten verglichen und zum anderen wurden die Konzentrationsabhängigkeiten auf ihre thermodynamische Konsistenz überprüft.

Die molaren Verdampfungsenthalpien erhält man mit Hilfe der Augustus'schen Dampfdruckformel:

$$\ln \frac{p(T_2)}{p(T_1)} = \frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4.6)$$

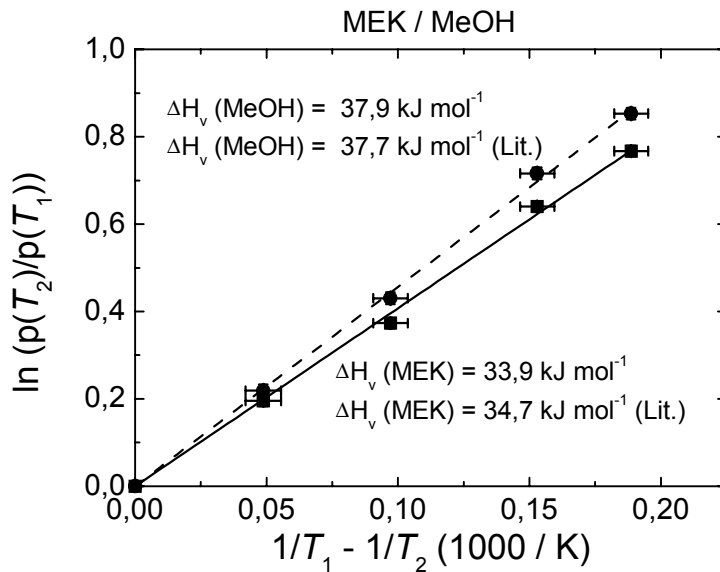


Abb. 4.9. Bestimmung der Verdampfungsenthalpien MEK und MeOH; die Referenztemperatur beträgt für beide Lösungsmittel 30 °C.

Die hier gezeigten Verdampfungsenthalpien stimmen im Rahmen des Messfehlers gut mit den Literaturwerten überein, besonders wenn man bedenkt, dass nur ein sehr kleiner Temperaturbereich (30,0 - 50,0 °C) untersucht wurde.

Für die Beurteilung der thermodynamischen Güte der Daten ist dieses Verfahren allerdings nicht ausreichend. Hier bedarf es noch zusätzlicher Konsistenzüberprüfungen. Ein recht einfaches Verfahren ist die Integral-Methode (vgl. 2.2.3). Bei der Auftragung des Quotienten der Aktivitätskoeffizienten gegen den Molenbruch einer Komponente sollte unter- und oberhalb der Null-Achse der gleiche Flächeninhalt auftreten.

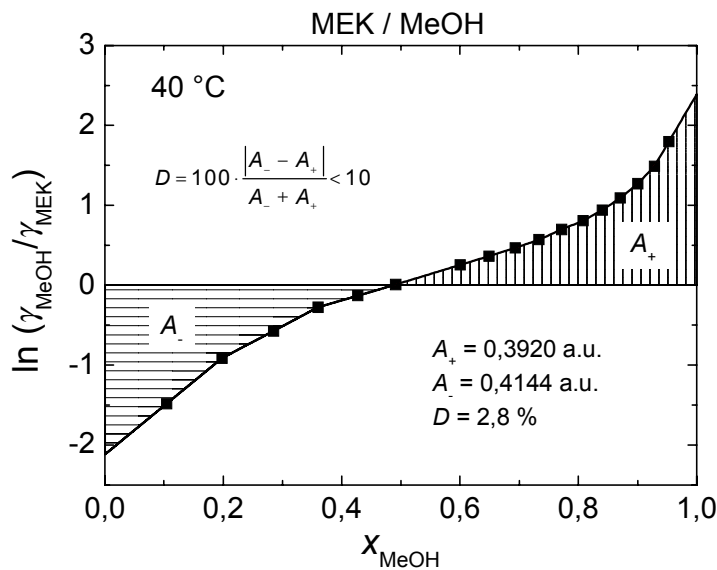


Abb. 4.10. Integraltest zur Überprüfung der thermodynamischen Konsistenz.

Gmehling et al.⁷¹ fanden ein Kriterium (Abbildung 4.10), nachdem die Unterschiede der Flächen ober- und unterhalb der x-Achse nicht mehr als 10 % betragen sollte. Für dieses System ist also das Kriterium erfüllt und man kann von der thermodynamischen Konsistenz der Daten ausgehen.

Nach der durch die Nichtlinearität des Detektors bedingten Korrektur der Primärdaten erhält man für den reduzierten Dampfdruck folgende Abbildung:

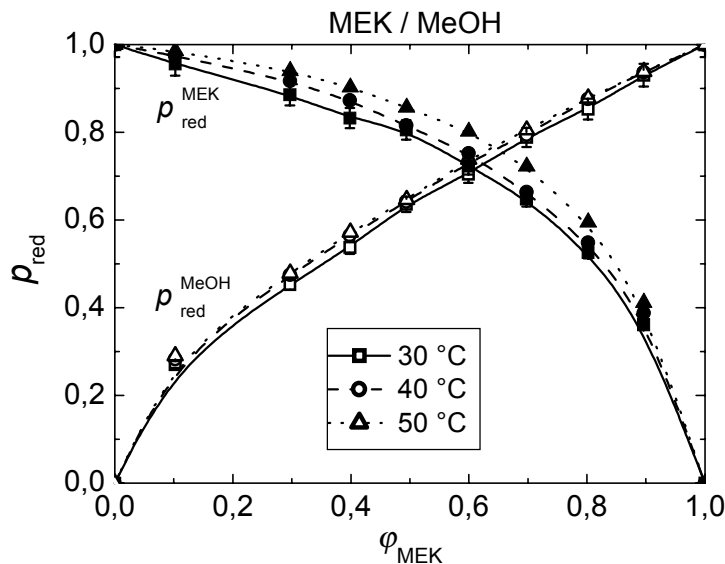


Abb. 4.11. Reduzierte Dampfdrücke der Mischung von MEK und MeOH. Die Kurven sind als „guide for the eye“ zu verstehen.

Mit zunehmender Temperatur steigen die reduzierten Dampfdrücke der Komponenten an. Die Veränderungen bei MeOH sind dabei ausgeprägter als bei MEK.

Am Beispiel der in Abbildung 4.12 aufgeführten Ergebnisse für 40 °C aus dieser Arbeit und von Garriga et. al.⁶⁹ ist erkennbar, dass die reduzierten Dampfdrücke (hier gleichgesetzt mit den Aktivitäten) für MeOH im Rahmen des Messfehlers gut übereinstimmen. Die Werte für MEK weichen dagegen deutlich ab (Literaturwerte sind kleiner). Dies ist um so erstaunlicher, als dass die Konsistenzüberprüfung nur geringe Abweichungen von dem Idealzustand aufzeigte. Ein wesentlicher Fehler scheint durch die unterschiedlichen Daten für die Reinstoffdrücke zu kommen. Die in dieser Arbeit verwendeten Größen entstammen der Literatur (vgl. Tabelle 4.1). Während Garriga et. al. die Aktivitäten mit Hilfe eines Modells aus dem Gesamtdruck des Systems berechnet wurden, hat man bei der HS-GC-Methode jedoch die Möglichkeit, die tatsächlichen Partialdrücke mit einer Kalibrierungsfunktion zu bestimmen. Aus diesem Grund wurden die weiteren Betrachtungen mit den aus der HS-GC-Methode gewonnenen Daten durchgeführt.

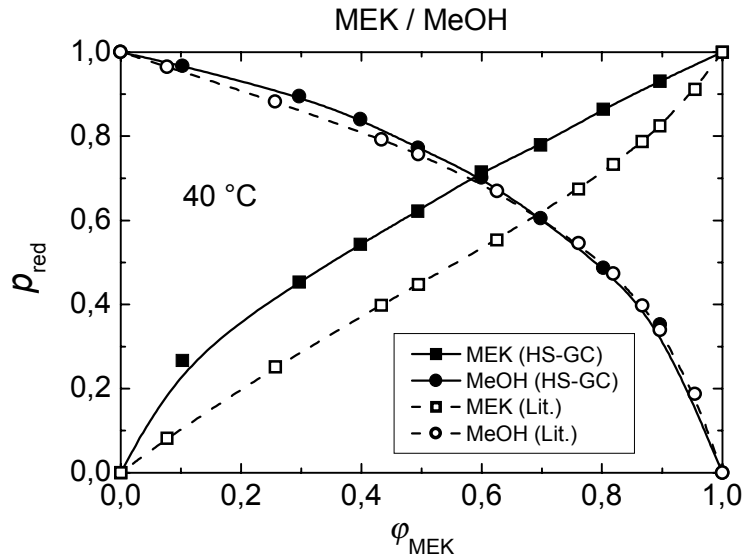


Abb. 4.12. Vergleich der experimentell bestimmten reduzierten Dampfdrücke mit Literaturwerten⁶⁹.

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit war die Ermittlung der binären Wechselwirkungsparameter zwischen den Komponenten. Als eine der einfachsten Verfahren wurde die Methode nach Shultz und Flory⁷² angewandt, die jedoch nur den konzentrationsunabhängigen differentiellen Wechselwirkungsparameter liefert. Dabei gehen die Autoren davon aus, dass die Partialdrücke den Fugazitäten gleichzusetzen sind und erhalten folgende Gleichung:

$$\frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT} = \ln\left(\frac{p_i}{p_i^0}\right) = \ln(1 - \varphi_j) + \left[1 - \left(\frac{\bar{V}_i}{\bar{V}_j}\right)\right] \cdot \varphi_j + \chi_{ij} \varphi_j^2 \quad (4.7)$$

Die entsprechende Auftragung ist in Abbildung 4.13 dargestellt.

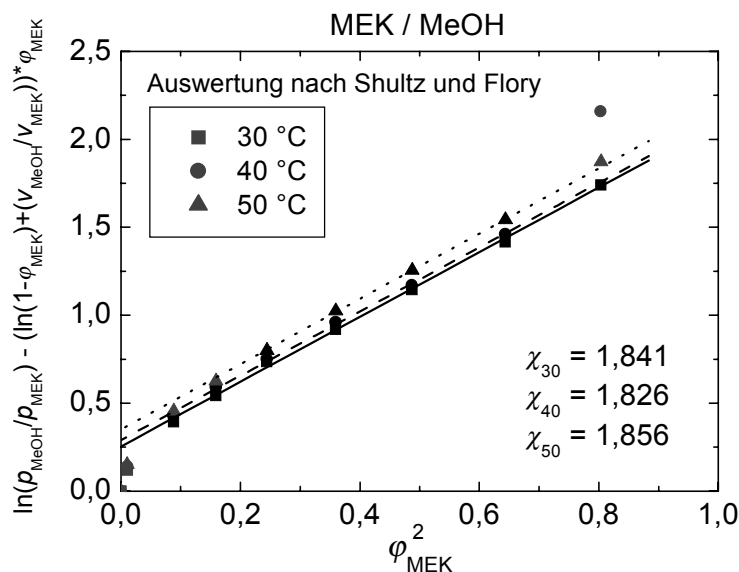


Abb. 4.13. Bestimmung des konzentrationsunabhängigen Wechselwirkungsparameters nach Shultz und Flory.

Die Voraussetzung für die Anwendung dieser Auswertemethode ist nicht ganz erfüllt (lineare Regression geht nicht exakt durch Nullpunkt), jedoch ist die Linearitätsbedingung gut erreicht. Den so ermittelten Werten fehlt die Systematik bei unterschiedlichen Temperaturen. Auch die Autoren raten bei polaren Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Komponenten von diesem Verfahren ab.

Aus diesen Gründen wurde der Wechselwirkungsparameter über die Ermittlung der Gibbs'schen Restenergie berechnet. Durch Kenntnis der Aktivitäten bzw. der reduzierten Dampfdrücke erhält man die Gibbs'sche Mischungsenergie, von der dann durch Subtraktion des kombinatorischen Anteils die Restenergie bestimmt wird.

$$\frac{\Delta G}{RT} = \sum_i n_i \ln \frac{p_i}{p_i^0} \quad (4.8)$$

$$\Delta G = \Delta \bar{G} \sum_i n_i N_i \quad (4.9)$$

$$\frac{\Delta \bar{G}_m}{RT} = \frac{\varphi_1}{N_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{N_2} \ln \varphi_2 + g_{12} \varphi_1 \varphi_2 \quad (4.10)$$

Die entsprechende Auftragung ist in Abbildung 4.14 wiedergegeben:

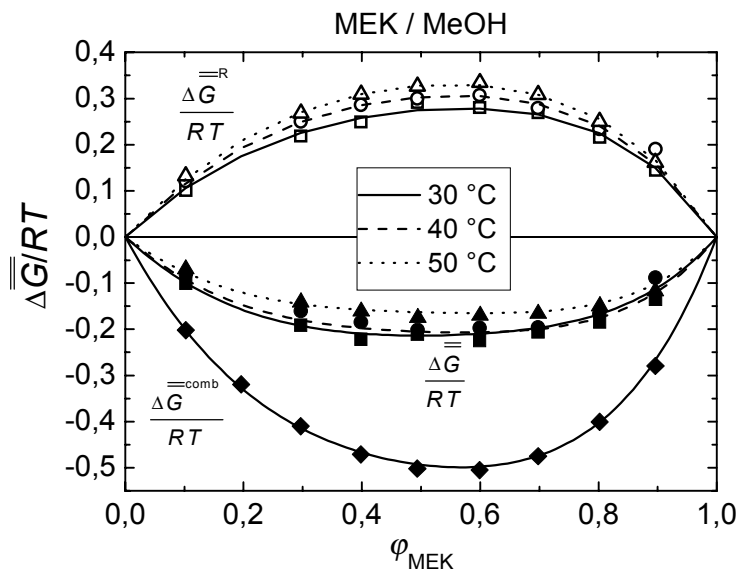


Abb. 4.14. Bestimmung der Gibbs'schen Restenergie für das System MEK/MeOH.

Mit Hilfe des Restanteils der Gibbs'schen Mischungsenergie kann nun der integrale Wechselwirkungsparameter berechnet werden. Wie man an den folgenden Auftragungen erkennt, ist der so ermittelte Parameter konzentrationsabhängig.

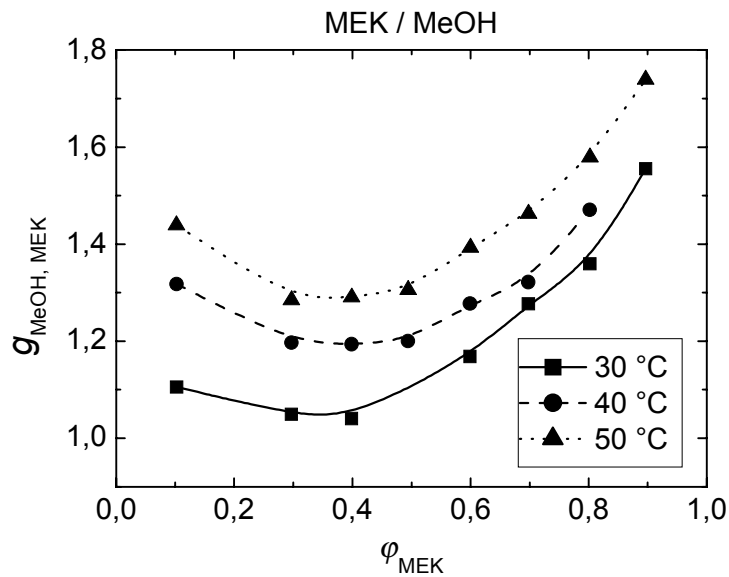


Abb. 4.15. Integraler Wechselwirkungsparameter für das System MEK/MeOH. Die Linien sind als „Guide for the eye“ zu verstehen.

Es ist eine deutliche Temperaturabhängigkeit zu erkennen. Mit steigender Temperatur wird die Verträglichkeit der beiden Komponenten schlechter. In einem ersten Schritt wurden die so gewonnenen Wechselwirkungsparameter durch ein Polynom angepasst.

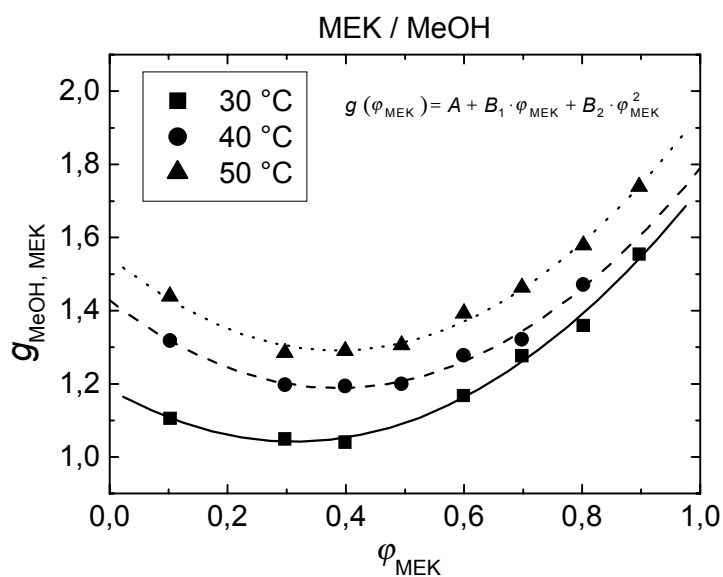


Abb. 4.16. Anpassung des Wechselwirkungsparameters des Systems MEK/MeOH durch ein Polynom zweiten Grades.

Die hier gezeigten Fitkurven geben den Verlauf der Wechselwirkungsparameter sehr gut wieder, allerdings basieren sie nicht auf physikalischen Gesetzmäßigkeiten.

Auch die zweite Anpassung (nach Redlich und Kister) ist eine Reihenentwicklung, die nicht auf physikalischen Grundlagen basiert.

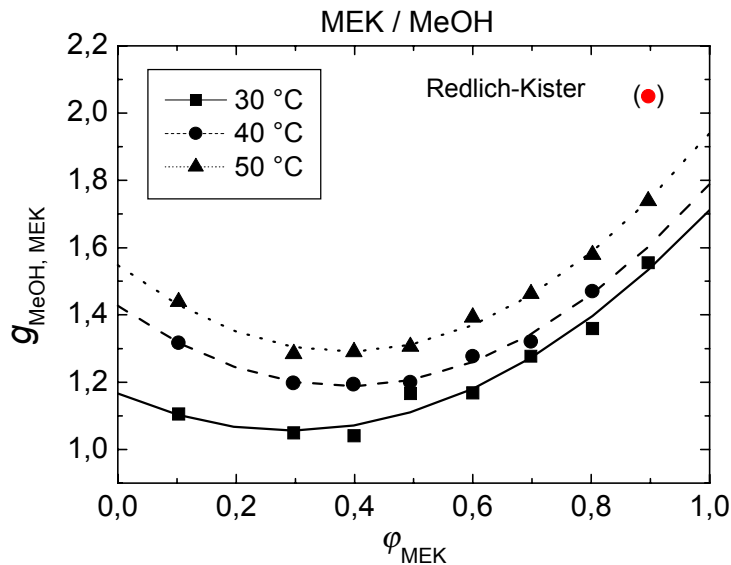


Abb. 4.17. Anpassung des Wechselwirkungsparameters des Systems MEK/MeOH nach Redlich und Kister.

Die damit erreichten Anpassungen sind ähnlich wie bei dem Polynom-Fit sehr gut.

Dagegen erreicht die Gleichung nach Wilson nicht die Ergebnisse wie die vorherigen. Eine Anpassung der Daten führt zu Überschneidungen bezüglich der Temperaturabhängigkeit. Die gemeinsame Anpassung aller Datenpunkte gibt dagegen die Temperaturabhängigkeit falsch wieder.

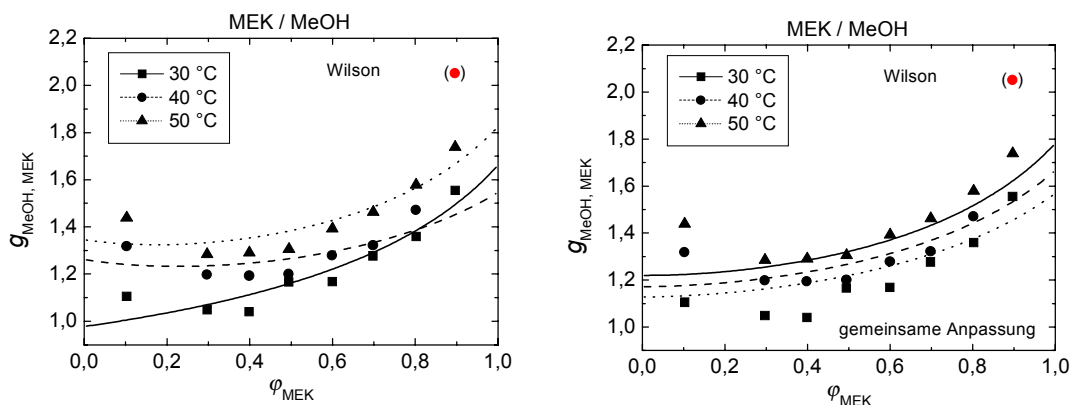


Abb. 4.18. Anpassung des Wechselwirkungsparameters des Systems MEK/MeOH nach Wilson. Die Kurven der rechten Abbildung wurden durch eine gemeinsame Anpassung der Temperaturen erhalten (zwei anpassbare Parameter), die anderen die separate Anpassung (insgesamt sechs anpassbare Parameter).

Gerade in den Konzentrationsrandbereichen sind die Abweichungen am größten. Allerdings ist anzumerken, dass die experimentelle Bestimmung der Dampfdruckdaten hier am schwierigsten und mit den größten Fehlern verbunden ist. Gerade für die Komponente mit dem kleineren Dampfdruck können schon kleinere Fehler zu drastischen Unterschieden im Wechselwirkungsparameter führen.

Der Ansatz von Prausnitz verspricht von seiner grundlegenden Überlegung ausgehend das erfolversprechendste Ergebnis einer Anpassung. Aufgrund der bei MeOH vorliegenden OH-Gruppe ist die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen wahrscheinlich. Die dadurch bedingte nicht-statistische Verteilung der Komponenten sollte durch dieses Modell am Besten beschrieben werden.

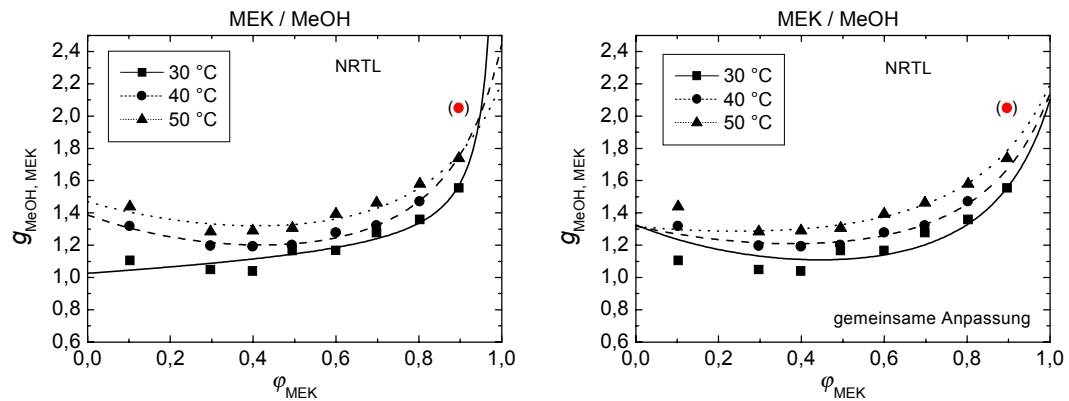


Abb. 4.19. Anpassung des Wechselwirkungsparameters nach NRTL-Theorie.

Auch hier ist zu erkennen, dass die Regressionskurven nur teilweise die Erwartungen erfüllen. Gerade die Randbereiche bereiten in den Anpassungen größere Schwierigkeiten. Für den mittleren Konzentrationsbereich können die berechneten Wechselwirkungsparameter gut wiedergegeben werden und hier ist auch die Temperaturabhängigkeit in der gemeinsamen Anpassung der drei Messreihen korrekt. Für die oben gezeigte Abbildung musste dazu der Parameter a als frei variierbar gewählt werden.

Die Ergebnisse der Anpassungen mit den verschiedenen Modellen sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. In der letzten Spalte ist eine Bewertung der Anpassungen aufgeführt.

Tab. 4.3. Parameter für die Anpassung des integralen Wechselwirkungsparameters für das System MEK/MeOH ($N_{\text{MEK}} = 2,22$). Bewertung der Modelle: $\oplus \oplus$: sehr gut geeignet; \oplus : gut geeignet; \ominus : wenig geeignet; $\ominus \ominus$: nicht geeignet.

$T / ^\circ\text{C}$		30	40	50	Bewertung
Ansatz nach	Parameter				
Polynom 2. Grades	A	1,1852	1,4272	1,5479	
	B_1	-0,9174	-1,1370	-1,3315	
	B_2	1,4670	1,5982	1,7241	$\oplus \oplus$
	$\chi^2 / 10^{-4}$	< 1,0	< 1,0	< 1,0	
Redlich und Kister	a_1	1,1134	1,2082	1,3131	
	a_2	-82,7106	-56,5490	-63,4157	
	a_3	98,6878	125,1153	139,2844	$\oplus \oplus$
	$\chi^2 / 10^{-3}$	1,2	0,2	0,2	
Wilson (jede Temperatur einzeln angepasst)	A_{12}	0,3600	0,7082	0,7170	
	A_{21}	0,7768	0,7070	0,7774	\ominus
	$\chi^2 / 10^{-3}$	3,8	4,3	5,3	
Wilson (alle Temperaturen gemeinsam ange- passt)	A_{12}		189,7873		
	A_{21}		235,5397		$\ominus \ominus$
	$\chi^2 / 10^{-3}$		26,3		
NRTL (jede Temperatur einzeln angepasst)	ε_1	59891,54	-4095,28	48648,08	
	ε_2	5133,71	6251,92	7060,12	\oplus
	a	0,2376	0,1173	0,2742	
	$\chi^2 / 10^{-4}$	0,8	48,6	1,0	
NRTL (alle Temperaturen gemeinsam ange- passt, a variabel)	ε_1		4047,51		
	ε_2		6015,42		\oplus
	a	0,6587	0,5930	0,5265	
	$\chi^2 / 10^{-4}$		36,8		

Für die weiteren Berechnungen erwies sich das Polynom 2. Grades sowie die Gleichung nach Redlich und Kister durch die sehr gute Wiedergabe der experimentellen Befunde als am geeignetsten. Der Ansatz nach Wilson ist für das vorgestellte System nicht zielführend. Die NRTL-Theorie gibt die Ergebnisse gut wieder, jedoch kommt es in den Randbereichen zu Abweichungen. Will man den Wechselwirkungsparameter einfacher ausdrücken, so kann auch die Methode nach Shultz und Flory angewandt werden, wodurch man jedoch einen konzentrationsunabhängigen Wert erhält.

4.2.1.2 MEK/n-PropOH

Im Gegensatz zu der Mischung aus MEK und MeOH fanden sich in der Literatur keine Dampfdruckdaten für MEK/n-PropOH in dem Temperaturbereich zwischen 30 °C und 50 °C. Um so wichtiger war es, thermodynamisch gute Daten zu erhalten. Auch hier stand zu Beginn der Messungen die Überprüfung der Linearität des Detektors sowie der thermodynamischen Konsistenz und des Einflusses der Nicht-Idealität der untersuchten Stoffe im Vordergrund.

Die Auftragung von Druck gegen Integrationsfläche der Reinstoffe ergab, dass zumindest für MEK eine Korrektur vorgenommen werden muss. n-PropOH weist einen deutlich niedrigeren Dampfdruck auf und befindet sich noch im annähernd linearen Bereich. Für die Substanzen lauten die Korrekturfunktionen:

$$p_{\text{MEK}} = 0,00029 \cdot A - 4,8655 \cdot 10^{-10} \cdot A^2 \quad (4.11)$$

$$p_{\text{PropOH}} = 0,00032 \cdot A - 1,6304 \cdot 10^{-9} \cdot A^2 \quad (4.12)$$

Die so korrigierten Dampfdruckdaten zeigten bei der Überprüfung auf thermodynamische Konsistenz Abweichungen von kleiner als 2,5 % (für den vermessenen Temperaturbereich); sie liegen also innerhalb der von Gmehling geforderten Toleranz (10 %). Bei dieser Mischung müssen jedoch die Fugazitäten berücksichtigt werden. Der Einfluss des realen Verhaltens der Gase wird größer (Abweichungen von bis zu 10 %). Die hierzu benötigten kritischen Daten sind im Anhang (7.19) aufgeführt. Auch die Überprüfung der Verdampfungsenthalpie zeigte eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten ($\approx 1,3$ % Abweichung). Die so korrigierten Primärdaten zeigen folgendes Verhalten im reduzierten Dampfdruck:

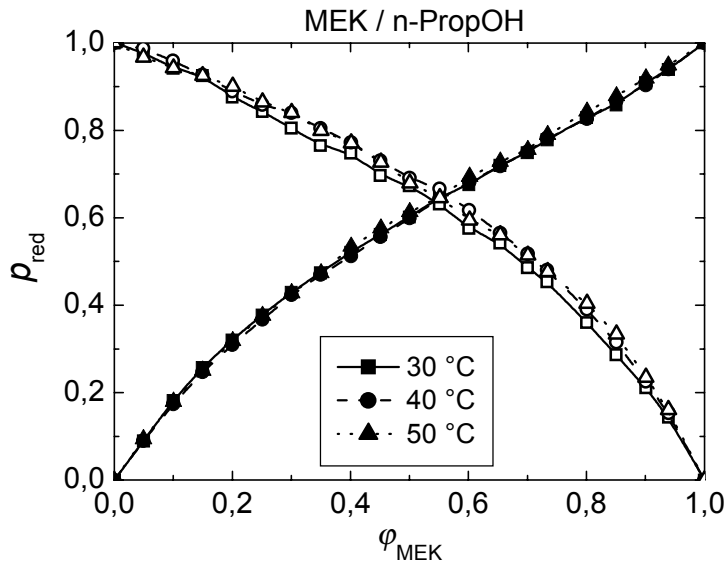


Abb. 4.20. Reduzierte Dampfdrücke der Mischung MEK/n-PropOH. Die Kurven sind als „guide for the eye“ zu verstehen.

Ähnlich wie bei dem System MEK/MeOH ist die Temperaturabhängigkeit für den Alkohol stärker ausgeprägt im Vergleich zu MEK. Auch hier nehmen die reduzierten Dampfdrücke mit steigender Temperatur zu.

Die Auswertung der Dampfdruckdaten nach der Methode von Shultz und Flory (konzentrationsunabhängige Wechselwirkungsparameter) ergibt χ -Parameter, die mit steigender Temperatur zunehmen:

Tab. 4.4. Konzentrationsunabhängige Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter nach Shultz und Flory für MEK/n-PropOH.

χ (30 °C)	χ (40 °C)	χ (50 °C)
0,998	1,039	1,129

Um die Konzentrationsabhängigkeit zu untersuchen, wurde wie bei dem vorherigen System die Gibbs'sche Restenergie bestimmt und durch Anpassung bezüglich des Wechselwirkungsparameters ausgewertet. Dabei zeigen diese Werte eine größere Streuung als bei dem System MEK/MeOH. Vermutlich rührt dies von dem niedrigeren Dampfdruck des Propanols und der daraus resultierenden größeren Messungenauigkeit. Die integralen Wechselwirkungsparameter zeigen eine deutlich geringere Konzentrationsabhängigkeit als bei MEK/MeOH und befinden sich im Bereich von 0,85 bis 1,20. Die nach Shultz und Flory bestimmten differentiellen Parameter liegen in der gleichen Größenordnung.

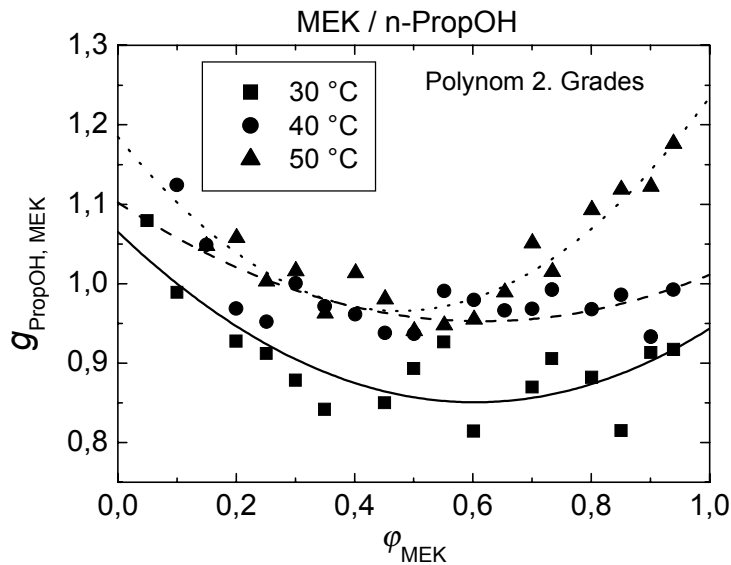


Abb. 4.21. Anpassung des Wechselwirkungsparameters des Systems MEK/n-PropOH mit einem Polynom 2. Grades.

Erwartungsgemäß kann ein Polynom 2. Grades die Konzentrationsabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters gut wiedergeben. Da auch der Ansatz von Redlich und Kister im Aufbau einem solchen Polynom entspricht, ist es nicht verwunderlich, dass die Beschreibungen mit den experimentellen Befunden gut übereinstimmen. Hier treffen auch die Fitkurven für 40 °C und 50 °C nicht aufeinander, und sie sind somit physikalisch zutreffender.

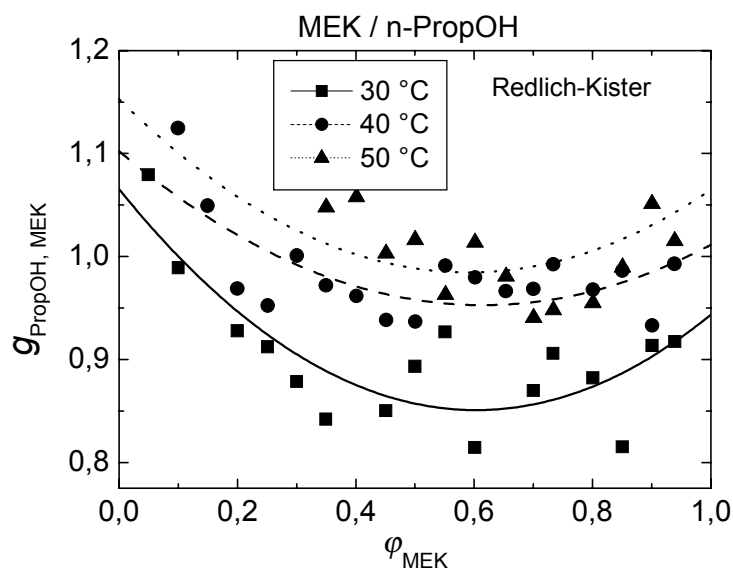


Abb. 4.22. Anpassung des Wechselwirkungsparameters des Systems MEK/n-PropOH nach Redlich und Kister.

Dagegen liefert die Anpassung nach Wilson keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Abweichungen bzw. Schwankungen in den Konzentrationsrandbereichen führen zu physikalisch nicht sinnvoll erscheinenden Fitkurven. Auch die gemeinsame Anpassung der drei vermes-

senen Temperaturen führt nicht zum Ziel. Hier wird die gefundene Temperaturabhängigkeit nicht korrekt wiedergegeben.

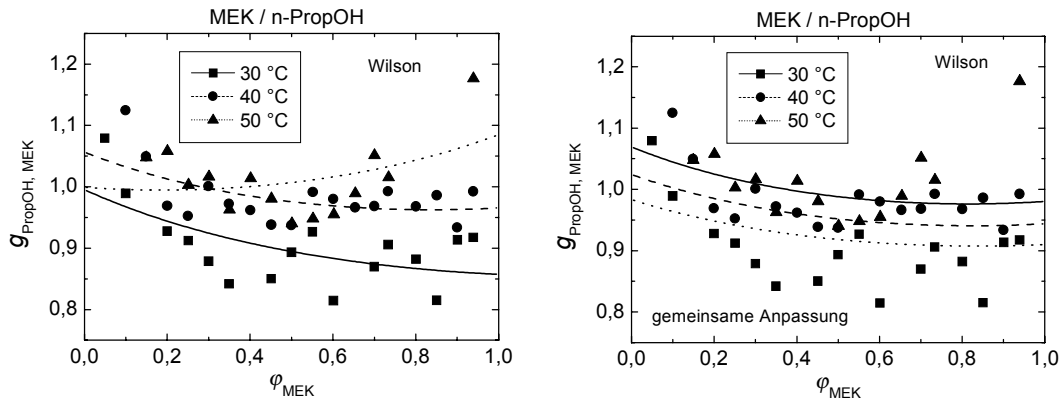


Abb. 4.23. Anpassung des Wechselwirkungsparameters des Systems MEK/n-PropOH nach Wilson. Die rechte Abbildung zeigt die gemeinsame Anpassung aller Temperaturen (zwei anpassbare Parameter), die linke die separaten Anpassungen (sechs anpassbare Parameter).

Die Anpassung nach der NRTL-Theorie zeigte für die separaten Auswertungen kein zufriedenstellendes Ergebnis. Während der MEK-arme Konzentrationsbereich die experimentellen Daten nicht gut wiedergibt (Kurven überkreuzen sich), ist in der MEK-reichen Region ein zu starkes Ansteigen des Wechselwirkungsparameters (mögliche Unstetigkeitsstelle) zu erkennen. Dagegen ist die gemeinsame Anpassung aller Temperaturen zielführend und gibt das reale Verhalten gut wieder. Nur für hohe MEK-Anteile bei 50 °C liegt die Kurve etwas zu niedrig.

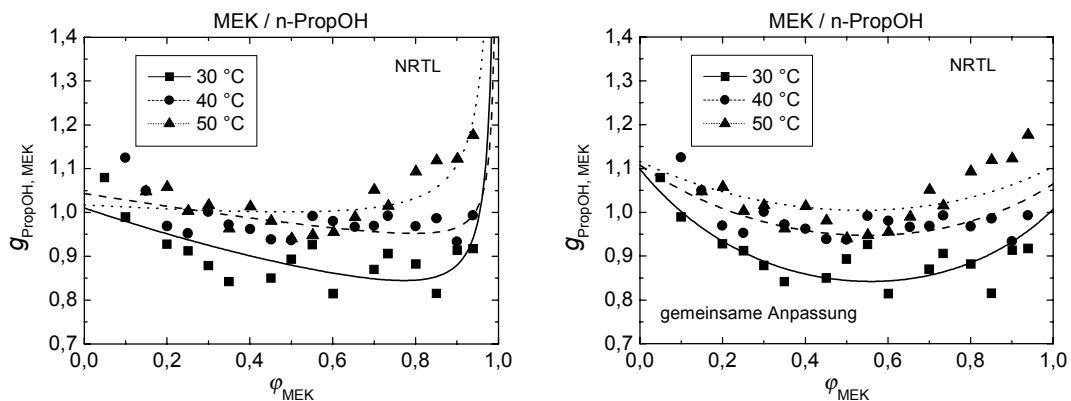


Abb. 4.24. Anpassung des Wechselwirkungsparameters des Systems MEK/n-PropOH nach NRTL-Theorie.

Das System MEK/PropOH lässt sich gut mit dem Ansatz von Redlich und Kister beschreiben. Will man die Temperaturabhängigkeit ebenfalls berücksichtigen (bedeutet gleichzeitig eine Reduktion der anpassbaren Parameter), so ist die NRTL-Theorie gut geeignet. Aufgrund der geringen Konzentrationsabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters kann hier für einfache Abschätzungen auch der konzentrationsunabhängige Parameter nach Shultz

und Flory verwendet werden. In der nachfolgenden Tabelle sind die Parameter der unterschiedlichen Gleichungen zusammengestellt.

Tab. 4.5. Parameter für die Anpassung des integralen Wechselwirkungsparameter für das System MEK/n-PropOH ($N_{\text{MEK}} = 1,24$). Bewertung der Modelle:

⊕ ⊕ : sehr gut geeignet; ⊕ : gut geeignet; ⊙ : wenig geeignet; ⊙ ⊙ : nicht geeignet.

$T / ^\circ\text{C}$		30	40	50	Bewertung
Ansatz nach	Parameter				
Polynom 2. Grades	A	1,0652	1,1022	1,1850	⊕
	B_1	-0,7105	-0,4859	-0,9244	
	B_2	0,5887	0,3951	0,9744	
	$\chi^2 / 10^{-3}$	1,7	1,2	0,6	
Redlich und Kister	a_1	0,8572	0,9580	0,9886	⊕ ⊕
	a_2	0,0609	0,0453	0,0439	
	a_3	0,1472	0,0988	0,1202	
	$\chi^2 / 10^{-3}$	1,7	1,2	1,6	
Wilson (jede Temperatur einzeln angepasst)	A_{12}	0,5599	0,5546	0,4527	⊙ ⊙
	A_{21}	0,3336	0,4045	0,5132	
	$\chi^2 / 10^{-3}$	2,7	1,4	2,9	
Wilson (alle Temperaturen gemeinsam ange- passt)	A_{12}		168,984		⊙ ⊙
	A_{21}		124,863		
	$\chi^2 / 10^{-3}$		8,2		
NRTL (jede Temperatur einzeln angepasst)	ε_1	44796,63	79830,55	86511,83	⊙
	ε_2	3123,17	3351,58	3282,60	
	a	0,4036	0,2763	0,2254	
	$\chi^2 / 10^{-3}$	2,4	1,6	1,9	
NRTL (alle Temperaturen gemeinsam ange- passt, a variabel)	ε_1		1713,666		⊕
	ε_2		2639,477		
	a	1,112	0,900	0,783	
	$\chi^2 / 10^{-3}$		1,9		

Für diese binäre niedermolekulare Mischung zeigte sich, dass die Anpassung nach Redlich und Kister die besten Ergebnisse liefert, d.h. die g -Werte werden physikalisch korrekt wiedergegeben. Soll die Zahl der anpassbaren Parameter verringert und gleichzeitig die Temperaturabhängigkeit beschrieben werden, so bietet die NRTL-Theorie ebenfalls ein gutes Resultat. Die konzentrationsunabhängigen Wechselwirkungsparameter nach Shultz

und Flory liegen in der gleichen Größenordnung wie die aus der Gibbs'schen Restenergie berechneten und sind daher auch für weitere Betrachtungen geeignet.

4.2.1.3 MEK/n-PentOH

Auch für dieses binäre Subsystem standen keine Literaturdaten zur Verfügung. Während bei den zuvor diskutierten Mischungen die Dampfdrücke in ähnlicher Größenordnung lagen, so differieren sie hier deutlich. Durch den sehr geringen Dampfdruck von n-PentOH und den großen Unterschied zu MEK konnte der WLD-Detektor nicht eingesetzt werden (die Umstellung der Empfindlichkeit ist während einer Messung nicht möglich). Es war mit der vorhandenen Apparatur (FID/Dani HS 86.50) nicht realisierbar, Messungen bei 30 °C durchzuführen. Für eine spätere Modellierung sollte dieser Wechselwirkungsparameter aus denen der übrigen Temperaturen abgeschätzt werden. Um so wichtiger ist es, die Linearität und das Ansprechverhalten des Detektors zu überprüfen. Die entsprechenden Korrekturfunktionen sind nachfolgend aufgeführt.

$$p_{\text{MEK}} = 0,00009 \cdot A - 6,772 \cdot 10^{-11} \cdot A^2 \quad (4.13)$$

$$p_{\text{PentOH}} = 0,00002 \cdot A - 4,13 \cdot 10^{-13} \cdot A^2 \quad (4.14)$$

Bei dieser Mischung müssen allerdings die Realgaseigenschaften (Abweichungen bis zu 11 %) berücksichtigt und die Fugazitäten verwendet werden. Die Überprüfung der Verdampfungsenthalpie ergab für MEK einen nahezu übereinstimmenden Wert mit den Literaturdaten, während der Wert von n-PentOH um ca. 9 % abwich. Aufgrund der guten thermodynamischen Konsistenz konnten trotzdem die Daten zur weiteren Auswertung herangezogen werden. Die Auftragung der reduzierten Dampfdrücke gegen den Volumenbruch an LM ist in Abbildung 4.25 aufgeführt.

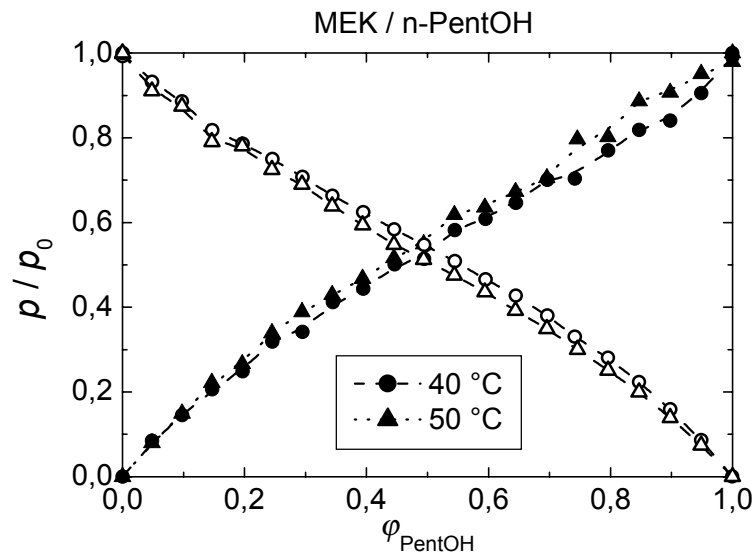


Abb. 4.25. Reduzierte Dampfdrücke der binären Mischung MEK/n-PentOH.

Ähnlich wie bei den bereits beschriebenen Systemen nehmen die reduzierten Dampfdrücke des Alkohols mit steigender Temperatur zu, dagegen ist hier eine deutliche Abnahme bei MEK zu beobachten.

Eine Bestimmung der konzentrationsunabhängigen Wechselwirkungsparameter nach Shultz und Flory konnte nicht durchgeführt werden. Aufgrund der Streuung der Datenpunkte im relevanten Anfangskonzentrationsbereich war eine sichere Ermittlung nicht durchführbar. Durch die Berechnung der Gibbs'schen Restenergie konnte man jedoch seine Größe berechnen. Die folgende Abbildung zeigt den Konzentrationsverlauf und eine Anpassung mit einem Polynom 2. Grades.

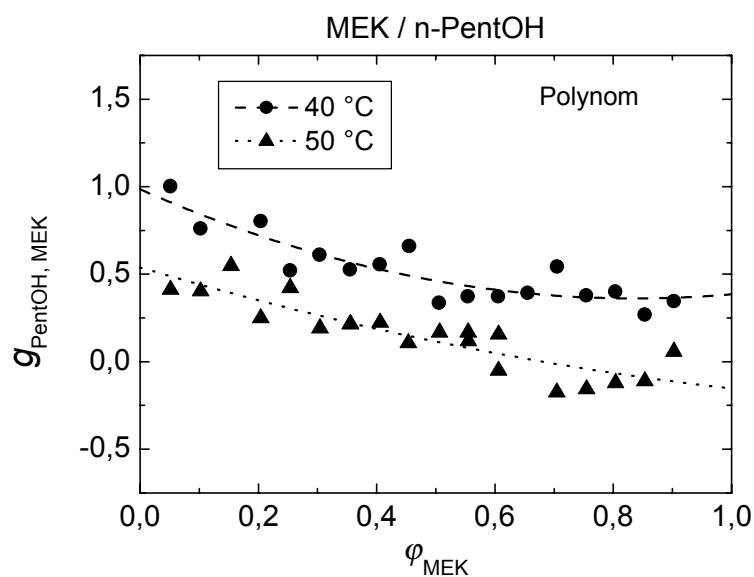


Abb. 4.26. Anpassung des Wechselwirkungsparameters des Systems MEK/n-PentOH mit einem Polynom 2. Grades.

Die Anpassung mit einem Polynom 2. Grades und ebenso nach dem Ansatz von Redlich und Kister zeigen die gleichen Kurvenverläufe in ihren Anpassungen. Beide Gleichungen beschreiben gut den Konzentrationsverlauf.

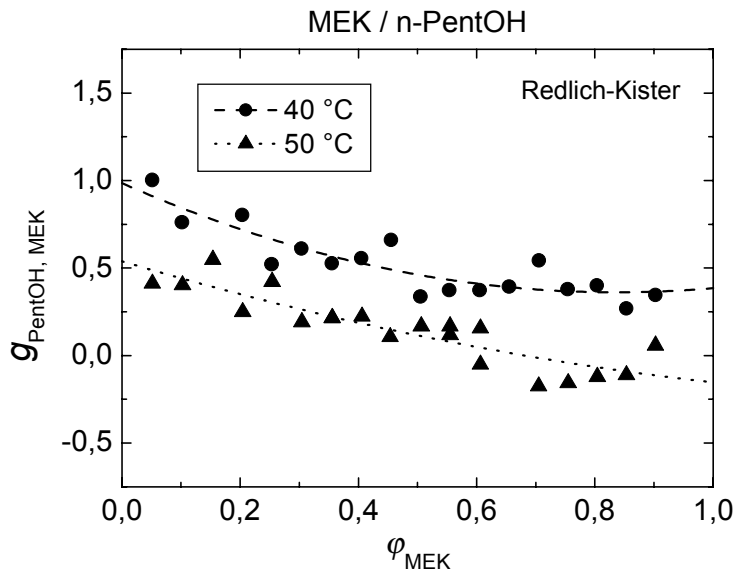


Abb. 4.27. Anpassung des Wechselwirkungsparameters des Systems MEK/n-PentOH nach Redlich und Kister.

Auch die Anpassungen mit der Gleichung von Wilson zeigen den gleichen Verlauf. Dagegen scheitert die gemeinsame Anpassung beider Temperaturen mit der modifizierten Gleichung. Während die experimentellen Daten einen deutlichen Unterschied zeigen, kann die Anpassung diesen nicht wiedergeben.

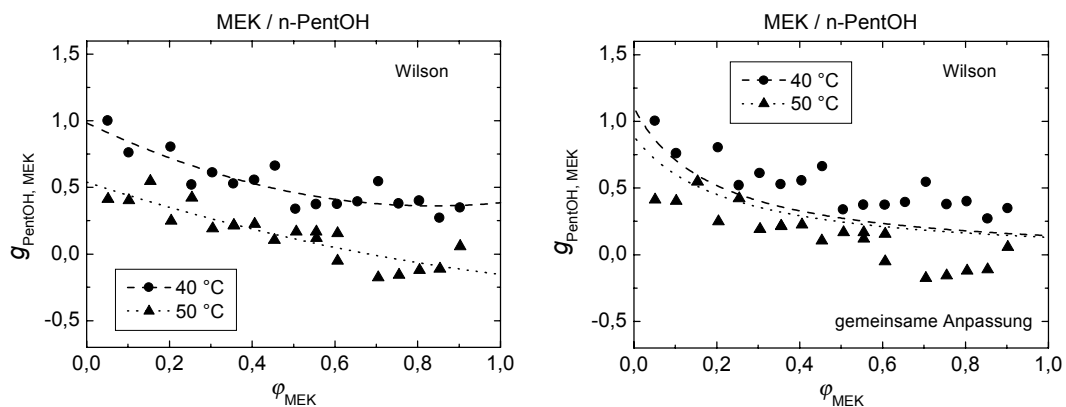


Abb. 4.28. Anpassung des Wechselwirkungsparameters nach Wilson. Die rechte Abbildung zeigt eine gemeinsame Anpassung beider vermessenen Temperaturen mit dem modifizierten Ansatz.

Auch die Auswertung nach der NRTL-Theorie liefert neben dem Polynom bzw. der Reihenentwicklung sehr gute Ergebnisse.

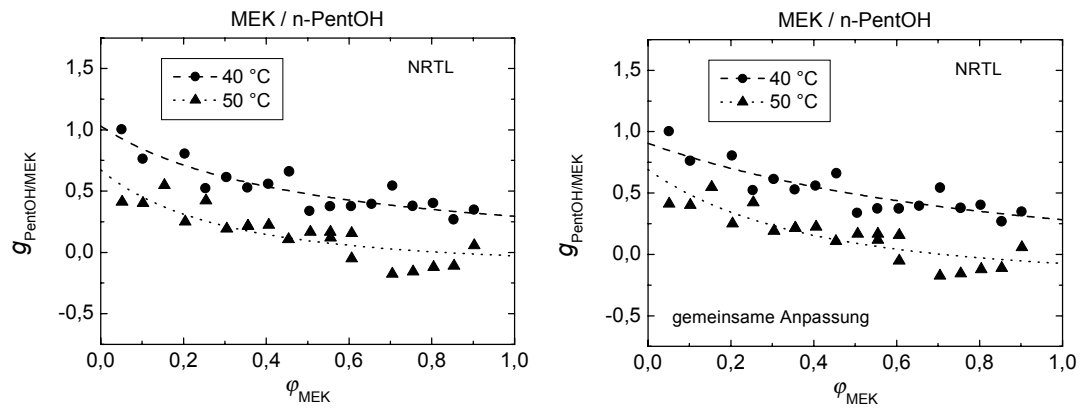


Abb. 4.29. Anpassung des Wechselwirkungsparameters nach der NRTL-Theorie. Die rechte Abbildung zeigt eine gemeinsame Anpassung beider vermessenen Temperaturen.

Die von der Temperatur unabhängigen sowie die gemeinsamen Anpassungen geben den experimentell gefundenen Verlauf des integralen Wechselwirkungsparameters sehr gut wieder. Durch die gemeinsame Anpassung kann die Zahl der Parameter vermindert werden. Es besteht außerdem die Möglichkeit, durch die oben beschriebenen apparativen Schwierigkeiten die fehlende Messung bei 30 °C zu modellieren. Damit ist also die thermodynamische Information zur Berechnung der Phasendiagramme verfügbar.

In Tabelle 4.6 sind die Parameter aus den Anpassungen der Konzentrationsabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters zusammengestellt.

Tab. 4.6. Parameter für die Anpassung des integralen Wechselwirkungsparameters für das System MEK/n-PentOH ($N_{\text{PentOH}} = 1,20$). Bewertung der Modelle: $\oplus \oplus$: sehr gut geeignet; \oplus : gut geeignet; \ominus : wenig geeignet; $\ominus \ominus$: nicht geeignet.

$T / ^\circ\text{C}$		30	40	50	Bewertung
Ansatz nach	Parameter				
Polynom 2. Grades	A		0,9849	0,5388	
	B_1		-1,4907	-1,0012	\oplus
	B_2		0,8910	0,3092	
	$\chi^2 / 10^{-3}$		9,4	9,9	
<hr/>					
Redlich und Kister	a_1		0,4623	0,1149	\oplus
	a_2		93,890	111,817	
	a_3		69,754	24,977	
	$\chi^2 / 10^{-3}$		9,4	9,9	
<hr/>					
Wilson (jede Temperatur einzeln angepasst)	A_{12}		0,4623	0,1155	\oplus
	A_{21}		0,2998	0,3460	
	$\chi^2 / 10^{-3}$		9,4	9,9	
<hr/>					
Wilson (alle Temperaturen gemeinsam ange- passt)	A_{12}		283,310		$\ominus \ominus$
	A_{21}		-467,484		
	$\chi^2 / 10^{-3}$		40,6		
<hr/>					
NRTL (jede Temperatur einzeln angepasst)	ε_1		-184,364	-1038,823	$\oplus \oplus$
	ε_2		2882,297	3335,731	
	a		1	1	
	$\chi^2 / 10^{-3}$		8,5	1,3	
<hr/>					
NRTL (alle Temperaturen gemeinsam ange- passt, a variabel)	ε_1		-2232,722		$\oplus \oplus$
	ε_2		5198,049		
	a		0,2808	0,4850	
	$\chi^2 / 10^{-3}$		10,7		

Trotz der experimentellen Schwierigkeiten und der apparativen Beschränkung auf Temperaturen von mindestens 40 °C konnte das System gut mit dem NRTL-Ansatz beschrieben werden. Damit ist auch eine Modellierung der thermodynamischen Eigenschaften bei 30 °C im Hinblick auf die Berechnung der Phasendiagramme möglich. Die übrigen Gleichungen beschreiben zwar meist den Verlauf der g -Werte ausreichend gut, können aber die experimentellen Temperaturabhängigkeiten nicht wiedergeben.

4.2.1.4 TL/EtOH

Bei dem System TL/EtOH war eine Korrektur der Dampfdruckdaten wegen Nichtlinearitätsproblemen nicht erforderlich. Im Vergleich zu den zuvor diskutierten Systemen ergab die Überprüfung der thermodynamischen Konsistenz größere Abweichungen (ca. 8-10 %). Damit sind die Ergebnisse nach dem Kriterium von Gmehling noch als zuverlässig einzustufen. Die Berechnung der Fugazitäten zwecks Realgaskorrektur war nicht notwendig (Abweichungen < 0,6 %). Die Auftragung der reduzierten Dampfdruckdaten gegen die Konzentration ist in Abbildung 4.30 dargestellt.

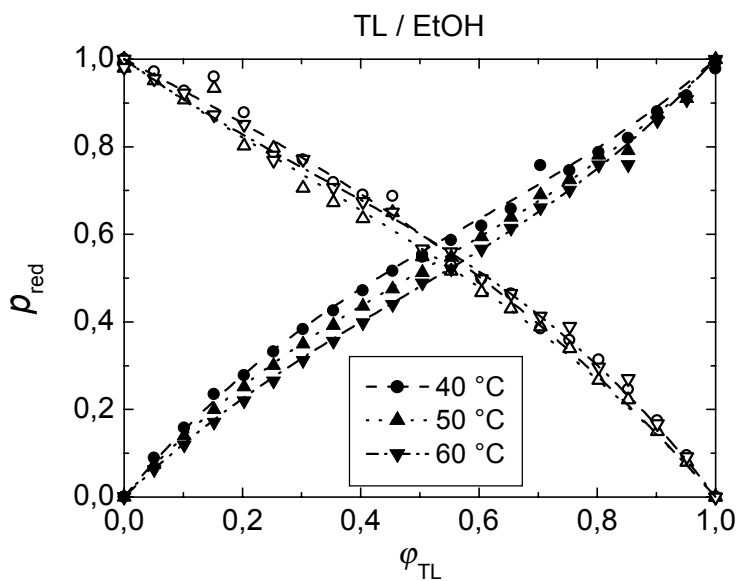


Abb. 4.30. Reduzierte Dampfdrücke der Mischung TL/EtOH.

Während die Dampfdrücke von EtOH bzgl. ihrer Temperaturabhängigkeit etwas schwanken, zeigen die von TL eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Mit steigender Temperatur sinken die reduzierten Dampfdrücke.

Die konzentrationsunabhängigen Wechselwirkungsparameter nach Shultz und Flory sind in Tabelle 4.7 zusammengestellt und zeigen eine geringe Abnahme bei steigender Temperatur (endothermes Verhalten).

Tab. 4.7. Konzentrationsunabhängige Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter nach Shultz und Flory für TL/EtOH.

χ (40 °C)	χ (50 °C)	χ (60 °C)
2,070	2,038	1,930

Für die Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit wurde wieder nach der Methode der Bestimmung der Gibbs'schen Restenergie vorgegangen. Bei diesem System konnte trotz mehrmaligen Messens die Streuung der Messdaten nicht vermindert werden. Somit ist nur

schwerlich eine Temperaturabhängigkeit zu erkennen. Betrachtet man für jede Konzentration die Daten, so ergibt sich ein „Unsicherheitsband“ mit einer Breite von ca. 0,3. Mit steigender TL-Konzentration steigt der Wechselwirkungsparameter von einem Wert von Eins auf 2,5 an. Die folgenden Abbildungen (4.31 - 4.33) zeigen die Anpassungen des Wechselwirkungsparameters nach den Gleichungen von Redlich und Kister, Wilson, einem Polynom sowie der NRTL-Theorie.

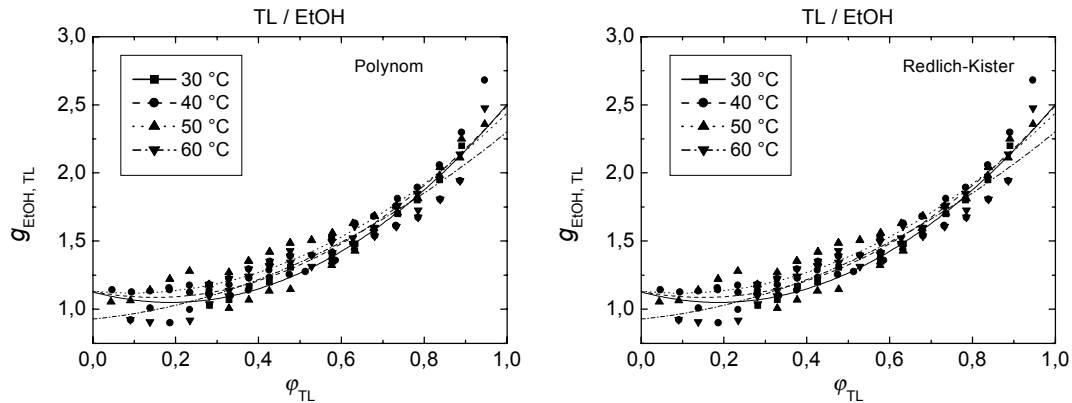


Abb. 4.31. Anpassungen des integralen Wechselwirkungsparameters mit einem Polynom (linke Abbildung) und nach Redlich und Kister für das System TL/EtOH.

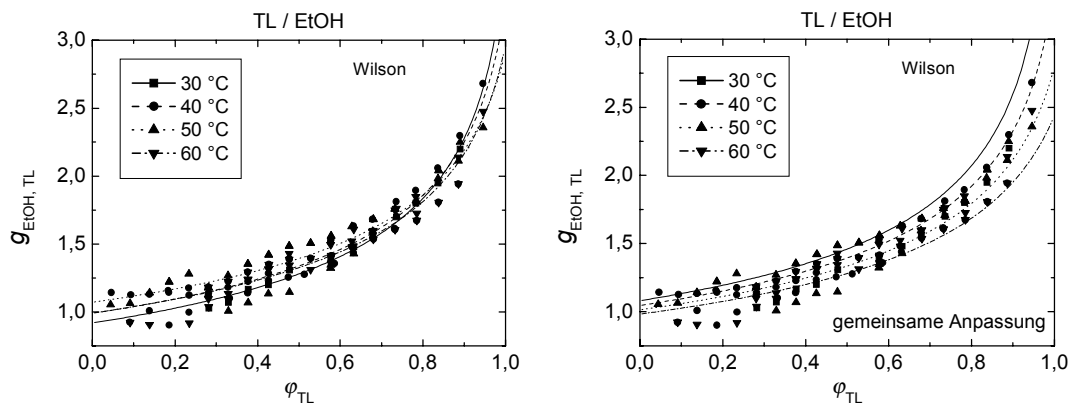


Abb. 4.32. Anpassungen des integralen Wechselwirkungsparameters nach Wilson (linke Abbildung: für jede Temperatur separat, rechte Abbildung: gemeinsame Anpassung für alle Temperaturen) für das System TL/EtOH.

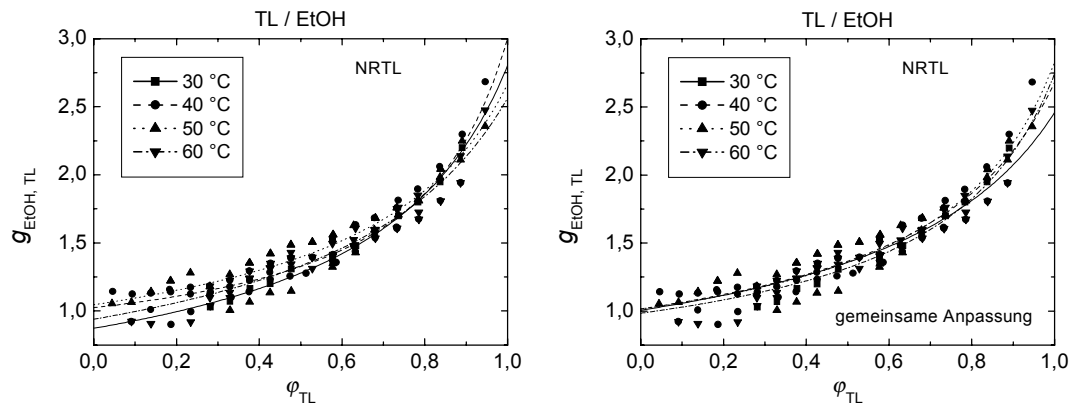


Abb. 4.33. Anpassungen des integralen Wechselwirkungsparameters nach der NRTL-Theorie (linke Abbildung: für jede Temperatur separat, rechte Abbildung: gemeinsame Anpassung für alle Temperaturen) für das System TL/EtOH.

Alle vorgestellten Anpassungen geben die experimentellen Daten hinreichend gut wieder. Aufgrund der Messungenauigkeiten ist es jedoch nicht möglich, eine Auswertegleichung zu bevorzugen. Der modifizierte Wilson-Ansatz zeigt allerdings eine Aufweitung der Kurven für größere TL-Konzentrationen, der von den vorliegenden Daten nicht bestätigt werden kann. In Tabelle 4.8 sind alle Parameter der Anpassungen zusammengestellt.

Tab. 4.8. Parameter für die Anpassung des integralen Wechselwirkungsparameter für das System TL/EtOH ($N_{TL} = 1,82$). Bewertung der Modelle: $\oplus \oplus$: sehr gut geeignet; \oplus : gut geeignet; \ominus : wenig geeignet; $\ominus \ominus$: nicht geeignet.

$T / ^\circ\text{C}$		30	40	50	60	Bewertung
Ansatz nach	Parameter					
Polynom 2. Grades	A	1,1270	1,1303	1,1324	0,9282	\oplus
	B_1	-0,8228	-0,5822	-0,2994	0,2887	
	B_2	2,1985	1,9436	1,6058	1,0845	
	$\chi^2 / 10^{-3}$	1,7	1,2	9,9	8,5	
Redlich und Kister	a_1	1,2652	1,3251	1,3841	1,3437	\oplus
	a_2	-0,6878	-0,6807	-0,6532	-0,6866	
	a_3	0,5496	0,4859	0,4015	0,2711	
	$\chi^2 / 10^{-3}$	1,7	1,2	9,9	8,5	
Wilson (jede Temperatur einzeln angepasst)	A_{12}	-0,1071	0,0526	0,2157	0,0807	\oplus
	A_{21}	0,9753	0,9607	0,9388	0,9461	
	$\chi^2 / 10^{-3}$	1,1	8,6	9,1	6,9	
Wilson (alle Temperaturen gemeinsam angepasst)	A_{12}	43,2616				\ominus
	A_{21}	301,8945				
	$\chi^2 / 10^{-3}$	15,8				
NRTL (jede Temperatur einzeln angepasst)	ε_1	952,862	1364,981	1580,117	1262,756	\oplus
	ε_2	2746,878	2214,438	2600,408	3103,439	
	a	-0,734	-1,258	-0,790	-0,564	
	$\chi^2 / 10^{-3}$	0,7	9,2	8,8	6,9	
NRTL (alle Temperaturen gemeinsam angepasst, a variabel)	ε_1	1456,818				\oplus
	ε_2	2499,964				
	a	-0,6458	-0,8258	-0,9668	-0,9963	
	$\chi^2 / 10^{-3}$	9,2				

Aufgrund der Schwankungen zeigen die hier vorgestellten Anpassungen ohne Temperaturberücksichtigung ein sehr unsystematisches Bild. Der modifizierte Ansatz nach Wilson gibt eine Verminderung des g -Wertes bei steigender Temperatur wieder, so wie sie auch nach Shultz und Flory gefunden wird. Allerdings erscheint die Aufspaltung im Vergleich zu den experimentellen Daten als zu groß. Dagegen erhält man bei der gemeinsamen Anpassung nach der NRTL-Theorie eine Überschneidung der Fit-Kurven. Bei kleinen TL-Gehalten ist ein endothermes, bei hohen Anteilen ein exothermes Verhalten zu beobachten. Für eine weitere Auswertung erscheint die letztere Gleichung zielführend zu sein.

4.2.2 Binäre Mischungen aus Lösungsmittel/Polymer

Die binären Randsysteme zwischen Lösungsmittel und Polymer wurden ebenfalls mit der HS-GC-Methode über einen weiten Konzentrationsbereich vermessen. Für das System MEK/PS 133n war eine Konzentration von $0,4 < w_{\text{PS}} < 0,9$ und für TL/PDMS 50n der Bereich von $0,5 < w_{\text{PDMS}} < 0,95$ zugänglich. Aufgrund des Aggregatzustandes von PDMS (das reine Polymer ist flüssig über den untersuchten Temperaturbereich) ist das thermodynamische Gleichgewicht bei diesem System wesentlich leichter zu erreichen als bei PS, da die „Lösung“ für sehr hohe Polymerkonzentrationen glasig erstarrt und so nicht mehr von einer homogenen Verteilung ausgegangen werden kann. Ergänzend zu den Dampfdruckmessungen wurden Lichtstreuungsmessungen für den stark verdünnten Bereich durchgeführt (PS) und der Wechselwirkungsparameter bei unendlicher Verdünnung bestimmt. Aus der Arbeit von Schuld⁷³ konnten Werte für das PDMS-System (Osmosemessungen) herangezogen werden. Für den hochkonzentrierten Bereich wurde für beide Polymere auf Messungen mittels der IGC-Methode (Literatur) zurückgegriffen.

Somit ist es möglich, fast den gesamten Konzentrationsbereich (außer niedriger bis mäßiger Polymerkonzentrationen) zu untersuchen und die thermodynamischen Eigenschaften zu beschreiben.

4.2.2.1 MEK/PS 133n

Für die Ermittlung des Wechselwirkungsparameters im stark verdünnten Bereich wurden, wie schon erwähnt, Lichtstreuungsmessungen durchgeführt. Abbildung 4.34 zeigt ein entsprechendes Zimm-Diagramm.

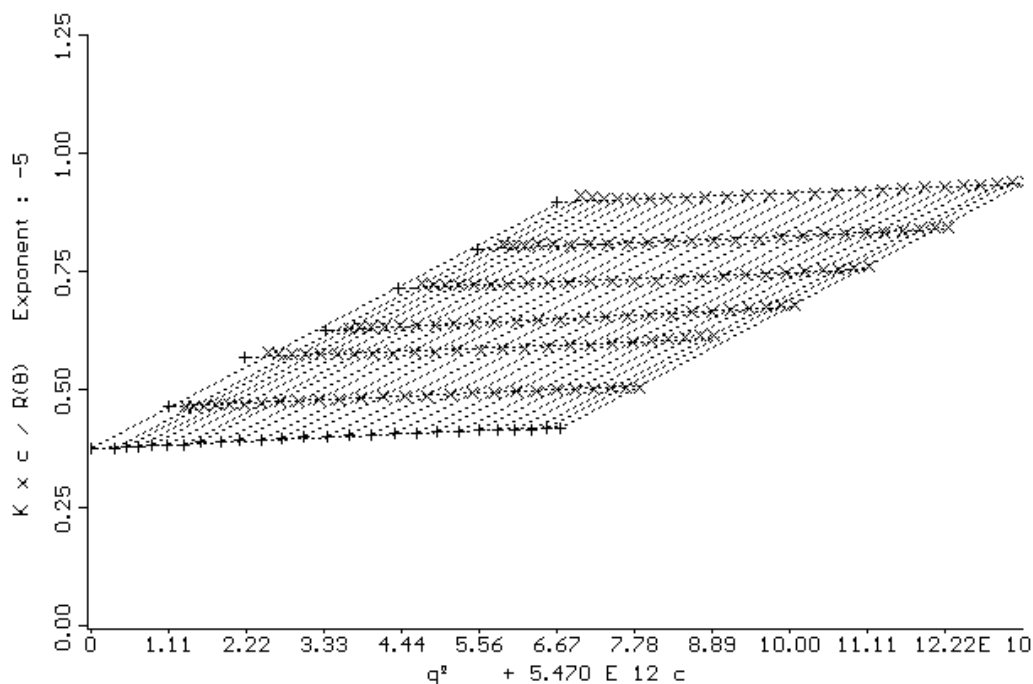


Abb. 4.34. Zimm-Diagramm für das System MEK/PS 133n für 40 °C. Die Messungen erfolgten im Konzentrationsbereich von 5 – 15 mg/L.

Durch Umrechnung der so erhaltenen zweiten Virialkoeffizienten berechnet man den differentiellen Wechselwirkungsparameter χ_0 für unendlich verdünnte Polymerlösungen (Gleichung 2.52). In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Lichtstreuemessungen zusammengefasst:

Tab. 4.9. Ergebnisse für die Brechungsindexinkremente und aus den Lichtstreuemessungen für das System MEK/PS 133n.

T	dn/dc	$10^4 * A_2$	χ_0
°C	mL g ⁻¹	mol mL g ⁻²	
30	0,2189	2,23	0,488
40	0,2217	2,12	0,485
50	0,2246	2,02	0,481
60	0,2273	1,88	0,480

Die Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters ist nur gering, lässt aber auf ein schwach endothermes Verhalten schließen (Abb. 4.35):

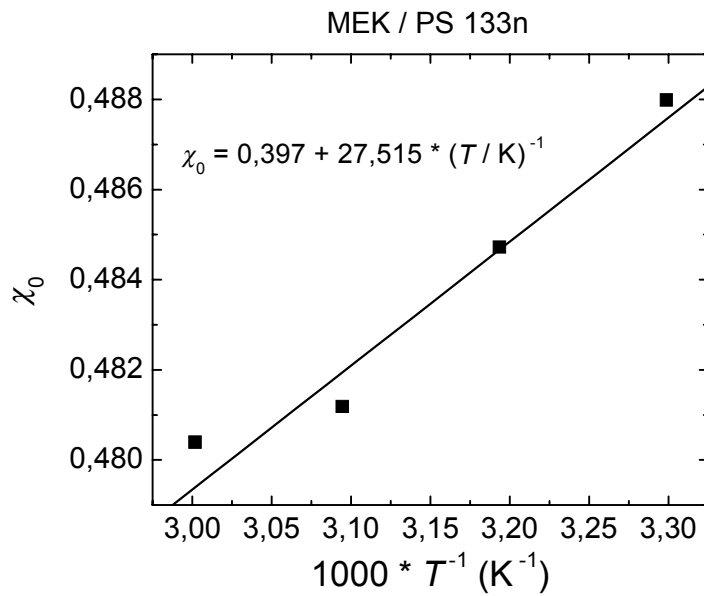


Abb. 4.35. Temperaturabhängigkeit des differentiellen Wechselwirkungsparameters in unendlicher Verdünnung für das System MEK/PS 133n.

Für die hochkonzentrierten Polymerlösungen wurde auf Daten aus IGC-Messungen¹⁰ zurückgegriffen. Es ist jedoch anzumerken, dass die Messungen bei Temperaturen über dem Glaspunkt (in diesem Fall zwischen 160 und 230 °C) durchgeführt werden mussten, so dass eine Extrapolation auf einen weit entfernten Temperaturbereich in einen hypothetischen flüssigen Zustand erfolgte.

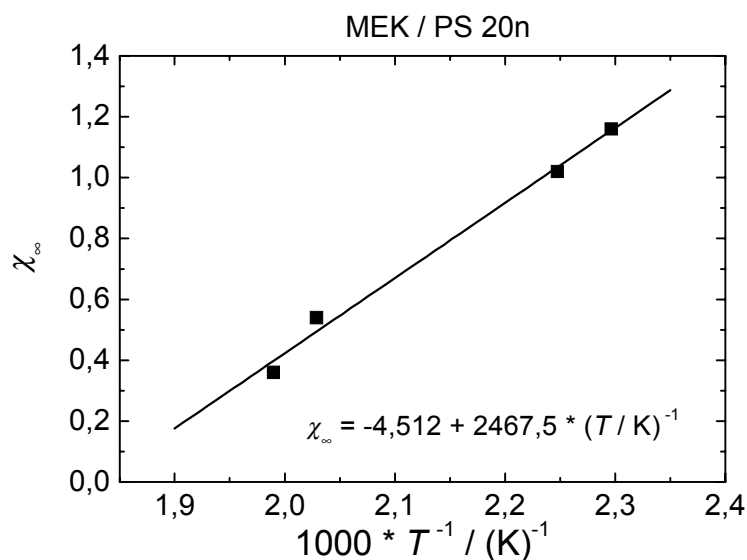


Abb. 4.36. Differentieller Wechselwirkungsparameter χ_∞ für das System MEK/PS 133n aus IGC-Messungen.

Die so extrapolierten Werte sind in Tabelle 4.10 aufgeführt:

Tab. 4.10. Extrapolierte Wechselwirkungsparameter χ_∞ für das System MEK/PS 133n.

$T / ^\circ\text{C}$	30	40	50	60
χ_∞	3,628	3,368	3,124	2,895

In der nachfolgenden Abbildung sind die reduzierten Dampfdruckdaten sowie die nach Gleichung 2.43 (vgl. Abschnitt 2.2.1) daraus berechneten differentiellen Wechselwirkungsparameter aufgetragen:

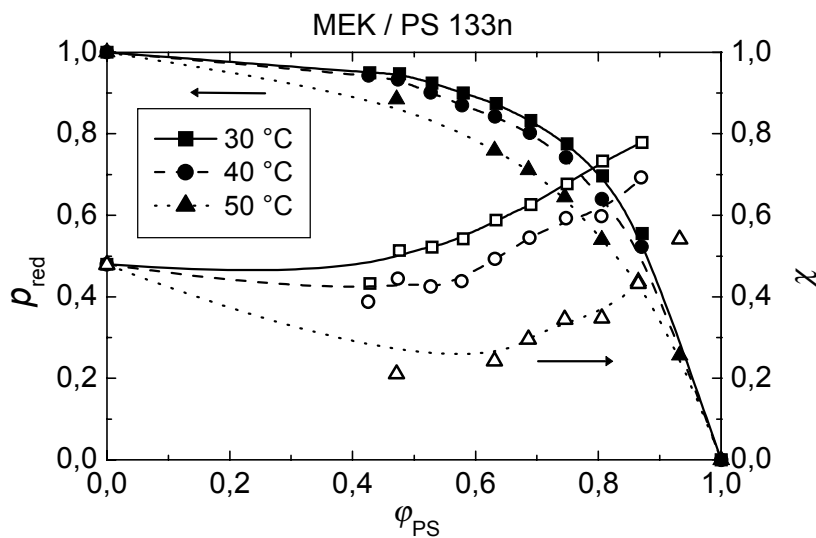


Abb. 4.37. Reduzierte Dampfdrücke und differentieller Wechselwirkungsparameter χ (aus p_{red} -Daten nach Gleichung 2.43 berechnet) für das System MEK/PS 133n in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die aus IGC-Messungen erhaltenen χ_∞ -Werte wurden bei der Anpassung der Wechselwirkungsparameter nicht mit berücksichtigt. Sie erscheinen im Vergleich zu den übrigen Werten zu hoch (vgl. Tabelle 4.10), zudem sind sie wegen der Extrapolation mit großen Fehlern behaftet. Allerdings ist der Trend in Übereinstimmung mit den aus der Extrapolation der χ -Werte auf $\varphi_2 = 1$. Man könnte mutmaßen, dass bei Polymeren mit einer Glasstemperatur, die größer als die Messtemperatur ist, der Wechselwirkungsparameter bei Polymerkonzentrationen nahe Eins stark ansteigt. Die Lösungsmittelmoleküle würden dann nur an der Oberfläche das Polymer anlösen, dass dann sofort glasig erstarrt. Ein weiterer Austausch mit der Gasphase kann nicht stattfinden.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Wechselwirkungsparameter kann auf unterschiedlichen Wegen bestimmt werden. Zum einen können die Lösungsmittelaktivitäten direkt in den differentiellen Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ umgerechnet werden. Eine anschließende Anpassung unter Vorgabe einer geeigneten mathematischen Beziehung liefert dann die Konzentrationsabhängigkeit. Eine zweite Möglichkeit ergibt sich durch die direkte

Anpassung von χ als Funktion der Konzentration an die Aktivitäten. Bei der zweiten Methode kann jedoch oft das χ_0 nicht berücksichtigt werden. Die auf $\varphi_2 = 0$ extrapolierten χ -Werte weisen deshalb meist zu kleine Werte auf.

Als einfachste Möglichkeit, die Wechselwirkungsparameter als Funktion der Konzentration auszuwerten, ist die Anpassung mit einem Polynom. Hier kann auch χ_0 berücksichtigt werden, so dass nur zwei anpassbare Parameter (Polynom 2. Grades) benötigt werden.

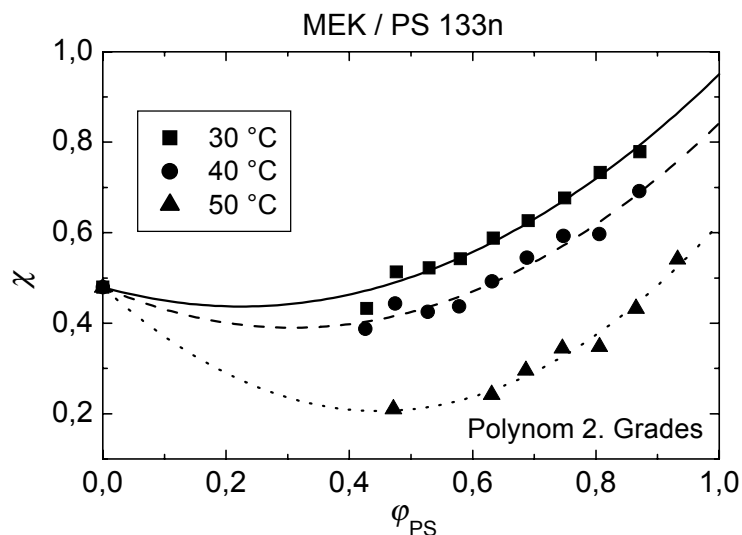


Abb. 4.38. Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit von indirekt bestimmten Wechselwirkungsparameter für das System MEK/PS 133n mit einem Polynom 2. Grades unter Berücksichtigung von χ_0 .

Das als Anpassungsfunktion verwandte Polynom kann die aus den Dampfdruckdaten berechneten χ -Werte gut wiedergeben, wobei auch der Parameter für verdünnte Lösungen als Konstante berücksichtigt wurde. Zu erwähnen ist hier das ausgeprägte Minimum bei mittleren Konzentrationen, wie es für mäßig gute Lösungsmittel typisch ist. Eine Diskussion dieses Kurvenverlaufs ist in Abschnitt 4.2.2.3 aufgeführt. Das System verhält sich endotherm, d.h. die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Polymer wird mit steigender Temperatur besser und χ nimmt ab.

Die oben erwähnte zweite Auswertestrategie (gemeinsame Auswertung aller Aktivitäten) soll am Beispiel der Gleichung 2.73 nach Koningsveld und Kleintjens erläutert werden. In der nachfolgenden Abbildung ist der Vergleich zwischen der Anpassung an die reduzierten Dampfdrücke und der resultierenden Konzentrationsabhängigkeit im Wechselwirkungsparameter sowie die Anpassung an die direkt berechneten Wechselwirkungsparameter dargestellt.

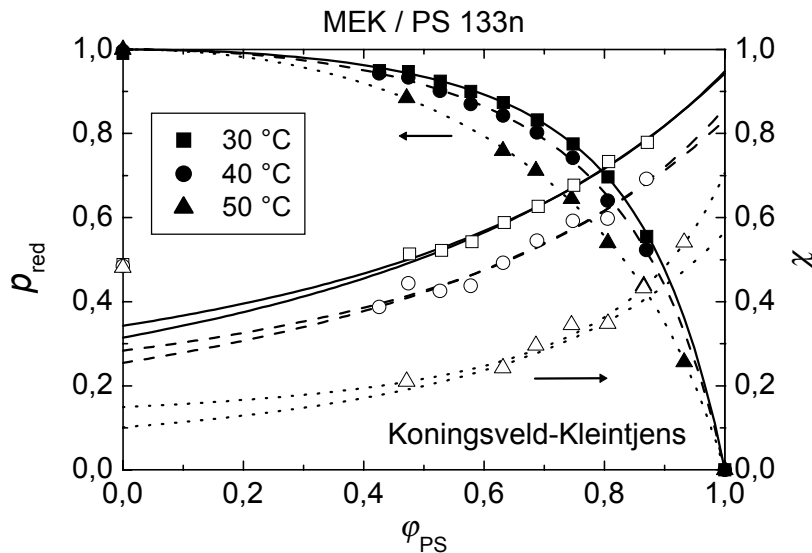


Abb. 4.39. Anpassungen der reduzierten Dampfdrücke nach Koningsveld und Kleintjens (Gleichung 2.73), wobei $\alpha = 0$ (jeweils untere χ -Kurven) gesetzt wurde. Die χ -Werte sind direkt aus den Aktivitäten berechnet und die Kurven sind mit den Parametern aus der Anpassung ermittelt und $\alpha \neq 0$ (jeweils obere Kurven).

Für 30 und 40 °C beschreiben die Fit-Kurven die χ -Werte noch gut, bei den 50 °C-Werten sind gerade an den Randbereichen deutliche Abweichungen zu erkennen. Überträgt man die Ergebnisse aus den Anpassungen an die χ -Werte wieder zurück in Aktivitäten, so sind keine Unterschiede in den Fit-Kurven zu erkennen. Unberücksichtigt bleiben hier jedoch die Werte für χ_0 . Werden die Werte für χ_∞ in die Betrachtung mit einbezogen, weisen die Anpassungen deutlich größere Abweichungen von den Messwerten auf, und die Extrapolation auf χ_0 ergibt Werte zwischen 0,27 (50 °C) und 0,55 (30 °C).

Es kann also festgehalten werden, dass die Anpassungen an Aktivitäten zwar deren Verlauf sehr gut wiedergeben können, die Umrechnung auf Wechselwirkungsparameter jedoch zum Teil zu erheblichen Abweichungen führen. Diese sind, wie oben dargestellt, noch vergleichsweise gering, können jedoch auch zu grundsätzlich verschiedenen Kurvenverläufen führen. Gründe hierfür liegen zum einem bei der Betrachtung der Grenzwerte für reines Lösungsmittel sowie reines Polymer und zum anderen in der unterschiedlichen Gewichtung der Parameter mit der Konzentration ϕ_2 . Bei der Auswertung nach den Aktivitäten ergibt sich ein quadratischer Zusammenhang mit der Konzentration und bei der Berechnung der χ -Werte aus den Aktivitäten ein reziproker. Zudem wirkt die Umrechnung der Aktivitäten zu Wechselwirkungsparametern wie ein Vergrößerungsglas, das Ausreißer einfacher erkennen lässt. Aus den genannten Gründen wird die indirekte Auswertung der Betrachtung der reduzierten Dampfdrücke vorgezogen.

Zwei weitere neuere Theorien wurden zur Auswertung der Daten herangezogen. Sie sollten nicht die Vereinfachungen von Koningsveld und Kleintjens aufweisen und so eine bessere Wiedergabe der experimentellen Befunde ermöglichen. Hier eignet sich der schon oben

erwähnte Ansatz von Prausnitz (non-random two liquid, NRTL, Gleichung 2.83) und die „lattice-cluster theory“ (Gleichung 2.85).

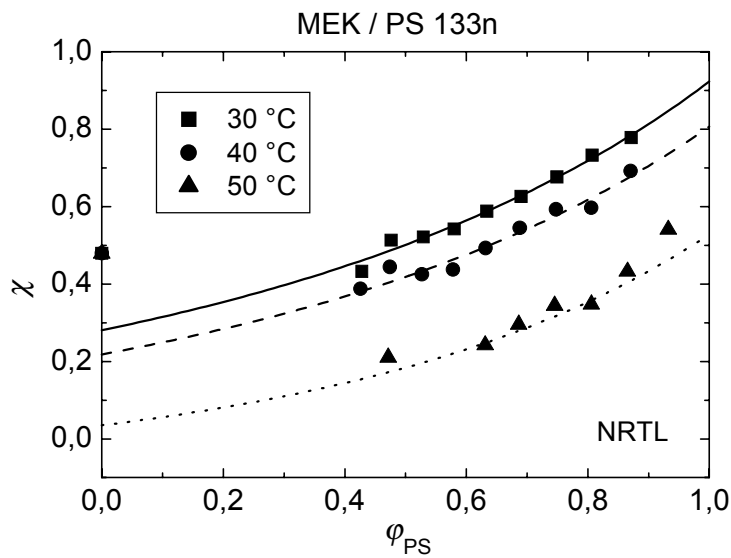


Abb. 4.40. Anpassung der Wechselwirkungsparameter des Systems MEK/PS 133n nach der NRTL-Theorie.

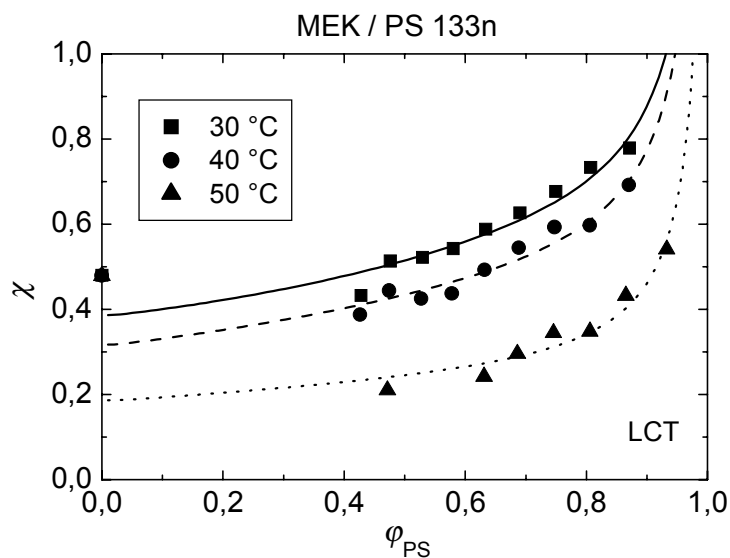


Abb. 4.41. Anpassung der Wechselwirkungsparameter des Systems MEK/PS 133n nach der LCT-Theorie. Die Auswertung nach „single lattice“ und „double lattice“ resultieren in vergleichbaren Kurven, c_r ist anpassbarer Parameter.

Beide Theorien liefern ähnliche Ergebnisse in den Anpassungen. Jedoch zeigt der Ansatz nach LCT bei höheren Polymerkonzentrationen einen starken Anstieg der χ -Werte. Beide Modelle weisen die gleichgute Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit für den mittels HS-GC experimentell bestimmten Bereich auf. Das Minimum im χ -Verlauf können sie aber ebenfalls nicht wiedergeben.

Es bleibt also festzuhalten, dass eine realistische Modellierung des Wechselwirkungsparameters unter Einbeziehung von χ_0 mit den hier vorgestellten Theorien nicht möglich ist. Einzig das Polynom kann das bei höheren Temperaturen deutlich ausgeprägte Minimum im Kurvenverlauf wiedergeben.

Aus diesem Grund wird bei der Betrachtung der enthalpischen und entropischen Beiträge zum Wechselwirkungsparameter nur das Polynom berücksichtigt. Die aus der Temperaturabhängigkeit der χ -Werte berechneten Ergebnisse sind in Abbildung 4.42 dargestellt.

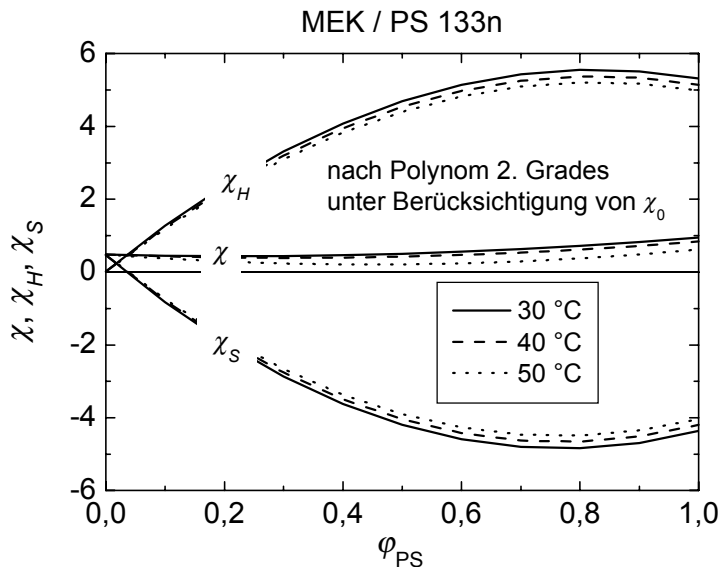


Abb. 4.42. Enthalpische und entropische Beiträge zum Wechselwirkungsparameter für das System MEK/PS 133n. Darstellung der Konzentrationsabhängigkeiten von χ durch ein Polynom 2. Grades.

Der Enthalpie-Beitrag χ_H weist für große Verdünnung ein annähernd athermisches Verhalten auf, der mit steigender Polymerkonzentration stark ansteigt. Das System zeigt also ein leicht endothermes Verhalten. Mit steigendem Polymergehalt steigen die Werte von χ_H . Dagegen zeigt der entropische Anteil χ_S ein spiegelbildliches Verhalten, d.h. die Kurven fallen auf stark negative Werte ab. Im Bereich kleiner PS-Gehalte schneiden sich die Kurven von χ_H und χ_S . Die durch die Zugabe von Lösungsmittelmolekülen bedingte Öffnung von Kontakten zwischen Polymersegmenten führt zu einem großen enthalpischen Effekt (endotherm), der aber gleichzeitig die Entropie des Systems stark erhöht und somit die Mischbarkeit ermöglicht. Es sei hier angemerkt, dass die aus IGC-Messungen berechneten χ -Werte auf die hier untersuchten Temperaturen unberücksichtigt blieben. Die Extrapolation über einen Bereich von ungefähr 100 °C in einen hypothetisch flüssigen Zustand führt zu großen Fehlern.

In der nachfolgenden Tabelle sind alle anpassbaren Größen für die Modellierung des differentiellen Wechselwirkungsparameters zusammengestellt.

Tab. 4.11. Parameter für die Anpassung des differentiellen Wechselwirkungsparameters für das System MEK/PS 133n. Bewertung der Modelle: $\oplus \oplus$: sehr gut geeignet; \oplus : gut geeignet; \ominus : wenig geeignet; $\ominus \ominus$: nicht geeignet. Die eckigen Klammern beurteilen die Beschreibung innerhalb des Messbereichs der HS-GC.

$T / ^\circ\text{C}$		30	40	50	
	N_{PS}	1372,58	1362,22	1351,70	Bewertung
Ansatz nach	Parameter				
Polynom 2. Grades	$A \hat{=} \chi_0$	0,4880	0,4847	0,4812	
	B_1	-0,3820	-0,5406	-1,2177	$\oplus \oplus$
	B_2	0,8522	0,9429	1,3584	
	$\chi^2 / 10^{-3}$	3,1	3,8	3,3	
Koningsveld und Kleintjens 1	α	0	0	0	
	β	0,5445	0,4603	0,2391	$[\oplus \oplus]$
	γ	0,4225	0,4470	0,5776	
	$\chi^2 / 10^{-4}$	0,2	0,4	0,3	
Koningsveld und Kleintjens 2	α	-0,4230	0,0327	-0,0504	
	β	0,9495	0,4301	0,4661	$[\oplus \oplus]$
	γ	0,2889	0,2825	0,5334	
	$\chi^2 / 10^{-4}$	0,3	0,5	0,3	
NRTL (jede Temperatur einzeln angepasst)	ε_1	-0,3520	0,4288	-0,7028	
	ε_2	1,3145	1,2944	1,3963	$[\oplus]$
	a	0,3	0,3	0,3	
	$\chi^2 / 10^{-3}$	3,1	0,4	0,3	
NRTL (alle Temperaturen gemeinsam ange- passt)	ε_1		-2,9390		
	ε_2		4,2248		$[\oplus]$
	a	0,046	0,053	0,072	
	$\chi^2 / 10^{-4}$		0,6		
LCT (jede Temperatur einzeln angepasst)	ε	480,72	378,36	125,32	
	ε_r	1,036	1,038	1,027	$[\oplus \oplus]$
	$\chi^2 / 10^{-4}$	6,2	6,0	8,6	
LCT (alle Temperaturen gemeinsam ange- passt)	ε		289,802		
	ε_r	1,1322	1,0739	1,0030	$[\oplus \oplus]$
	$\chi^2 / 10^{-3}$		6,0		

4.2.2.2 TL/PDMS 50n

Neben der hier für die mittleren Konzentrationen durchgeführten experimentellen Bestimmung der Wechselwirkungsparameter nach der HS-GC-Methode, sind die Randbereiche (stark verdünnt sowie hochkonzentriert) von zusätzlichem Interesse. Informationen hierzu konnten aus der Literatur herangezogen werden.

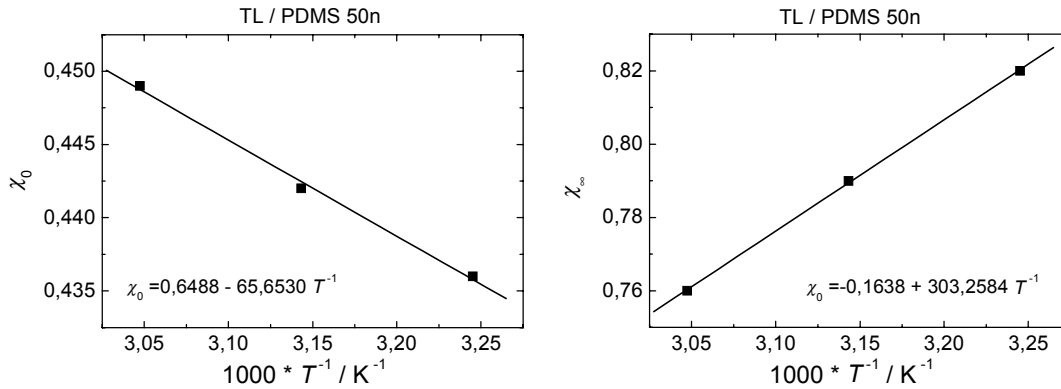


Abb. 4.43. Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters χ_0 (linke Abbildung, Osmose-Messungen⁷³) sowie von χ_∞ (rechte Abbildung, IGC¹⁰) von TL/PDMS 50n.

Wie aus den beiden Diagrammen in Abbildung 4.43 zu erkennen ist, wechselt die Wärmetönung des Systems von exotherm (χ_0) zu endotherm (χ_∞). Aus den nachfolgenden Diagrammen ist ersichtlich, dass auch der mittlere Konzentrationsbereich ein endothermes Verhalten aufweist. In Abbildung 4.44 sind die reduzierten Dampfdrücke dargestellt. Die Kurven wurden durch eine Anpassung nach der Gleichung von Koningsveld und Kleintjens ermittelt.

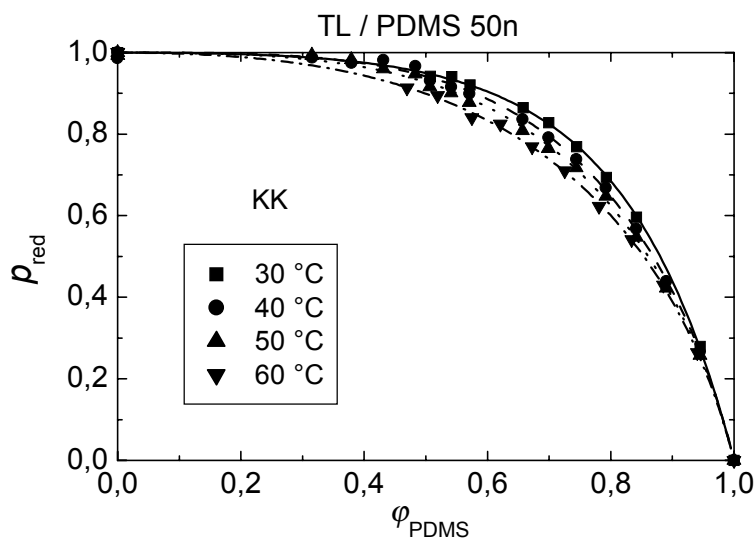


Abb. 4.44. Reduzierte Dampfdrücke für das System TL/PDMS 50n. Die Anpassungen erfolgten mit dem Ansatz nach Koningsveld und Kleintjens (Gleichungen 2.43 und 2.73).

Für die Ermittlung der Konzentrationsabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters wurden die reduzierten Dampfdrücke nach Gleichung 2.43 in χ -Werte umgerechnet. Wie schon bei Schul⁷³ beschrieben, eignet sich die Reihenentwicklung des Terms $\ln(1-\varphi_2)$ gut für die Beschreibung mit einem Polynom, so dass der Faktor des linearen Anteils mit dem Wert 1/3 festliegt. Somit reduziert sich die Zahl der anpassbaren Parameter auf zwei. Abbildung 4.45 zeigt die Ergebnisse unter Berücksichtigung von χ_0 und χ_∞ . Die gestrichelten Kurven geben den Verlauf für den Fall wieder, dass die Anfangssteigung variieren kann.

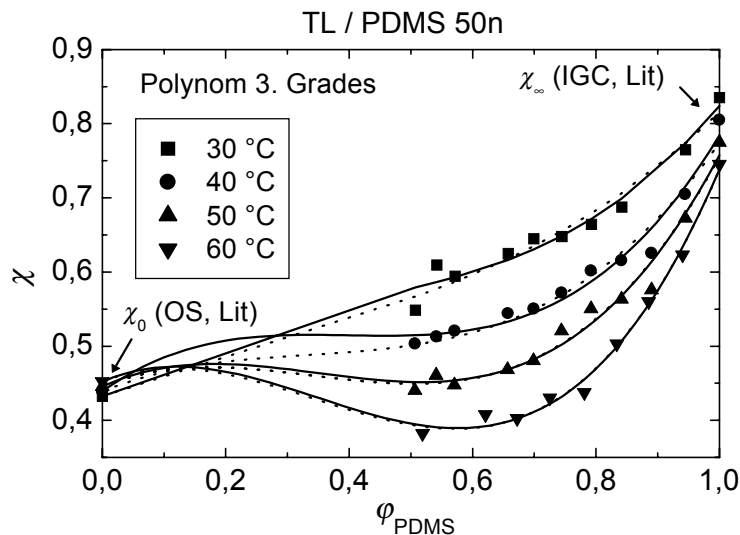


Abb. 4.45. Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters mit Hilfe eines Polynoms 3. Grades unter Berücksichtigung von χ_0 und χ_∞ .

Die Anpassungen geben den Konzentrationsverlauf gut wieder. Dabei liegen die durchgezogenen Kurven (Anpassung mit 1/3-Anfangssteigung) immer etwas zu höheren Werten verschoben. Das System weist eine starke Temperaturabhängigkeit auf (endothermes Verhalten). Bei 60 °C ist ebenfalls ein Minimum im χ -Verlauf festzustellen.

Bei der Beschreibung der Daten mit dem Ansatz nach Koningsveld und Kleintjens können die mittleren und hohen Konzentrationen gut wiedergegeben werden. Für χ_0 und χ_∞ weichen jedoch die angepassten Kurven deutlich ab (vgl. Abbildung 4.46).

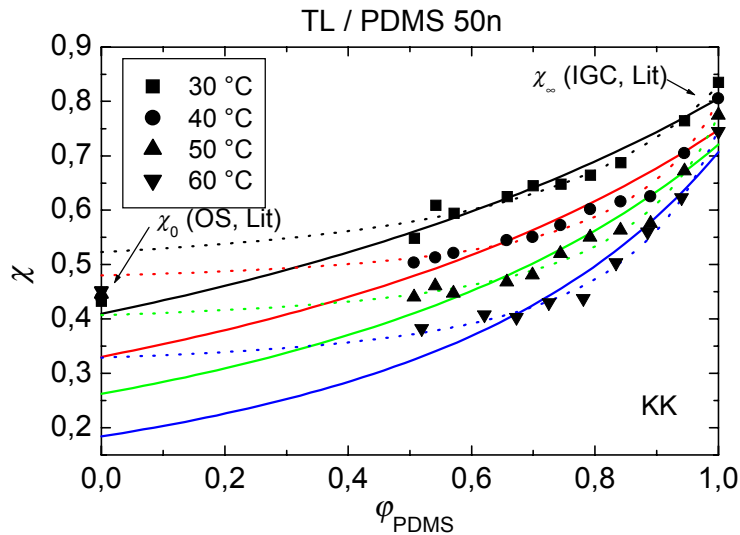


Abb. 4.46. Anpassung des Wechselwirkungsparameters nach Koningsveld und Kleintjens für das System TL/PDMS 50n. Die durchgezogenen Kurven geben den Verlauf für $\alpha = 0$, die gestrichelten für α variabel. Für die Anpassungen wurde χ_∞ berücksichtigt.

Unterschieden wurde zwischen einer Anpassung mit $\alpha = 0$ (durchgezogene Kurven), wie sie für viele LM/Polymer Mischungen vorgeschlagen wird, und einer, bei der α frei variierbar ist. In dem hier vorgestellten System ist die Beschreibung mit den drei anpassbaren Parametern notwendig. Während bei mittleren und hohen PDMS-Konzentrationen die Kurvenverläufe die experimentellen Gegebenheiten gut wiedergeben können, kommt es im stark verdünnten Bereich zu sehr großen Abweichungen. Offensichtlich ist es nicht möglich, χ_0 und das Minimum für höhere Temperaturen mit diesem Ansatz zu beschreiben.

In der nachfolgenden Abbildung ist die Anpassung nach der NRTL-Theorie dargestellt.

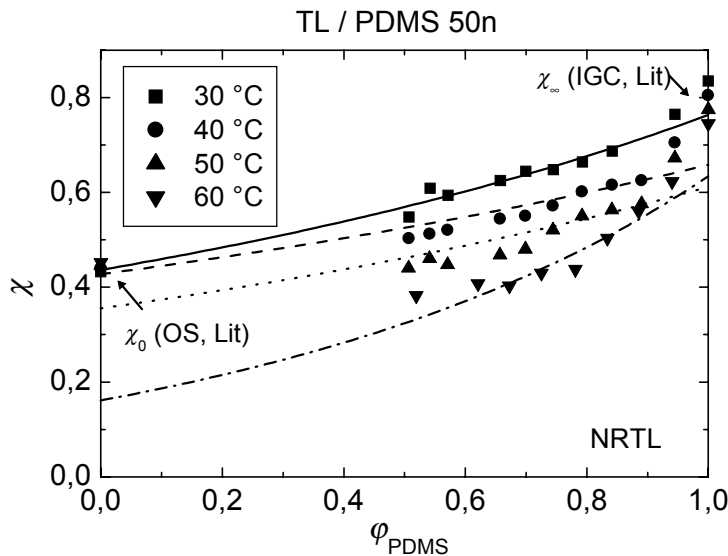


Abb. 4.47. Anpassung der Wechselwirkungsparameter nach NRTL für das System TL/PDMS 50n.

Auch nach diesem Ansatz ist es nicht möglich, χ_0 bei der Anpassung korrekt einzubeziehen, so dass der χ -Verlauf richtig über den ganzen Konzentrationsbereich wiedergegeben wird. Zudem kann dieses Modell größere Krümmungen in der Kurve nicht beschreiben.

Die „lattice cluster theory“ weist vergleichbare Schwächen auf. Hier kann die Konzentrationsabhängigkeit von χ über einen weiten Bereich (mit Ausnahme von $\varphi_{\text{PDMS}} = 0$ und $\varphi_{\text{PDMS}} = 1$) gut angepasst werden. Die Extrapolation auf kleine PDMS-Konzentrationen führt jedoch zu einem deutlichen Unterschreiten der Ergebnisse aus den Osmosemessungen. Für $\varphi_{\text{PDMS}} = 1$ ist zudem festzuhalten, dass die Fit-Kurven eine ungewöhnlich große Steigung aufweisen und sogar die Ergebnisse aus IGC-Messungen bei weitem überschreiten.

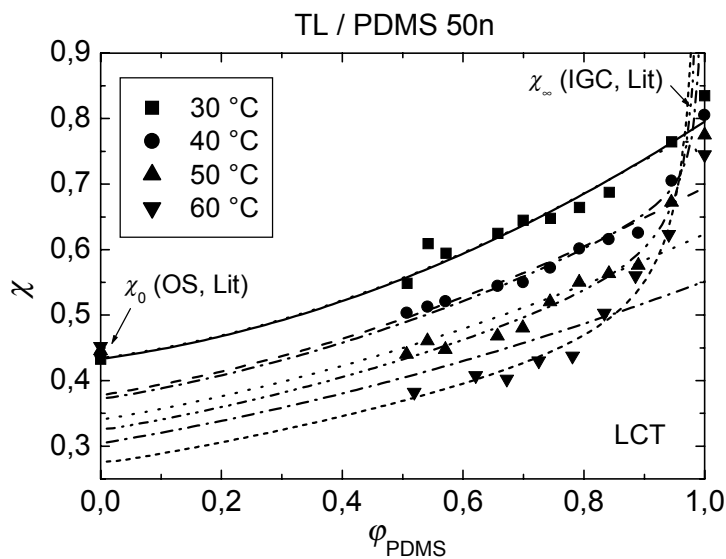


Abb. 4.48. Anpassung der Wechselwirkungsparameter nach LCT für das System TL/PDMS 50n.

Ebenso wie bei der Mischung MEK/PS 133n ist bei diesem System festzuhalten, dass keine der vorgestellten Theorien die experimentellen Ergebnisse über den gesamten Konzentrationsbereich ausreichend gut wiedergeben kann. Ausnahme ist wiederum nur das Polynom, das mit zwei anpassbaren Parametern auskommt. Dabei zeigte es sich, dass auch hier die Lage von χ_0 und die Minima im Verlauf von χ für die unzureichenden Anpassungen verantwortlich sind.

Tab. 4.12. Parameter für die Anpassung des differentiellen Wechselwirkungsparameters für das System TL/PDMS 50n. Bewertung der Modelle: $\oplus \oplus$: sehr gut geeignet; \oplus : gut geeignet; \ominus : wenig geeignet; $\ominus \ominus$: nicht geeignet. Die eckigen Klammern beurteilen die Beschreibung innerhalb des Messbereichs der HS-GC.

$T / ^\circ\text{C}$		30	40	50	60		
N_{PDMS}		481,86	481,00	480,08	479,11	Bewertung	
Ansatz nach	Parameter						
Polynom 3. Grades	$A \hat{=} \chi_0$	0,4326	0,4391	0,4456	0,4521		
	B_1	0,5855	0,5967	0,3763	0,3628		
	B_2	-0,9869	-1,5312	-1,3919	-1,8268	$\oplus \oplus$	
	B_3	0,7927	1,2794	1,3273	1,7504		
	$\chi^2 / 10^{-4}$	2,7	2,6	3,1	1,3		
Koningsveld und Kleintjens 1	α	0,4734	0,4604	0,3835	0,3020		
	β	0,1328	0,0817	0,0959	0,1094		
	γ	0,6267	0,7597	0,7536	0,7549	$[\oplus \oplus]$	
	$\chi^2 / 10^{-4}$	2,8	1,3	2,1	1,8		
	α	0	0	0	0		
Koningsveld und Kleintjens 2	β	0,5743	0,4969	0,4346	0,3604		
	γ	0,2867	0,3352	0,3969	0,4899	$[\oplus \oplus]$	
	$\chi^2 / 10^{-4}$	4,6	8,6	10,0	11,3		
	NRTL (jede Temperatur einzeln angepasst)	ε_1	-0,0713	-0,0268	-0,1238	-0,4901	
		ε_2	0,8363	0,6853	0,7402	1,2022	$[\oplus]$
a		0,3	0,3	0,3	0,3		
$\chi^2 / 10^{-4}$		0,2	1,0	1,2	0,6		
NRTL (alle Temperaturen gemeinsam ange- passt)		ε_1	-0,8401				
	ε_2	1,5839				$[\oplus]$	
	a	0,0588	0,0948	0,1274	0,1787		
	$\chi^2 / 10^{-4}$	1,0					
	LCT (jede Temperatur einzeln angepasst)	ε	558,56	478,10	410,15	324,46	
ε_r		0,9995	1,0023	1,0066	1,0127	$[\oplus \oplus]$	
$\chi^2 / 10^{-4}$		2,5	2,8	2,9	3,2		
LCT (alle Temperaturen gemeinsam ange- passt)		ε	454,20				
		ε_r	1,012	1,005	1,002	0,998	$[\oplus \oplus]$
	$\chi^2 / 10^{-3}$	3,1					

Weiterhin wurden bei diesem System die enthalpischen und entropischen Beiträge bestimmt (Abbildung 4.49).

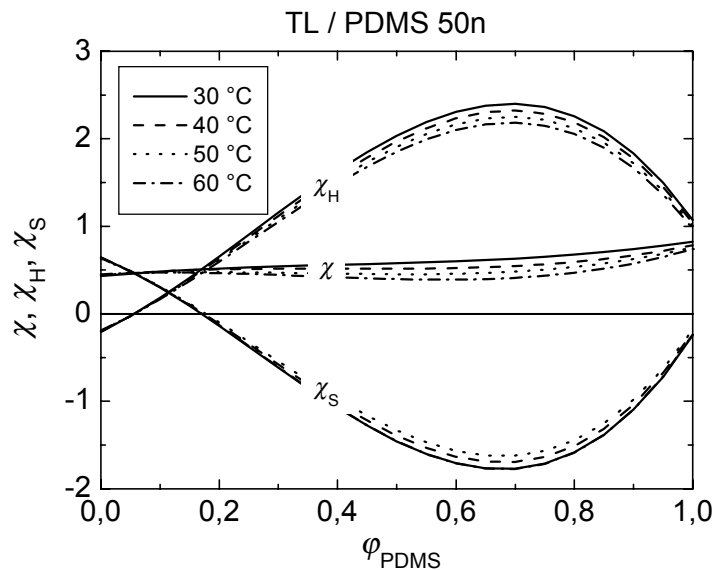


Abb. 4.49. Enthalpische und entropische Beiträge zum Wechselwirkungsparameter für das System TL/PDMS 50n. Auswertung von χ durch ein Polynom 2. Grades.

Der Kurvenverlauf ähnelt dem bei MEK/PS 133n. Auffällig sind jedoch die negativen Werte für χ_H bei hoher Verdünnung (exothermes Verhalten), die bei höheren Polymergehalten stark ansteigen. Auch hier stellt χ_S quasi das Spiegelbild von χ_H dar. Im vorliegenden Fall wird die Mischungstendenz bei starker Verdünnung durch enthalpische Beiträge und bei höheren Konzentrationen durch entropische Anteile dominiert.

4.2.2.3 Konzentrationsabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters

Lösungsmittel/Polymer-Systeme können in drei unterschiedliche Klassen eingeteilt werden: marginale (Typ 1), mäßig gute (Typ 2) und sehr gute Wechselwirkung (Typ 3). Aufgrund der unterschiedlichen Verträglichkeiten zwischen Lösungsmittel und Polymer sind verschiedene Werte für den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter zu erwarten (χ steigt mit schlechter werdendem Lösungsverhalten). Zusätzlich sind unterschiedliche Kurvenverläufe zu beobachten. Die folgende Abbildung zeigt die typischen Fälle.

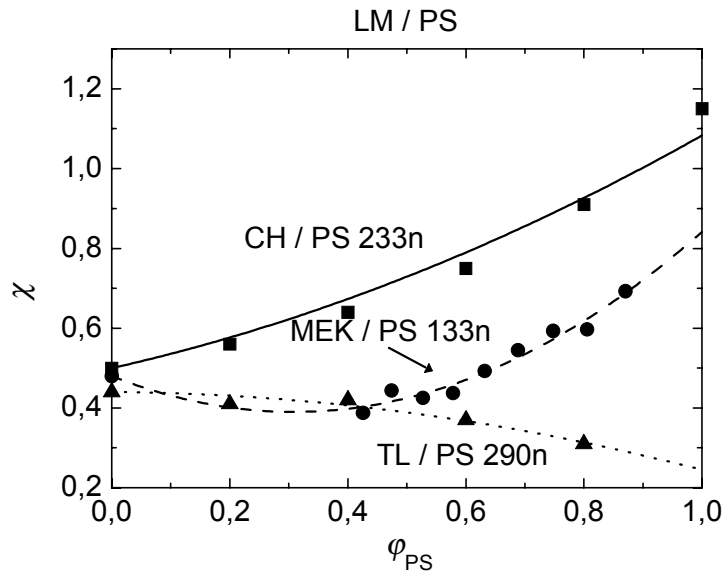


Abb. 4.50. Typische Kurvenläufe von χ als Funktion von φ_2 . CH/PS¹² (■, θ -System, $\vartheta = 34$ °C, $M_n = 233$ kg/mol), TL/PS⁷⁴ (▲, sehr gutes LM, $\vartheta = 25$ °C, $M_n = 290$ kg/mol), MEK/PS (●, mäßig gutes LM, $\vartheta = 40$ °C, $M_n = 133$ kg/mol, diese Arbeit).

Die Mischungen mit marginalen und sehr guten Wechselwirkungen bilden die Grenzverhalten im Verlauf von $\chi = f(\varphi)$. Innerhalb dieser Grenzen liegen die Werte für mäßig gute Verträglichkeiten. Da der Typ 2 in der vorliegenden Arbeit untersucht wurde und hier ein besonders interessanter Kurvenverlauf festzustellen ist, sollen zuerst die beiden anderen diskutiert werden und danach ausführlicher Typ 2.

Marginale Wechselwirkung (θ -Systeme, Typ 1). Mischungen wie z.B. CH/PS können meist gut durch eine Reihenentwicklung des Terms $\ln(1-\varphi_2)$ beschrieben werden⁷³. Man erhält für die Konzentrationsabhängigkeit folgende Beziehung:

$$\chi = \chi_0 + \frac{1}{3}\varphi_2 + \frac{1}{4}\varphi_2^2 + \dots \quad (4.15)$$

Die Datenpunkte in Abbildung 4.50 lassen sich mit Gleichung 4.15 gut wiedergeben, wobei $\chi_0 = 0,5$. Grundlage ist das Raoult'sche Gesetz (kolligative Eigenschaft), das für diese Mischungen über einen weiten Konzentrationsbereich gültig ist. Die besonderen Eigenschaften der Polymere in der Lösung machen sich erst für höhere Konzentrationen (ca. $\varphi_2 > 0,7$) bemerkbar.

Gute Wechselwirkung zwischen LM und Polymer (Typ 3). Für Systeme mit einer hohen Lösungsmittelgüte findet man niedrigere Werte für χ_0 sowie einen Kurvenverlauf der deutlich unter dem eines θ -Systems verläuft. In dem hier erwähnten Fall ist die Steigung sogar leicht negativ, d.h. mit steigender Polymerkonzentration nimmt χ noch weiter ab.

Solche Systeme zeigen meist ein athermisches Verhalten und $\chi = \text{const} = f(\varphi_2)$. Damit man über den gesamten Konzentrationsbereich nahezu konstante Werte erhält, müssen sich Entropie- und Enthalpieeffekte kompensieren.

Mittlere Lösungsmittelgüte (Typ 2). Die hier experimentell untersuchten LM/Polymer-Mischungen, zeigen ein Verhalten, das zwischen diesen beiden oben beschriebenen Systemen liegt. Die Werte für χ_0 sind etwas kleiner als 0,5. Der Kurvenverlauf bei geringen Konzentrationen kann negativ sein oder bei sehr geringen Konzentrationen von positiv auf negativ wechseln (weitere Untersuchungen dieses Anfangsbereiches sind allerdings notwendig, um ausreichend Datenpunkte zu erhalten). Bei höheren Polymergehalten steigt χ jedoch wieder an, so dass man einen parabelförmigen Konzentrationsverlauf erhält. Die weitere Diskussion wird anhand der Überlappungskonzentration geführt.

$$\tilde{c} = [\eta]c_2 \qquad [\eta] = K \cdot M_\eta^a \qquad (4.16)$$

\tilde{c}	:	Knäuelerfüllungsgrad
$[\eta]$:	Staudinger-Index
c_2	:	Polymerkonzentration
K, a	:	Kuhn-Mark-Houwink-Parameter
M_η	:	viskositätsmittleres Molekulargewicht

Für die Berechnung der Überlappungskonzentration wurden folgende Literaturwerte verwendet:

Tab. 4.13. Parameter zur Berechnung der Überlappungskonzentration für die Systeme MEK/PS 133 sowie TL/PDMS 50n bei 25 °C.

System	$\frac{1000 \cdot K}{\text{mL/g}}$	a	$\frac{M_\eta}{\text{kg/mol}}$	Referenz
MEK/PS 133n	39,0	0,58	307	75
TL/PDMS 50n	8,28	0,72	82	76

Die folgenden Abbildungen zeigen die Verläufe der Wechselwirkungsparameter sowie einige charakteristische Überlappungskonzentrationen \tilde{c} .

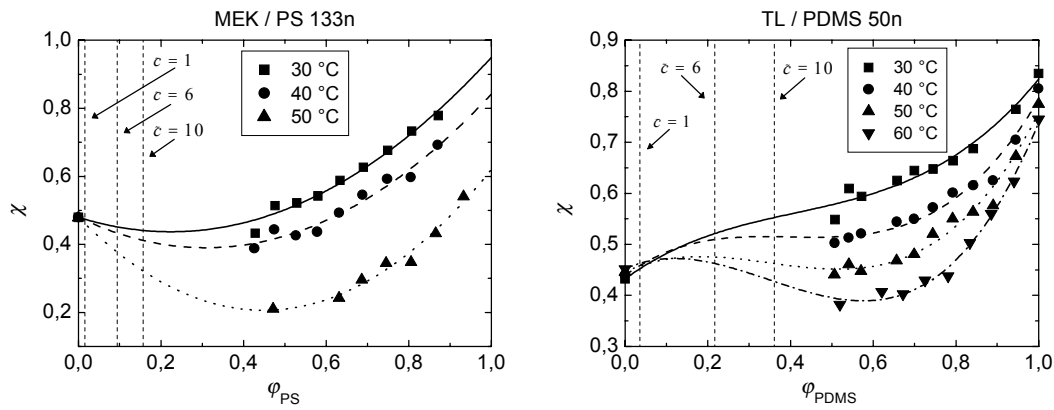


Abb. 4.51. Verlauf des Wechselwirkungsparameters für die Systeme MEK/PS 133n sowie TL/PDMS 50n. Zum Vergleich sind verschiedene charakteristische Überlappungskonzentrationen (für 25 °C) eingetragen.

Für das polystyrolhaltige System konnte die Konzentrationsabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters gut mit einem Polynom 2. Grades beschrieben werden. Ausgehend von χ_0 weisen die Regressionskurven zuerst eine negative Steigung auf (Minimum bei $0,22 \leq \varphi_2 \leq 0,45$). Im Fall der 30 °C-Messung ist das Minimum der Kurve nahe bei $\tilde{c} = 10$. Es stehen nur Literaturwerte der Kuhn-Mark-Houwink-Parameter für 25 °C zur Verfügung. Betrachtet man nur diese Temperatur, so kann man schließen, dass im Konzentrationsbereich der sog. Partikellösungen viele Orientierungsmöglichkeiten vorhanden sind, bei denen die Kontakte zwischen LM und P ein Optimum erreichen. Dadurch ist ein kleinerer Wechselwirkungsparameter festzustellen. Kommt man in den Bereich der Netzwerklösungen, so ist die Zahl von Lösungsmittelmolekülen zu Polymersegmenten geringer und die Konformationsmöglichkeiten sind eingeschränkt, was zu einem Anstieg in χ führt. Während in verdünnten Lösungen die Gruppen in der Polymerkette nahezu ungehindert um die Einfachbindungen rotieren können, ist dies ab einer bestimmten Konzentration erschwert. Gerade für PS ist dies durch die voluminöse Phenylgruppe offensichtlich.

Im Falle der Mischung TL/PDMS erhält man ein anderes Bild. Die aus Dampfdruckmessungen erhaltenen χ -Werte können am besten mit einem Polynom 3. Grades mit positiver Anfangssteigung wiedergegeben werden. Für dieses System sind die Verhältnisse deutlich komplexer, da auch χ_0 eine umgekehrte Temperaturabhängigkeit im Vergleich zu MEK/PS aufweist.

Es stellt sich noch die Frage, weshalb die Werte für χ_0 deutlich über denen einer Extrapolation von $\chi^{\text{HS-GC}} = f(\varphi_2)$ auf $\varphi_2 = 0$ (für PS ca. $0,2 \leq \chi \leq 0,4$) liegen. Zunächst muss festgehalten werden, dass die durch Lichtstreuungsmessungen gewonnenen Daten nach der Flory-Huggins-Theorie in χ_0 -Werte konvertiert wurden, wobei aber einige der getroffenen Annahmen für das Modell nicht zutreffen. Das trifft für den hier betrachteten Konzentrationsbereich vor allem auf die statistische Verteilung der Polymersegmente im Lösungsmittel zu. Der Gewinn an Entropie in einer stark verdünnten Polymerlösung ist geringer als in

einer niedrigmolekularen Mischung, da die Polymersegmente nicht als unabhängige Teilchen zu betrachten sind und somit auch nicht homogen über die Lösung verteilt sind.

An dieser Stelle muss auf zukünftige Arbeiten verwiesen werden, bei denen der Konzentrationsbereich $0 < \varphi_2 \leq 0,4$ einer eingehenden Untersuchung bedarf. Zur Zeit stehen allerdings keine geeigneten Messmethoden zur Verfügung.

4.3 Modellierung von Phasendiagrammen mit binären Wechselwirkungsparametern

Mit der Kenntnis der in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Konzentrationsabhängigkeiten der Wechselwirkungsparameter der Subsysteme Lösungsmittel (1)/Fällungsmittel (2) sowie Lösungsmittel (1)/Polymer ist es nun möglich, Phasendiagramme (kritischer Punkt, Binodale, Spinodale) durch das Verfahren der Minimierung der Gibbs'schen Mischungsenergie mit binären Wechselwirkungsparametern zu modellieren. Die Parameter für das dritte Subsystem Fällungsmittel (2)/Polymer können z.B. durch Untersuchung der Quellungsgleichgewichte bestimmt werden. Es ist jedoch festzuhalten, dass gerade bei ausgeprägten Mischungslücken die Quellungsanalyse nur einen sehr ungenauen Wert liefert, der zudem nicht konzentrationsabhängig ist. Für kleinere Mischungslücken mit großer Temperaturabhängigkeit besteht allerdings die Möglichkeit, über Anpassungen an die Trübungspunkte das binäre Phasendiagramm zu berechnen und somit weiterführende Informationen zu erhalten. Da die hier vorgestellten Systeme große Mischungslücken aufweisen und der Quellungsgrad nur eine geringe Temperaturabhängigkeit zeigt, wurde auf diese Methode verzichtet. Statt dessen wird der Wechselwirkungsparameter als anpassbare Größe angesehen. Dabei variiert man so lange diesen Parameter, bis das Phasendiagramm (kritischer Punkt und Binodale) mit den experimentellen Befunden übereinstimmt. Vereinfachend wurde das Polymer als monodispers angesehen, womit die Trübungskurve mit der Binodalen identisch wird. Auch in der Literatur⁷⁷ findet man Untersuchungen an ternären Systemen, bei denen experimentell ermittelte Phasendiagramme mit berechneten verglichen werden. Es zeigte sich, dass der Einfluss der Polydispersität im Vergleich zu der Formulierung der Wechselwirkungsparameter eine eher untergeordnete Rolle spielt. Im Fall der hier vorgestellten Modellierungen trifft dies ebenfalls zu, mit Ausnahme der Mischung TL/EtOH/PDMS 50n. Hier erkennt man Abweichungen bei der Berechnung der Konoden. Die Polymerkonzentrationen für die theoretischen Konoden gehen auf der polymerarmen Seite (Sol-Phase) bis fast zur LM/FM-Achse während die der experimentell bestimmten bis zu 5 Vol.-% an Polymer enthalten.

Das in Abbildung 4.52 dargestellte Diagramm zeigt ein Schema eines solchen berechneten Phasendiagramms.

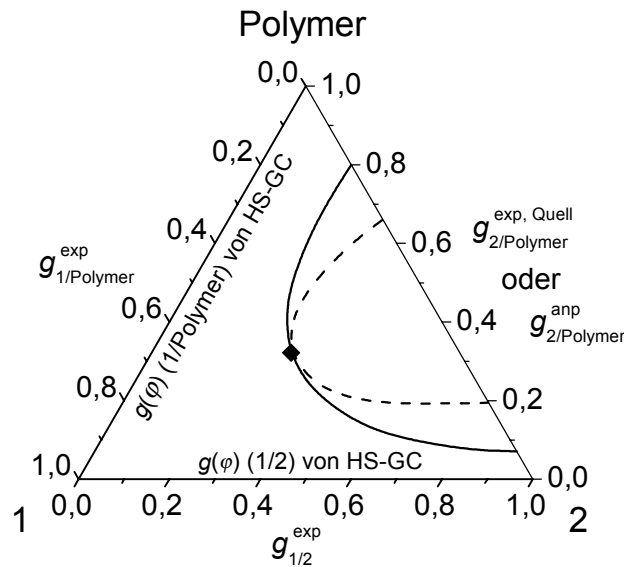


Abb. 4.52. Schema zur Berechnung von Phasendiagrammen auf der Basis der binären Wechselwirkungsparameter (exp: experimentelle Bestimmung; anp: durch Anpassung an das Phasendiagramm erhalten).

Für die durchgeführten Modellierungen von ternären Phasendiagrammen wurde auf die Ergebnisse der HS-GC Messungen der binären Randsysteme Lösungsmittel/Polymer sowie Lösungsmittel/Fällungsmittel zurückgegriffen. Dadurch war es möglich, die realen Parameter für die verwendeten Substanzen und Temperaturen zu bestimmen. Die Wechselwirkungsparameter der Fällungsmittel/Polymer-Mischung bestimmte man auf Basis der Gleichung nach Koningsveld und Kleintjens durch Anpassung an das experimentelle Phasendiagramm. Sie erschien als „gut“, wenn die Lage des berechneten kritischen Punktes mit dem experimentellen und die Binodale mit der Trübungskurve weitestgehend übereinstimmte. Kleinere Abweichungen treten zwar gerade im hochkonzentrierten Bereich vereinzelt auf, allerdings ist zu bedenken, dass die Bestimmung des Quellungspunktes ebenfalls mit größeren Schwankungen behaftet ist.

Den Modellierungen der Phasendiagramme lagen folgende Prinzipien zugrunde:

- (a) Das Phasenverhalten sollte mit Hilfe der Informationen aus den binären Randsystemen beschrieben werden. Daneben erfolgte eine Überprüfung, ob höhere Wechselwirkungen (ternäre Wechselwirkungsparameter) zur quantitativen Beschreibung notwendig sind. Als Basis dienen die Ergebnisse aus den HS-GC Messungen der Phasenuntersuchungen.
- (b) Weiterführend wurden Dampfdruckmessungen von ternären Mischungen durchgeführt und mit den Ergebnissen einer Modellierung verglichen. Die auf der Grundlage von Horst beschriebenen Methode über die Minimierung der Helmholtz-Energie²⁶ kam dabei zum Einsatz. Nach Modifikation des Computerprogramms sind nun auch

Simulationen des Dampfdruckverhalten von binären niedermolekularen und ternären Mischungen aus zwei niedermolekularen Substanzen und einer Komponente ohne messbaren Dampfdruck möglich.

- (c) Die Modellierungen bilden eine Grundlage für die Diskussion der im zweiten Teil der Arbeit (Abschnitt 4.9) durchgeführten Grenzflächenuntersuchungen. Aufgrund der theoretischen Beschreibung des Phasenverhaltens kann nun mit einem neuen Berechnungsverfahren auch die sog. „Hump-Energie“ von ternären Systemen bestimmt und mit anderen Größen korreliert werden.

4.3.1 MEK/n-Alkohol/PS 133n

Die Modellierung der Systeme erfolgte für drei Temperaturen (30, 40 und 50 °C) für die jeweiligen Fällungsmittel aus der Reihe der n-Alkohole (MeOH, n-PropOH und n-PentOH). Für die unterschiedlichen Mischungen soll hier nur exemplarisch für jedes System ein Beispiel (bei 30 °C) vorgestellt werden.

In Abbildung 4.53 ist das Ergebnis der Modellierung für das System MEK/MeOH/PS 133n dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die experimentellen Trübungspunkte und der Quellungspunkt abgebildet. Alle experimentellen Informationen zum Phasenverhalten sind in Abschnitt 4.1 aufgeführt.

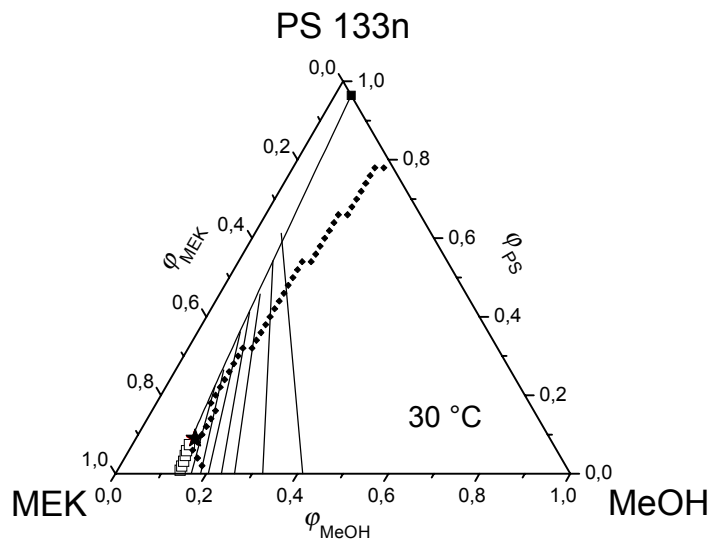


Abb. 4.53. Berechnetes Phasendiagramm des Systems MEK/MeOH/PS 133n für 30 °C. Kritischer Punkt ★, Konoden ---, Spinodale ◆, Quellungspunkt ■. Zum Vergleich sind die experimentellen Trübungspunkte □ eingezeichnet.

Die in Abbildung 4.53 gezeigte Modellierung gibt das experimentell ermittelte Phasenverhalten gut wieder. Die Lage des theoretischen kritischen Punktes ist mit dem experimentellen identisch. Die berechneten Konoden zeigen jedoch für kleinere MEK-Konzentrationen (tieferes Eindringen in das Zweiphasengebiet) Unterschiede in der Steigung, wobei die

Konodenlänge gleich groß ist. Während die Steigung der theoretischen Konoden größer bzw. negativ wird, geben die experimentellen Befunde dies nicht wieder. Dabei muss aber in Betracht gezogen werden, dass für thermodynamisch ungünstigere Zusammensetzungen, die Gelphase bei hohen Polystyrolkonzentrationen liegt. Somit wird die Analytik aufgrund der hohen Viskosität schwierig. Zur weiteren Untersuchung musste deshalb die Lösung mit einer definierten Menge an Lösungsmittel verdünnt werden. Weiterhin ist die Wechselwirkung von MEK mit PS recht gut, so dass das Abtrennen des Lösungsmittels mittels Vakuumdestillation nicht vollständig sein könnte. Ein Erhitzen der Lösung führt jedoch nicht zu dem erwünschten Ergebnis, da leicht die Ceiling-Temperatur von PS (150 °C^{78}) überschritten wird und somit das Polymer in seine Monomerbausteine zerfällt. Die Lage der experimentell bestimmten Konoden deutet zumindest auf nicht vollständig abgetrenntes Lösungsmittel hin. Eine zusätzliche Schwierigkeit entsteht bei der Phasenseparation, die durch die Viskosität stark verlangsamt wird. Fehler, die durch die Polydispersität des eingesetzten Polymers herrühren, werden auch in der Literatur als relativ gering bewertet im Vergleich zu der Formulierung der Wechselwirkungsparameter.

Die Parameter zur Berechnung des Phasendiagramms sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Tab. 4.14. Parameter zur Modellierung des Phasendiagramms von MEK/MeOH/PS 133n ($N_{\text{MEK}} = 2,22$; $N_{\text{MeOH}} = 1,0$; SF: Shultz-Flory; KK: Koningsfeld-Kleintjens).

$T / \text{°C}$		30	40	50
N_{PS}		3042,24	3022,36	3002,18
$g_{\text{MEK/MeOH}}$ (SF)		1,841	1,826	1,856
HS-GC				
$g_{\text{MEK/PS}}$ (KK)	α	0,0970	0,1129	0,1030
HS-GC	β	0,4573	0,3572	0,1670
	γ	0,4625	0,5222	0,7232
$g_{\text{MeOH/PS}}$ (KK)	α	1,001	0,550	1,402
durch Anpassung	β	1,601	2,101	1,499
an PD	γ	0,050	0,060	0,136

Betrachtet man den Verlauf des Wechselwirkungsparameters zwischen Fällungsmittel und Polymer, so erkennt man einen deutlichen Anstieg mit zunehmender Temperatur. Das weist auf eine negative Mischungsenthalpie für das Subsystem hin.

Auch die weiteren zwei Systeme mit Fällungsmitteln aus der Reihe der n-Alkohole zeigen vergleichbare Ergebnisse. Die kritischen Punkte konnten für alle untersuchten Mischungen sehr genau wiedergegeben werden. Die experimentellen Konoden haben für ein tieferes Eindringen in das Zweiphasengebiet jeweils eine zu kleine Steigung, die vermutlich auf

Messungenauigkeiten zurückzuführen sind. Dagegen entsprechen die theoretischen Konoden den Erwartungen, sind also thermodynamisch schlüssig. Weiterhin findet man den Befund in allen Systemen wieder, dass der Wechselwirkungsparameter des FM/Polymer-Subsystems mit steigender Temperatur zunimmt.

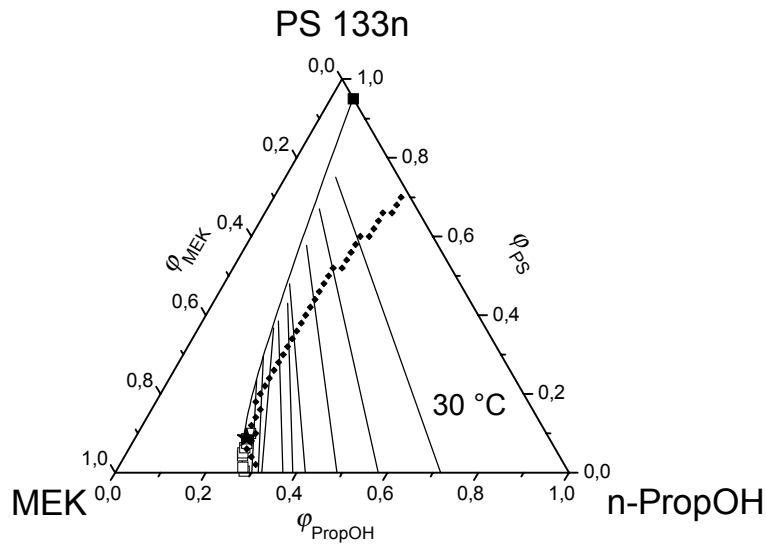


Abb. 4.54. Berechnetes Phasendiagramm des Systems MEK/n-PropOH/PS 133n für 30 °C. Kritischer Punkt ★, Konoden ---, Spinodale ◆, Quellungspunkt ■. Zum Vergleich sind die experimentellen Trübungspunkte □ eingezeichnet.

Während bei dem System mit MeOH als FM die Konzentrationsabhängigkeit der g -Funktion den Parameter α erfordert, kann dieser für die Mischungen mit n-PropOH und n-PentOH gleich Null gesetzt werden. Trotzdem ist eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erkennen. Zusätzlich sind eindeutige Temperaturverläufe für die Parameter β und γ zu erkennen (vgl. Tabellen 4.15 und 4.16).

Tab. 4.15. Parameter zur Modellierung des Phasendiagramms von MEK/n-PropOH/PS 133n ($N_{\text{MEK}} = 1,24$; $N_{\text{PropOH}} = 1,0,0$; SF: Shultz-Flory; KK: Koningsfeld-Kleintjens).

T / °C		30	40	50
N_{PS}		1706,24	1698,23	1690,09
$g_{\text{MEK/PropOH}}$ (SF) HS-GC		0,998	1,039	1,039
$g_{\text{MEK/PS}}$ (KK) HS-GC	α	0,0970	0,1129	0,1030
	β	0,4573	0,3572	0,1670
	γ	0,4625	0,5222	0,7232
$g_{\text{PropOH/PS}}$ (KK) durch Anpassung an PD	α	0,0	0,0	0,0
	β	1,702	1,799	1,890
	γ	0,050	0,077	0,155

Auch das dritte System in dieser Reihe lässt sich mit vergleichbar guten Resultaten modellieren (Abbildung 4.55).

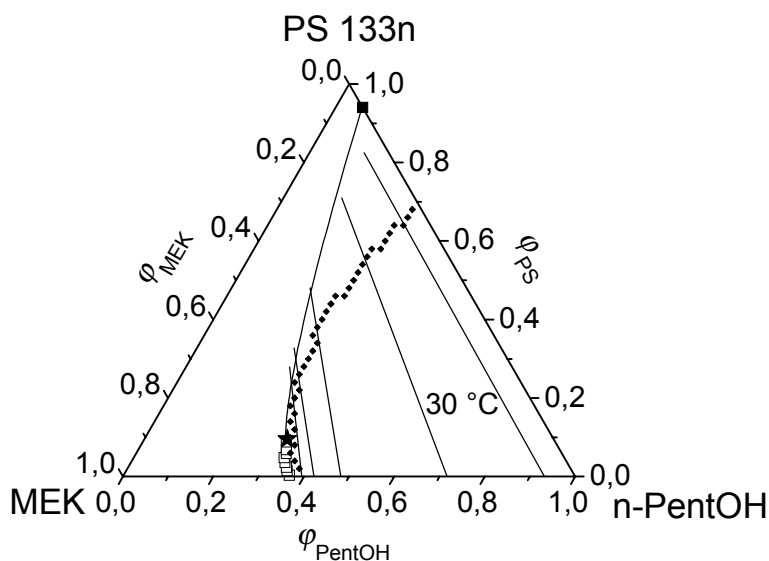


Abb. 4.55. Berechnetes Phasendiagramm des Systems MEK/n-PentOH/PS 133n für 30 °C. Kritischer Punkt \star , Konoden ---, Spinodale \blacklozenge , Quellungspunkt \blacksquare . Zum Vergleich sind die experimentellen Trübungspunkte \square eingezeichnet.

Das berechnete Phasendiagramm stimmt gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Anzumerken ist jedoch die Abweichung bezüglich der Konodenlänge im Zweiphasengebiet für geringe MEK-Gehalte. Der Quellungspunkt wird nicht ganz erreicht, d.h. das entmischte Gebiet ist etwas zu klein. Dies hat jedoch für die spätere Korrelation zwischen Hump-Energie und Grenzflächenspannung keine Bedeutung, da hier experimentell nur geringe Eindringtiefen zugänglich sind, bei denen diese Abweichung noch nicht auftrat.

Tab. 4.16. Parameter zur Modellierung des Phasendiagramms von MEK/n-PentOH/PS 133n ($N_{\text{MEK}} = 1,0$; $N_{\text{PentOH}} = 1,20,0$; SF: Shultz-Flory; KK: Koningsfeld-Kleintjens).

T / °C		30	40	50
N_{PS}		1372,58	1362,22	1339,06
$g_{\text{MEK/PentOH}}$ (SF) HS-GC		0,939	0,622	0,308
$g_{\text{MEK/PS}}$ (KK) HS-GC	α	0,09696	0,11287	0,10300
	β	0,45726	0,35720	0,16704
	γ	0,46248	0,52221	0,72316
$g_{\text{PentOH/PS}}$ (KK) durch Anpassung an PD	α	0,0	0,0	0,0
	β	1,550	1,416	1,395
	γ	0,064	0,095	0,167

In der Reihe der untersuchten n-Alkohole, die als Fällungsmittel für PS 133n dienen, stimmen die modellierten Phasendiagramme gut mit den gemessenen überein. Die experimentell zugänglichen Wechselwirkungsparameter der binären Subsysteme MEK/PS 133n sowie der MEK/n-Alkohole wurden durch unabhängige Messungen bestimmt und fließen in die Berechnungen mit ein. Somit bleibt das Randsystem FM/PS 133n zur Anpassung offen, so dass auch dessen thermodynamischen Eigenschaften modelliert werden konnten. Abbildung 4.56 zeigt am Beispiel von 30 °C die Abhängigkeit des Wechselwirkungsparameters vom Fällungsmittel.

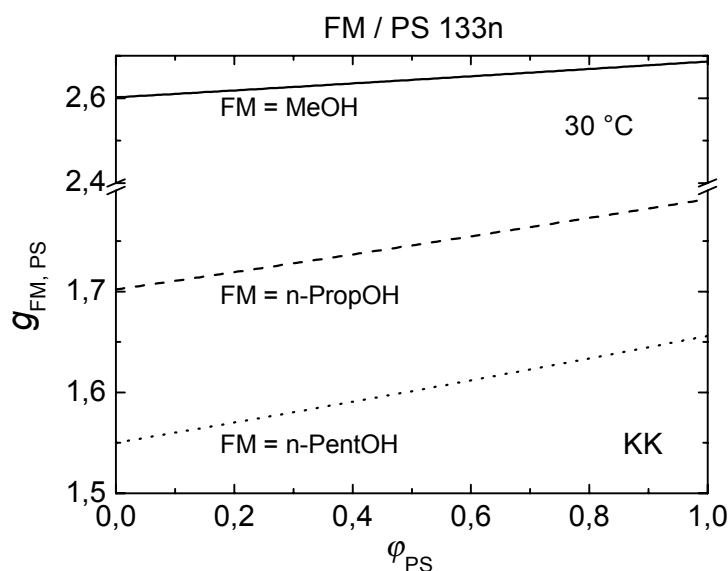


Abb. 4.56. Durch die Anpassungen erhaltene Konzentrationsabhängigkeiten des integralen Wechselwirkungsparameters nach Koningsveld und Kleintjens für die binären Randsysteme FM/PS 133n am Beispiel von 30 °C.

Deutlich ist die Verbesserung der Wechselwirkung zwischen dem FM und PS mit größer werdender Alkylkette zu erkennen. Allerdings muss gleichzeitig die LM/FM-Mischungen in Betracht gezogen werden. Auch hier erkennt man den gleichen Trend: mit höherem Alkylanteil wird die Verträglichkeit zu MEK besser. Dieses Ergebnis stimmt mit den gemessenen Phasendiagrammen überein sowie mit Resultaten mittels Dampfsorptionsmessungen bei hohen Polymerkonzentrationen ($\phi_{\text{PS}} > 0,97$; $\chi(70\text{ °C}) = 2,47$)⁷⁹. Die Mischungslücken werden für höhere Alkohole kleiner. Für die angegebenen Temperaturen erfolgte die Berechnung der Spinodalbereiche sowie der Konoden der binären Randsysteme FM/P, wobei die Konzentrationsabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters eingesetzt wurde. Die daraus ermittelten theoretischen Konodenendpunkte entsprechen den im Experiment gefundenen innerhalb der experimentellen möglichen Genauigkeiten ($\Delta\phi = \pm 0,05$). Das Phasendiagramm kann also durch die Modellierung auf Grundlage der binären Wechselwirkungsparameter gut beschrieben werden. Sowohl die kritischen Punkte, wie die Konoden der ternären Mischung wie auch der binären Subsysteme LM/P stimmen überein. Die kleineren Abweichungen, die zwischen den theoretischen und experimentellen Konoden bestehen, können mit den Problemen bei der Bestimmung erklärt werden (vgl. oben). In Bezug auf das Phasenverhalten ist festzuhalten, dass keine ternären Wechselwirkungsparameter zur Modellierung benötigt werden.

4.3.2 TL/EtOH/PDMS 50n

Bei den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Systemen bestand eine Unsicherheit in der Bestimmung der Zusammensetzung der Gelphase gerade bei höheren Polymerkonzentrationen. Die daraus resultierenden Probleme können zu systematischen Fehlern der in den Phasendiagrammen dargestellten Ergebnissen führen (Konoden weisen evtl. eine falsche Steigung und Konodenlänge auf). Um diese Probleme zu vermeiden, wurde eine weitere ternäre Mischung eingehend untersucht. Ziel sollte es sein, zum einen eine kleinere Mischungslücke zu erhalten und zum anderen einen möglichst großen Konzentrationsbereich des Zweiphasengebietes zugänglich zu machen. Aus diesen Gründen fiel die Wahl auf PDMS, das als bei Raumtemperatur flüssiges Polymer selbst in der Polymerschmelze eine handhabbare Viskosität aufweist. So war es möglich, Konoden bis nahe an die FM/Polymer-Achse zu bestimmen. Der Vergleich der Modellierung mit dem Experiment ist nun einfacher und die methodischen Fehler bei der Phasenuntersuchung geringer. Das Vorgehen bei den Berechnungen entspricht dem im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen.

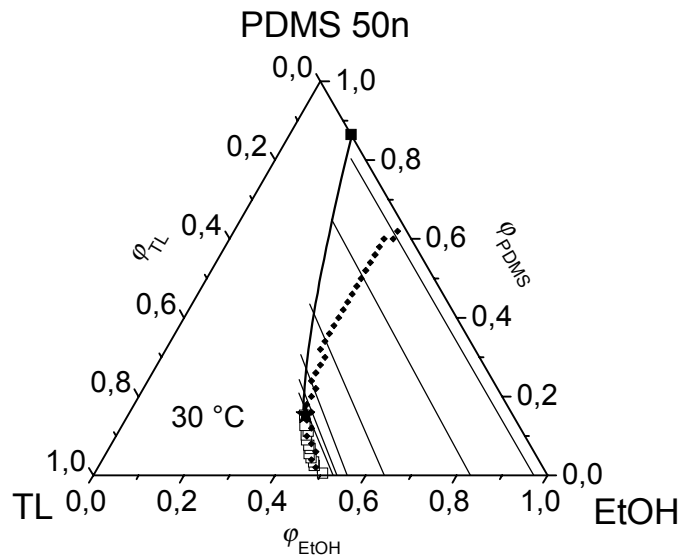


Abb. 4.57. Berechnetes Phasendiagramm des Systems TL/EtOH/PDMS 50n für 30 °C. Kritischer Punkt ★, Konoden ---, Spinodale ◆, Quellungspunkt ■. Zum Vergleich sind die experimentellen Trübungspunkte □ eingezeichnet.

Die Ergebnisse der Modellierungen entsprechen bei diesem System denen der Phasenuntersuchungen. Kritischer Punkt und Lage der Konoden (Steigung) sind identisch mit den experimentellen. Hier ist aber der Einfluss der Polymolekularität zu erkennen. Die Konodenden der lösungsmittelreicheren Phase liegen bei den Berechnungen zu nahe an der TL/EtOH-Achse.

Tab. 4.17. Parameter zur Modellierung des Phasendiagramms von TL/EtOH/PDMS 50n ($N_{TL} = 1,82$; $N_{EtOH} = 1,0$; SF: Shultz-Flory; KK: Koningsfeld-Kleintjens).

T / °C		30	40	50	60
N_{PDMS}		877,61	875,73	873,74	871,64
$g_{TL/EtOH}$ (SF)		1,150	0,701	0,750	0,798
HS-GC					
$g_{TL/PDMS}$ (KK)	α	0,0	0,4264	0,3711	0,3020
HS-GC	β	0,5789	0,1084	0,1054	0,1094
	γ	0,2556	0,6748	0,7249	0,7549
$g_{EtOH/PDMS}$ (KK)	α	0,0	0,0	0,0	0,0
durch Anpassung an PD	β	1,302	1,117	1,120	1,065
	γ	0,117	0,170	0,222	0,207

Ebenso wie bei den polystyrol-haltigen Mischungen weist das Fällungsmittel/Polymer-Subsystem eine negative Mischungsenthalpie auf, die durch ansteigende Werte der Wechselwirkungsparameter bei zunehmender Temperatur aufgezeigt wird. Die Berechnung der

Konoden des binären Systems EtOH/PDMS 50n aufgrund der durch die Modellierung gewonnenen Konzentrationsabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters ergab ähnlich wie bei den zuvor beschriebenen Mischungen gute Übereinstimmungen ($\Delta\varphi = \pm 0,05$) mit den Experimenten. Somit liegt die Vermutung nahe, dass die Beschreibung des Phasenverhaltens auf Grundlage der binären Wechselwirkungsparameter das ternäre System ausreichend gut wiedergeben kann.

4.3.3 Schlussfolgerungen

Bei den hier gezeigten ternären Mischungen war es möglich, mit Hilfe der binären Wechselwirkungsparameter das Phasenverhalten der Systeme wiederzugeben. Die Übereinstimmungen zwischen Experiment und Modell sind je nach experimenteller Realisierbarkeit unterschiedlich. Die Mischungen mit PS stellen aufgrund ihrer hohen Viskosität bei schon geringeren Polymergehalten ($\varphi_{\text{PS}} > 0,40$) hohe Anforderungen an die Messgenauigkeit. Allein die Phasenseparation birgt Fehler, da in einigen Fällen die Phasen nicht völlig aufklärten. Auch das destillative Abtrennen der LM/FM-Mischungen bereitet Schwierigkeiten, da die gute Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Polymer zu nicht vollständiger Entfernung des Lösungsmittels führen und so die Konoden eine zu geringe Steigung aufweisen. Wird dagegen ein flüssiges Polymer mit niedriger Viskosität eingesetzt, so ist die Phasenuntersuchung wesentlich einfacher. Die Modellierung auf dieser breiteren Datenbasis bereitet im Allgemeinen weniger Probleme und die Wiedergabe des Experiments ist präziser. Als ein weiteres Ergebnis sollte festgehalten werden, dass sich kleinere Mischungslücken prinzipiell einfacher modellieren lassen als größere. Dies kann man durch den geringen Einfluss der binären Wechselwirkungsparameter auf die „gegenüberliegende Seite“ des Phasendiagramms erklären. Sind z.B. die Lösungsmittel/Polymer- und Lösungsmittel/Fällungsmittel-Subsysteme durch unabhängige Messmethoden in ihren thermodynamischen Parametern festgelegt, so wird mit dem dritten Parametersatz das Phasenverhalten bestimmt. Dabei besteht die Schwierigkeit, einen Parametersatz für den Wechselwirkungsparameter des LM/P-Subsystems zu finden, bei dem gleichermaßen kritischer Punkt wie auch die Ausdehnung des Zweiphasengebietes mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen.

Die aus der Modellierung gewonnenen Anpassungsparameter für die binären Randsysteme FM/Polymer wurden als Grundlage für die Berechnung des binären Phasendiagramms verwendet. Die so ermittelten theoretischen Konoden stimmen mit den experimentellen Ergebnissen gut überein ($\Delta\varphi = \pm 0,05$). Aus den bisherigen Resultaten kann also geschlossen werden, dass die Phasendiagramme durch die binären Wechselwirkungsparameter ausreichend gut beschrieben werden können. Die Parametersätze des experimentell unzugänglichen (hier nur Quellungspunkte) Subsystems geben auch das reale Phasenverhalten korrekt wieder.

Aufgrund der bisherigen Untersuchungen zeigten die Modellierungen der Phasendiagramme gute Übereinstimmungen mit dem experimentell ermittelten Phasenverhalten. Durch die in dieser Arbeit eingesetzte HS-GC-Methode können auch Messungen von ternären Gemischen LM/FM/P erfolgen und damit der Partialdruck jeder flüchtigen Komponente bestimmt werden. Es stellt sich die Frage, ob das theoretisch vorhersagbare Dampfdruckverhalten mit den experimentellen Befunden übereinstimmt. Mögliche Abweichungen geben Hinweise auf die Notwendigkeit von ternären Wechselwirkungsparametern.

4.4 Dampfdruckmessungen an ternären Mischungen von LM/FM/Polymer

Durch die gaschromatographische Trennung von Mischungen der flüchtigen Bestandteile über einer Polymerlösung bietet sich die HS-GC-Methode neben der Untersuchung von binären Polymerlösungen auch zur Analyse von ternären und höheren Systemen an. Damit ist es möglich, die Partialdrücke aller leichtflüchtigen Komponenten zu bestimmen und somit auch deren Aktivitäten. Es werden, neben den Kenntnissen aus den Phasendiagrammuntersuchungen, weitere thermodynamische Informationen zugänglich (vgl. Abschnitt 2.2.4), die Hinweise auf die Notwendigkeit von „höheren“ Wechselwirkungen geben können. Die Modellierungs-Parameter sollten ($g_{LM/P}$, $g_{LM/FM}$, $g_{FM/P}$) dann präziser und eindeutiger in Hinblick auf die anpassbaren Parameter zu formulieren sein. Als Ziel steht die bestmögliche Beschreibung aller experimentellen Daten (Phasenuntersuchungen: Trübungskurve, kritischer Punkt, Konoden, Quellungspunkt; Wechselwirkungsparameter: HS-GC an binären und ternären Mischungen) mit den Modellierungen (Berechnung der Phasendiagramme, Simulation des Dampfdruckverhaltens) im Vordergrund.

Im folgenden sei hier kurz die Vorgehensweise für die Messung an ternären Systemen erläutert (Abbildung 4.58): Eine Messreihe beinhaltet neben den Proben für die reinen Lösungsmittel eine Konzentrationsreihe mit konstanter Lösungsmittel/Fällungsmittel-Zusammensetzung. Das Mischungsverhältnis wurde dabei so gewählt, dass die zu vermessenden Zusammensetzungen alle im homogenen Gebiet lagen. Die Abbildung gibt schematisch den experimentell zugänglichen Bereich wieder.

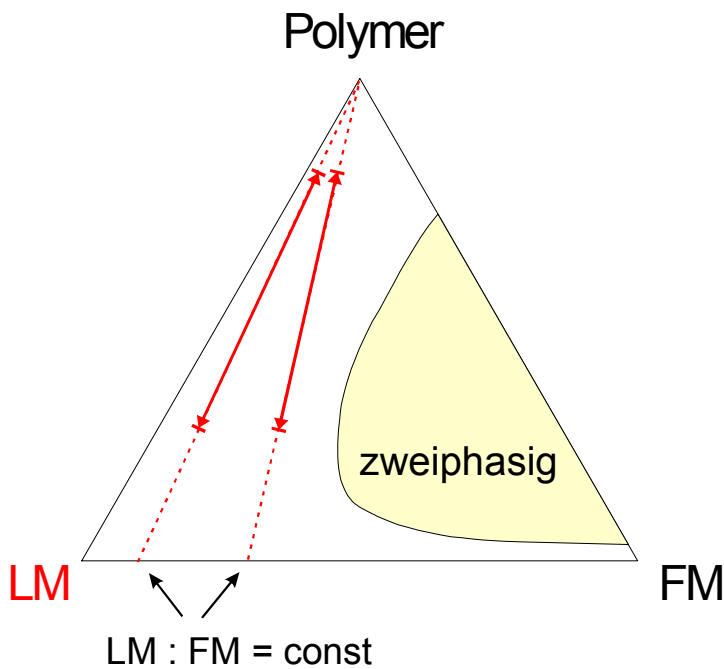


Abb. 4.58. Schematische Darstellung der Zusammensetzungen für die Dampfdruckmessungen von ternären Mischungen. Eine Konzentrationsreihe weist immer die gleiche Lösungsmittel/Fällungsmittel-Zusammensetzung auf. Die durchgezogenen Linien zeigen den experimentell zugänglichen Bereich auf.

Auch hier ist die Dampfdruckerniedrigung bei geringen Polymerkonzentrationen zu gering, während bei sehr hohen Gehalten an Polymer Probleme bei der Homogenisierung auftreten können. Aus diesem Grund wurde hier als zusätzliches System die ternäre Mischung TL/EtOH/PDMS 50n ausgewählt, da einfach ins Gleichgewicht zu bringende Lösungen herzustellen sind, annähernd bis an die reine Polymerschmelze.

4.4.1 MEK/n-Alkohol/PS 133n

Verwendet man MeOH als Fällungsmittel, so ist aufgrund der ausgedehnten Mischungslücke nur ein sehr kleiner homogener Bereich (bis ca. 10 Gew.-% auf der FM-Achse) zugänglich. Dieser homogene Bereich wird mit längerer Alkylkette des Alkohols zunehmend größer, so dass bei n-PentOH das homogene Gebiet eine Ausdehnung von ca. 30 Gew.-% an FM aufweist. Die folgende Abbildung zeigt die Phasendiagramme sowie die untersuchten Konzentrationsreihen.

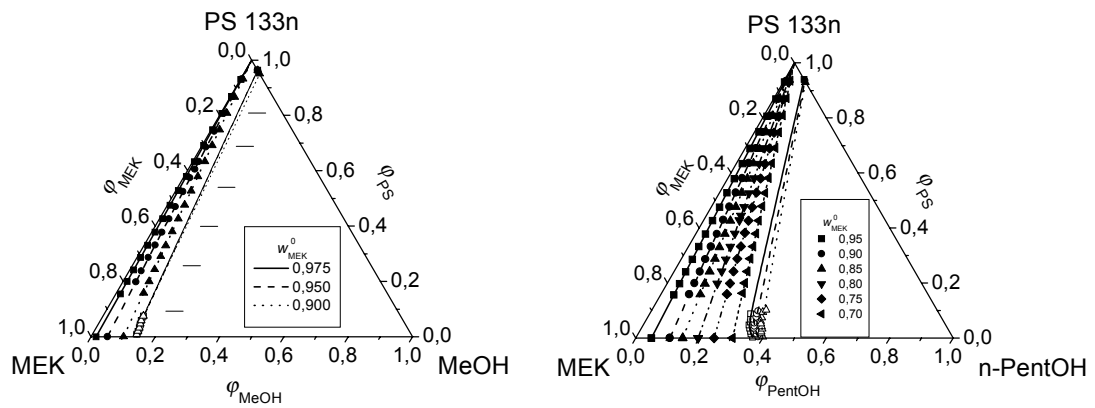


Abb. 4.59. Konzentrationsreihen für die Dampfdruckmessungen an den Beispielen der Systeme MEK/MeOH/PS 133n und MEK/n-PentOH/PS 133n (Trübungskurven bei 30 °C bis 50 °C). Die Punkte repräsentieren die untersuchten Konzentrationen.

Die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen an den ternären Systemen werden in den folgenden Abbildungen gezeigt.

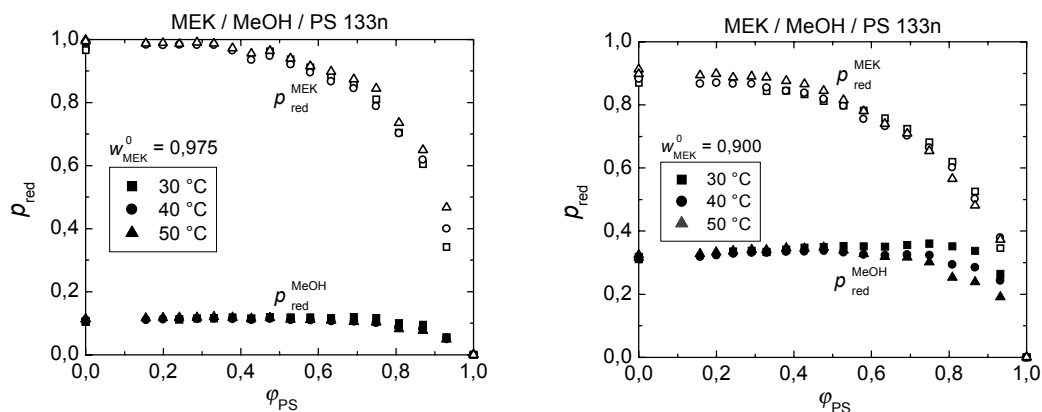


Abb. 4.60. Reduzierte Partialdrücke für MEK und MeOH des Systems MEK/MeOH/PS 133n für $w_{\text{MEK}}^0 = 0,975$ und $w_{\text{MEK}}^0 = 0,900$ im Mischlösungsmittel.

Die Diagramme der Abbildung 4.60 zeigen typische Kurvenverläufe der reduzierten Dampfdrücke der flüchtigen Komponenten des Systems MEK/MeOH/PS 133n. Für die jeweiligen Datenpunkte der reduzierten Dampfdrücke von MEK kann man ausgehend vom Startwert der binären Mischung MEK/MeOH einen gleichmäßigen Abfall erkennen, wobei der Verlauf dem von binären Lösungsmittel/Polymer-Mischungen ähnelt. Der Unterschied besteht nur in den verschiedenen Startwerten von p_{red} , die durch die unterschiedliche Konzentration des polymerfreien binären Systems gegeben sind. Dagegen zeigt das Dampfdruckverhalten des FM besondere Auffälligkeiten. Für die höchste Lösungsmittelkonzentration im Mischlösungsmittel (MLM) (linkes Diagramm) ist ein fast gleichbleibender Dampfdruck bis zu einer Polymerkonzentration von bis ca. $w_{\text{PS}} = 0,75$ zu beobachten, um dann bis auf Null abzunehmen ($w_{\text{PS}} = 1$). Im Vergleich dazu zeigt das rechte Diagramm einen leichten Anstieg des reduzierten Dampfdruckes bei zunehmender Polymerkonzentra-

tion bis zu ca. $w_{\text{PS}} = 0,75$, wobei ab ca. $w_{\text{PS}} = 0,6$ eine deutliche Temperaturabhängigkeit zu erkennen ist. Zunächst erscheint dieses Resultat unverständlich, da der Gehalt an FM im Dampfraum ansteigt, obwohl er in der flüssigen Phase (eingewogene Masse) deutlich kleiner wird. Es stellt sich also die Frage, was zu diesem Verhalten führt. Da MeOH in diesem System als FM fungiert, also eine schlechte Wechselwirkung gegenüber dem Polymeren aufweist, wird überschüssiges FM aus der flüssigen Phase in den Dampfraum überführt, um so aus dem Einflussbereich des Polymeren zu gelangen. Dieser Effekt tritt um so stärker auf, je näher sich die Konzentrationsreihe an dem Zweiphasengebiet befindet. Auch wenn die Temperaturabhängigkeit der Trübungskurven nur sehr gering ist (Mischung zeigt UCST-Verhalten), verschieben sich die Dampfdruckkurven deutlich. Mit zunehmender Temperatur ist der Anstieg schwächer ausgeprägt, das System zeigt also eine geringere Unverträglichkeit gegenüber dem Fällungsmittel MeOH.

Repräsentativ für die anderen in dieser Arbeit untersuchten FM n-PropOH und n-PentOH sollen die folgenden Abbildungen stehen:

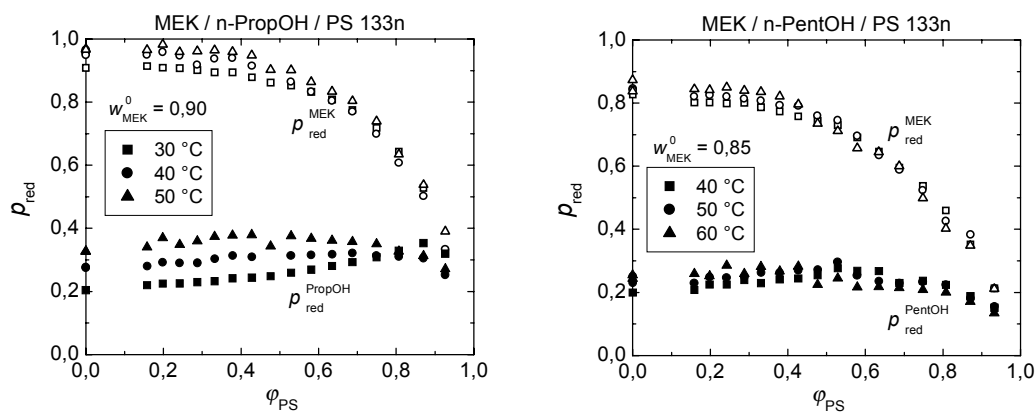


Abb. 4.61. Beispiele für reduzierte Dampfdrücke der Systeme MEK/n-PropOH/PS 133n ($w_{\text{MEK}}^0 = 0,90$ im MLM) und MEK/n-PentOH/PS 133n ($w_{\text{MEK}}^0 = 0,85$ im MLM).

Bei dem propanol-haltigen System ist bei 30 °C noch eine deutliche Erhöhung des reduzierten Dampfdruckes des Fällungsmittels mit steigender PS-Konzentration festzustellen, die bei ca. 90 Gew.-% ihr Maximum aufweist. Mit steigender Temperatur fällt dieser Anstieg immer geringer aus. Eine Erklärung der Inversion im Dampfdruckverhalten für hohe Polymerkonzentrationen ist aufgrund der komplexen Konzentrationsabhängigkeiten von drei binären Wechselwirkungsparametern nur schwer nachzuvollziehen. Es sei an dieser Stelle schon erwähnt, dass dieser Befund bei theoretische Betrachtungen nicht wiedergefunden wurde (vgl. Abschnitt 4.4.3). Vergleicht man diesen Befund mit der dritten Mischung (als FM dient n-PentOH) aus dieser Untersuchungsreihe, so erkennt man dort fast keinen Anstieg mehr.

Die Beobachtungen aus den Untersuchungen der Systeme MEK/n-Alkohol/PS 133n zeigen eine deutliche Abhängigkeit des reduzierten FM-Dampfdruckes von der Stärke des FM ausgehend von MeOH als thermodynamisch ungunstigstes bis hin zu n-PentOH. Für eine

schlechte Wechselwirkung zwischen dem FM und Polymer bei gleichbleibendem Lösungsmittel ist mit einem deutlichen Anstieg des reduzierten Dampfdruckes des FM zu rechnen, während für schwächere diese Erhöhung ausbleibt und evtl. ein ausgedehntes Plateau zu beobachten ist. Auch die Temperaturabhängigkeit zeigt sich deutlich am Dampfdruckverhalten, während die Trübungskurven innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen sich nicht unterscheiden. Für steigende Temperaturen werden die Überhöhungen im Dampfdruck des FM geringer oder sind nicht mehr feststellbar. Dies ist in Übereinstimmung mit dem UCST-Verhalten der untersuchten Systeme. Für kleinere Zweiphasengebiete stellt man keinen Anstieg des reduzierten Dampfdruckes des FM mehr fest.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Zusammensetzung in der Gasphase deutlich von der in der flüssigen Phase unterscheidet. Ein ähnliches Verhalten ist schon bei Barth et. al.⁸⁰ gefunden worden. Quantifiziert wurde dies durch die Einführung des Parameters π_{FM} , der den Anteil an FM im Dampfraum im Vergleich zur flüssigen Phase, jeweils normiert auf die flüchtigen Komponenten, wiedergibt:

$$\pi_{\text{FM}} = \frac{\frac{P_{\text{FM}}}{P_{\text{LM}} + P_{\text{FM}}}}{\frac{\varphi_{\text{FM}}}{\varphi_{\text{LM}} + \varphi_{\text{FM}}}} \quad (4.17)$$

Durch eine Auftragung der Größe π_{FM} gegen die Polymerkonzentration erhält man das Anreicherungsverhalten des FM in der Gasphase bei konstanter LM/FM-Zusammensetzung. In Abbildung 4.62 ist das Anreicherungsverhalten für das FM MeOH dargestellt.

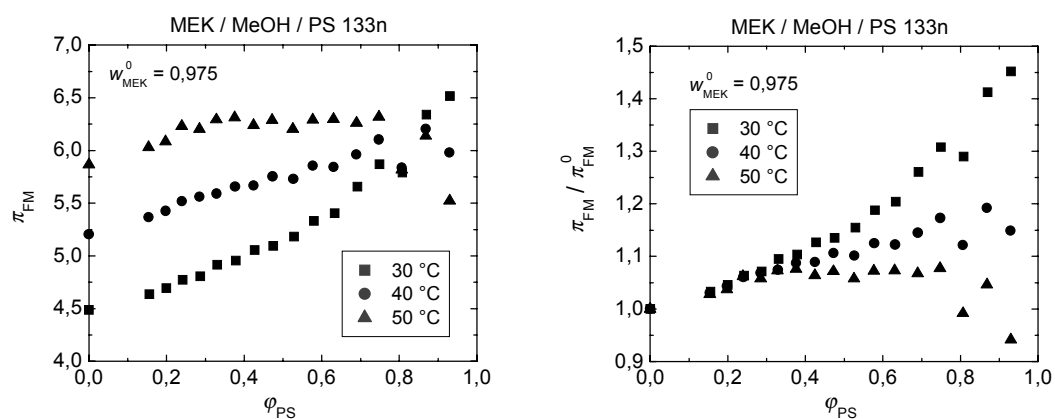


Abb. 4.62. Anreicherung des FM im Dampfraum für das System MEK/MeOH/PS 133n als Funktion der Polymerkonzentration.

Bei diesem System findet eine Anreicherung des FM in der Gasphase im Vergleich zur Flüssigkeitsphase statt. Selbst für die binäre Mischung LM/FM ist aufgrund der Dampfdrücke sowie der Wechselwirkungen dieses Verhalten schon stark ausgeprägt. Mit zunehmender Polymerkonzentration ist ein Ansteigen von π_{FM} zu erkennen. Dies ist auf den höheren

Gehalt an Polymersegmenten zurückzuführen, so dass das Lösungsmittel das Polymer nicht mehr ausreichend abdecken kann. Die schlechte Wechselwirkung zwischen dem FM und dem Polymer führt zu einer verstärkten Überführung des FM in den Dampfraum, sozusagen außerhalb des Wirkungsbereiches des Polymers. Auch die Temperaturabhängigkeit ist zunächst verwunderlich. Trotz des UCST-Verhaltens in der ternären Mischung ist die Anreicherung im Dampfraum immer ausgeprägter, wobei der Einfluss des Polymergehaltes deutlich kleiner wird. Die unterschiedlichen Ausgangswerte für π_{FM} (binäres System) sind durch mehrere Ursachen zu erklären. Neben dem Einfluss von Siedepunkt und Dampfdruck des Fällungsmittel spielt auch die Wechselwirkung zwischen LM und FM eine wichtige Rolle. Mit steigender Temperatur steigt der Wechselwirkungsparameter (bei $\varphi_{\text{MEK}} \approx 0,975$ von ca. 1,7 auf 1,9; vgl. Abschnitt 4.3.1). Damit ist die Tendenz der bevorzugten Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und dem Polymer verstärkt, während das FM noch mehr in den Dampfraum überführt wird. Im gleichen Zug wird jedoch der Anstieg geringer und bei 50 °C ist ein nahezu konstanter Wert für π_{FM} erreicht. Dies ist bei einer Auftragung des auf den Ausgangswert der binären LM/FM-Mischung normierten π_{FM} deutlich zu erkennen. In Abbildung 4.63 sind die verschiedenen Ausgangszusammensetzungen der Konzentrationsreihen dargestellt.

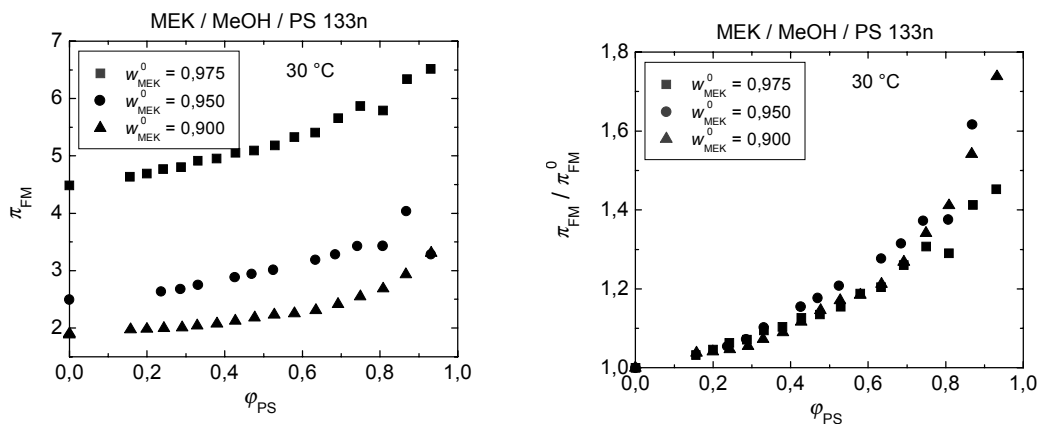


Abb. 4.63. Anreicherung des FM in der Gasphase für das System MEK/MeOH/PS 133n für verschiedene Ausgangszusammensetzungen des binären MEK/MeOH-Gemisches.

Trotz des steigenden Gehalts an FM nimmt π_{FM} auch im binären LM/FM-Gemisch deutlich ab. Im Vergleich zur Konzentration in der flüssigen Phase wird also deutlich weniger FM angereichert. Dies kann durch die verbesserte Wechselwirkung zwischen den beiden Lösungsmittelkomponenten erklärt werden. Allerdings erscheint dies bei Anwesenheit des Polymeren zunächst unverständlich, da hier die Tendenz zum Verdrängen von MeOH aus der Flüssigkeitsphase um so ausgeprägter zu beobachten sein müsste. Um hypothetisch vergleichbare thermodynamische Bedingungen zwischen zwei Konzentrationsreihen herstellen zu können, müsste allerdings die absolute Menge an MeOH in der Dampfphase so groß sein, dass der Entropieverlust die Gibbs'sche Mischungsenergie deutlich verändern würde. Dadurch müsste eine MeOH-reiche Phase entstehen. Aufgrund dieser Überlegung

kommt man also zum Schluss, dass hier ein enthalpisch ungünstiger Zustand eingenommen wird, der aber durch den Entropiegewinn wieder kompensiert wird, und somit die Lösung nicht entmischt. Letztlich zeigt die Größe des normierten π_{FM} gleiche Werte unabhängig von der Zusammensetzung der binären LM/FM-Mischung.

Auch für das System MEK/n-PropOH/PS 133n tritt ein ähnliches Verhalten auf.

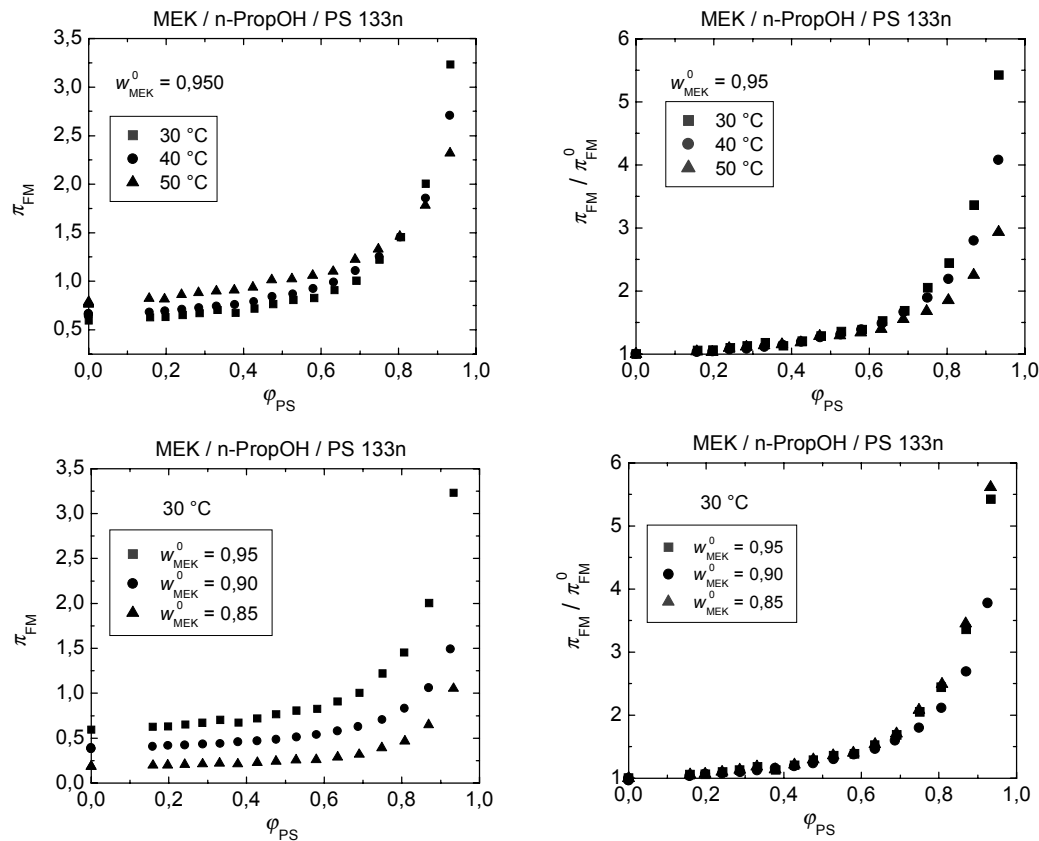


Abb. 4.64. Anreicherung des FM im Dampfraum für das System MEK/n-PropOH/PS 133n in Abhängigkeit der Temperatur bzw. der Ausgangszusammensetzung.

Die Werte für π_{FM} steigen wieder mit höherer Polymerkonzentration an und die Abfolgen bzgl. der Temperatur und der Zusammensetzung sind vergleichbar. Dagegen sind die Zahlenwerte bedeutend niedriger und für niedrige Polymerkonzentrationen auch kleiner als Eins. Für diesen Bereich wird das FM nicht in erhöhtem Maße in den Dampfraum überführt, sondern kann in der flüssigen Phase mit den anderen Komponenten wechselwirken. Gründe hierfür sind die höhere Siedetemperatur, der niedriger Dampfdruck und die bessere Wechselwirkung zwischen den flüchtigen Komponenten. Erst für Konzentrationen von mehr als 80 Gew.-% ist ein deutlicher Anstieg zu beobachten. n-PropOH zeigt also eine deutlich bessere Verträglichkeit zu PS (vgl. Abschnitt 4.3, Anpassung der Phasendiagramme \rightarrow Wechselwirkungsparameter FM/P) wie es auch bei der Berechnung der Phasendiagramme in Bezug auf den angepassten Wechselwirkungsparameter festzustellen ist.

Für das System MEK/n-PentOH/PS 133n sollte man vergleichbare Ergebnisse erwarten, wobei hier die Werte für π_{FM} niedriger liegen sollten (Abbildung 4.65).

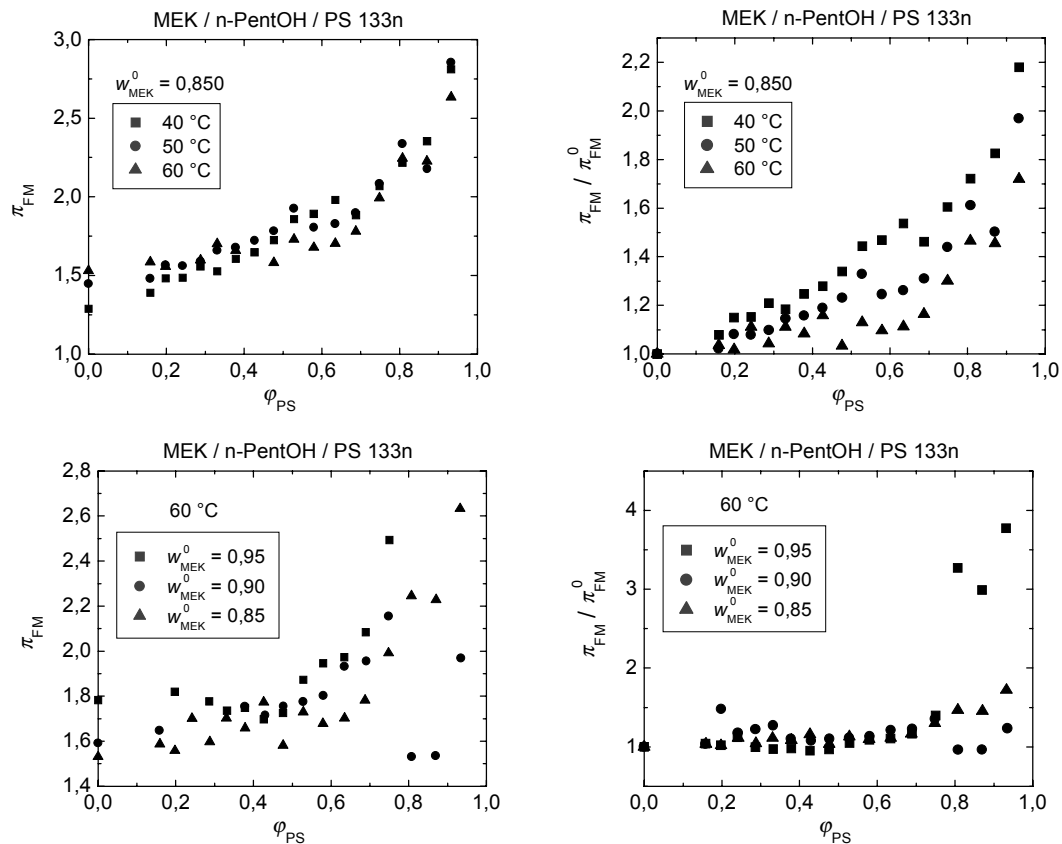


Abb. 4.65. Anreicherung des FM im Dampfraum für das System MEK/n-PentOH/PS 133n in Abhängigkeit der Temperatur bzw. der Ausgangszusammensetzung.

Trotz der offensichtlich besseren Verträglichkeit zwischen dem FM und PS ist der Wert für π_{FM} wieder deutlich größer. Dies ist um so verwunderlicher, als dass die Wechselwirkungsparameter zwischen LM/FM und FM/PS kleiner sind. Allerdings sind hier die Startwerte für π_{FM} (binäres LM/FM-System) schon etwas erhöht. Vermutlich ist dies auf die deutlich komplexere Verhältnisse im thermodynamischen Verhalten zurückzuführen (vgl. Temperaturabhängigkeiten der binären Wechselwirkungsparameter, Abschnitte 4.2.1.3 und 4.3.1). Die Auftragung des normierten π_{FM} gegen die Polymerkonzentration zeigt dagegen das erwartete Verhalten. Über einen weiten Konzentrationsbereich erhält man nahezu konstante Werte, das die verbesserte Wechselwirkung zwischen FM und Polymer widerspiegelt.

4.4.2 TL/EtOH/PDMS 50n

Durch die Schwierigkeiten bei der Homogenisierung der zuvor beschriebenen Mischungen mit PS und dem dadurch eingeschränkten Messbereich, sollte mit einem zusätzlichen System auch der hochkonzentrierte Bereich genauer untersucht werden. PDMS 50n ist besonders

geeignet, da die Messtemperaturen weit oberhalb des Glaspunktes liegen und seine vergleichsweise niedrige Viskosität eine schnelle Homogenisierung verspricht. So konnten auch Mischungen bis zu ca. 98 Gew.-% an Polymer untersucht werden. Die entsprechenden Konzentrationsreihen sind in Abbildung 4.66 dargestellt.

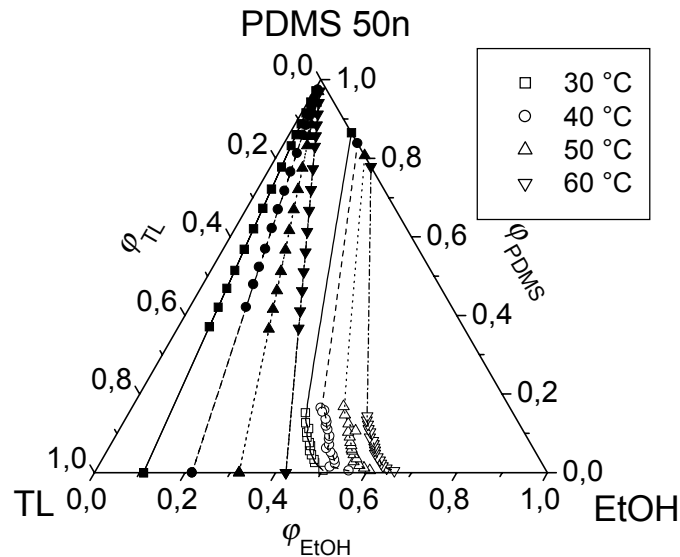


Abb. 4.66. Konzentrationsreihen für die Dampfdruckmessungen des Systems TL/EtOH/PDMS 50n.

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen sind am Beispiel der Konzentrationsreihe $w_{TL} = 0,80$ für unterschiedliche Temperaturen sowie für 50 °C in Abhängigkeit verschiedener LM/FM-Zusammensetzungen in Abbildung 4.67 aufgeführt.

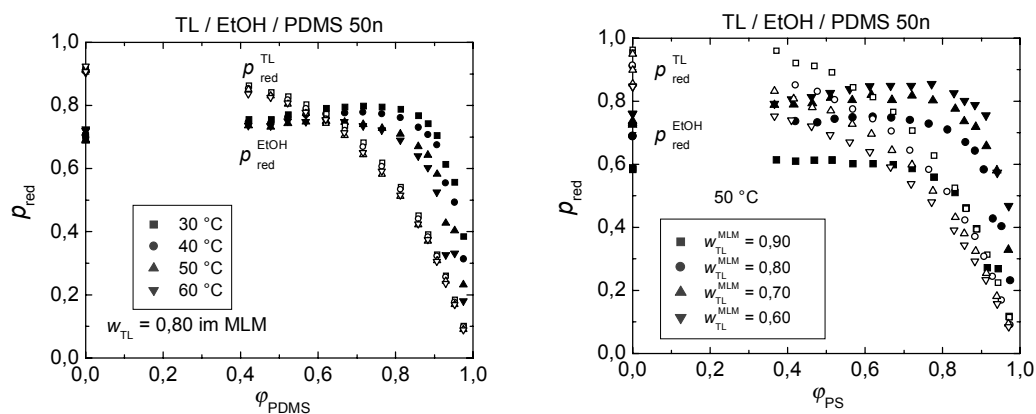


Abb. 4.67. Reduzierte Partialdrücke für TL und EtOH des Systems TL/EtOH/PDMS 50n für $w_{TL} = 0,80$ (Temperatur variabel) und $T = 50\text{ °C}$ (w_{TL} variabel) im Mischlösungsmittel.

Die reduzierten Dampfdrücke für das System TL/EtOH/PDMS 50n weisen qualitativ das gleiche Erscheinungsbild wie bei den vorherigen Systemen auf. Die Dampfdruckdaten für das Lösungsmittel verändern sich nur wenig mit der Temperatur. Dagegen sind die des FM deutlich unterschiedlich. Bei der niedrigsten Temperatur ist auch der größte Anstieg im

Dampfdruck festzustellen, bei der höchsten dagegen ist er über einen weiten Konzentrationsbereich nahezu konstant, bevor er ab ca. 80 Gew.-% an Polymer auf Null abfällt. Besonders auffällig ist jedoch der hohe Wert für p_{red} des FM von 0,7 im Grenzfall des binären Gemisches TL/EtOH. Vergleicht man verschiedene Konzentrationsreihen miteinander, so ist auch hier ein ähnliches Verhalten zu beobachten. Mit steigendem Gehalt an FM nimmt der reduzierte Dampfdruck des FM zu und der Anstieg wird immer ausgeprägter. Das Maximum liegt im Konzentrationsbereich von 70 – 80 Gew.-% an Polymer. Ein Grund hierfür ist die bevorzugte Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und dem Polymer. Mit steigender Temperatur wird dies um so ausgeprägter, was in Übereinstimmung mit den Untersuchungen am binären System TL/PDMS 50n steht. Vergleicht man den Verlauf der χ -Kurven mit den Dampfdruckdaten (vgl. Abschnitt 4.2.2.1), so stellt man bei beiden eine Aufweitung im mittleren Konzentrationsbereich fest.

Um die Anreicherung des FM im Dampfraum zu quantifizieren, sind nachfolgend die entsprechenden Auftragungen der Größe π_{FM} gegen die Polymerkonzentration angeführt.

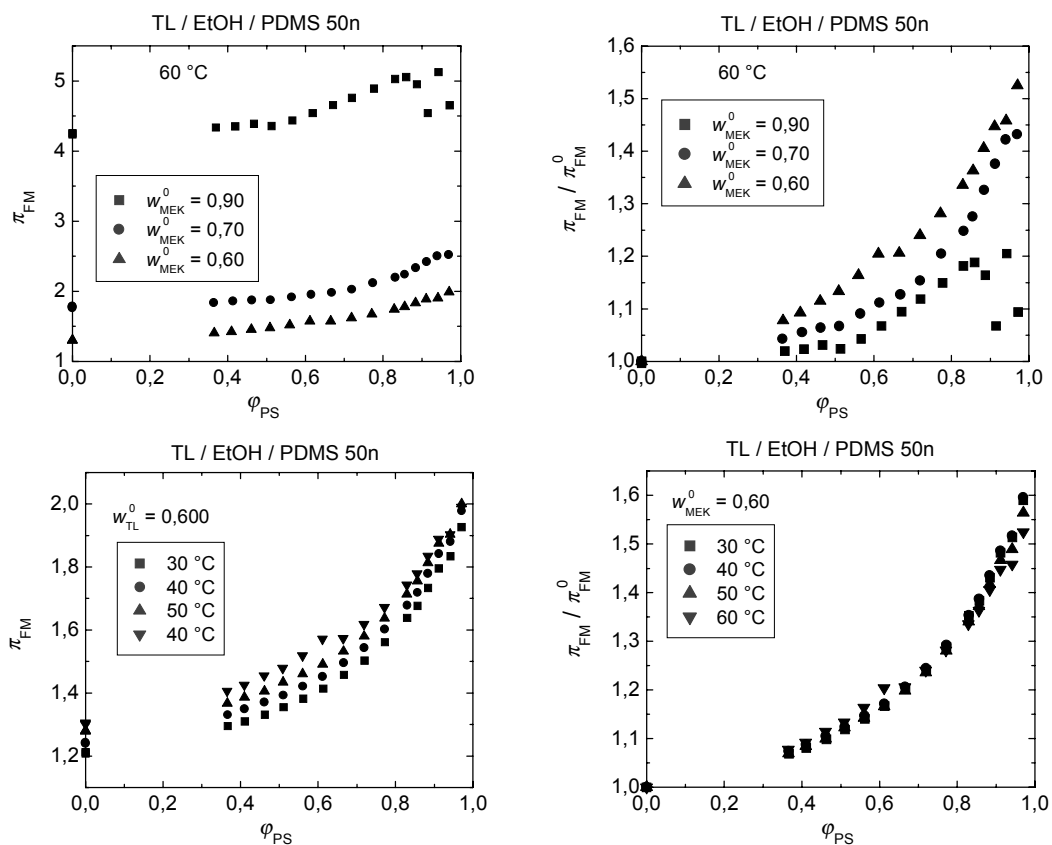


Abb. 4.68. Anreicherung des FM im Dampfraum für das System TL/EtOH/PDMS 50n in Abhängigkeit der Ausgangszusammensetzung bzw. der Temperatur.

Obwohl diese ternäre Mischung eine deutlich kleinere Mischungslücke aufweist als die polystyrol-haltigen, ist der Wertebereich für π_{FM} mit 1,3 bis 5 vergleichsweise hoch (in Abhängigkeit der Ausgangszusammensetzung von TL/EtOH). D.h. die Gasphase enthält bis zur fünffachen Menge an FM im Vergleich zur flüssigen Phase. Die Reihenfolge der Kur-

venverläufe ist vergleichbar zu den vorherigen Mischungen. Damit kann das FM nicht in solch großer Menge in die Gasphase überführt werden wie es allein erforderlich wäre, um eine gleichbleibende Konzentration in der flüssigen Phase einzustellen. Der Entropieverlust wäre in diesen Fällen zu groß. Für das Ansteigen von π_{FM} mit steigender Temperatur gilt ebenso die bevorzugte Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Polymer, die sich mit höheren Temperaturen wesentlich verbessert. Obwohl die Mischungslücke bei diesem System deutlich kleiner ist, sind die Werte für π_{FM} sehr hoch. Dabei übertreffen sie sogar die der Systeme MEK/n-PropOH/PS 133n und MEK/n-PentOH/PS 133n.

Es ist also nicht möglich, allein aus der Lage der homogenen Gebiete bzw. der Trübungskurven diesen Effekt zu quantifizieren. Vielmehr spielen die thermodynamischen Eigenschaften der binären Subsysteme eine entscheidende Rolle. Aus den bisherigen Resultaten kann man entnehmen, dass eine gute Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Polymer zu einer Überführung des FM in den Dampfraum führt, auch wenn sie zwischen Lösungsmittel und FM ebenfalls als gut quantifiziert wird. Zur Abschätzung kann die Steigung im Kurvenverlauf von π_{FM} gegen die Polymerkonzentration herangezogen werden. Mischungen mit kleiner Mischungslücke weisen meist eine geringe Steigung auf (z.B. TL/EtOH/PDMS 50n), während bei Systemen mit ausgeprägten Zweiphasengebieten die Steigung bedeutend größer ist. Dieses Ergebnis stimmt auch mit den von Barth et. al.⁸⁰ gefundenen Resultaten überein. Dagegen zeigt die Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Mischlösungsmittels das umgekehrte Verhalten bei Barth et. al.. Hier wird mit zunehmendem Gehalt an FM der Wert für π_{FM} kleiner (DMF/H₂O/PES). Vermutlich überwiegen aufgrund des sehr starken FM Wasser enthalpische Gründe, während in dieser Arbeit die Verarmung des Dampfraums an FM auf entropische Überlegungen zurückzuführen ist.

Die vorgestellten Ergebnisse und Erklärungen werden im nachfolgenden Abschnitt mit Modellrechnungen verglichen und diskutiert.

4.4.3 Vergleich zwischen experimentellen Befunden und Theorie

Mit Hilfe der Ergebnisse der Dampfdruckmessungen an den ternären Mischungen LM/FM/Polymer ist es möglich, neben dem Phasendiagramm zusätzliche thermodynamische Eigenschaften zu untersuchen. Durch die HS-GC-Methode können die Partialdrücke der flüchtigen Komponenten bestimmt werden und somit deren Aktivitäten. Gleichzeitig lassen die Parameter aus den Modellierungen der Phasendiagramme auch die Berechnungen der Aktivitäten von Lösungsmittel und FM mittels Minimierung der Helmholtz-Energie zu. Ein Vergleich der experimentellen und theoretischen Partialdrücke soll zeigen, ob die Modellierungsparameter aus der Phasendiagrammberechnung das Dampfdruckverhalten ausreichend beschreiben.

Die ternären Mischungen MEK/n-Alkohol/PS 133n werden in der Reihenfolge C₁-OH, C₃-OH und C₅-OH betrachtet und mit dem System TL/EtOH/PDMS 50n verglichen.

Für das System MEK/MeOH/PS 133n sind die experimentellen Dampfdruckdaten und die Ergebnisse aus den Modellrechnungen in Abbildung 4.69 dargestellt.

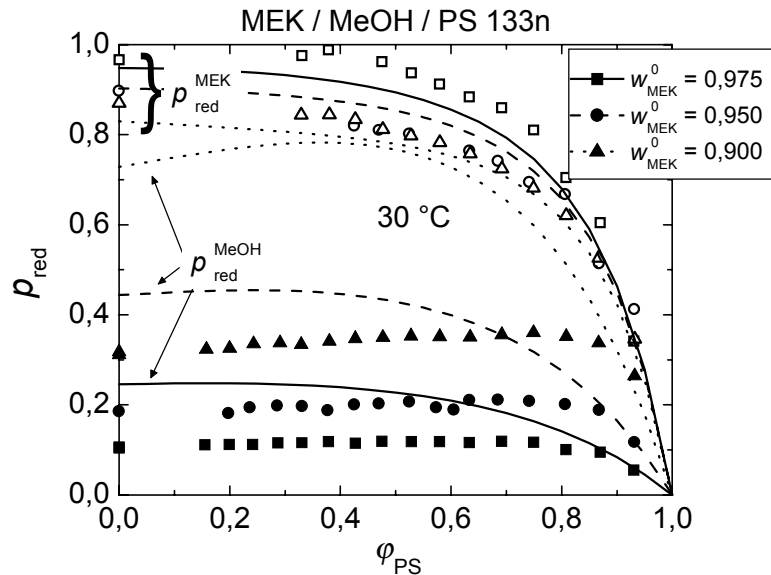


Abb. 4.69. Vergleich der experimentell bestimmten reduzierten Dampfdrücke des Systems MEK/MeOH/PS 133n mit den berechneten bei 30 °C. Die simulierten Werte sind auf Grundlage der Parameter aus der Phasendiagrammodellierung berechnet worden. Volle Symbole stehen für die Dampfdruckdaten von MeOH, die offenen Symbole für MEK.

Ein Vergleich der reduzierten Dampfdrücke für MEK (Lösungsmittel) mit den berechneten Aktivitäten zeigt eine Übereinstimmung im Wertebereich sowie in der Form der Kurven für die verschiedenen Ausgangszusammensetzungen. Gerade für hohe Polymerkonzentrationen fallen experimentelle und modellierte Daten aufeinander. Dagegen stimmt für MeOH nur die Abfolge der Kurven (mit steigendem FM-Anteil wird auch die Aktivität größer). Die simulierten Werte sind deutlich höher und erstrecken sich über einen größeren Wertebereich. Interessant ist dabei aber auch der Kurvenverlauf. Hier entsprechen sich Theorie und Experiment zumindest in der Form. Während für den höchsten Lösungsmittelanteil kein Anstieg im reduzierten Dampfdruck festzustellen ist, verzeichnet man bei dem mittleren eine leichte und dem kleinsten eine deutliche Erhöhung im Vergleich zum binären Lösungsmittel/FM-Gemisch. Die Abweichungen rühren vermutlich von der fehlenden Berücksichtigung ternärer Wechselwirkungsparameter her bzw. durch die Anpassung von $g_{FM/P}$ bei der Modellierung der ternären Phasendiagramme, welches neben binären auch ternäre Anteile enthalten würde.

Die folgende Abbildung zeigt diesen Vergleich für MEK/n-PropOH/PS 133n bei 30 °C.

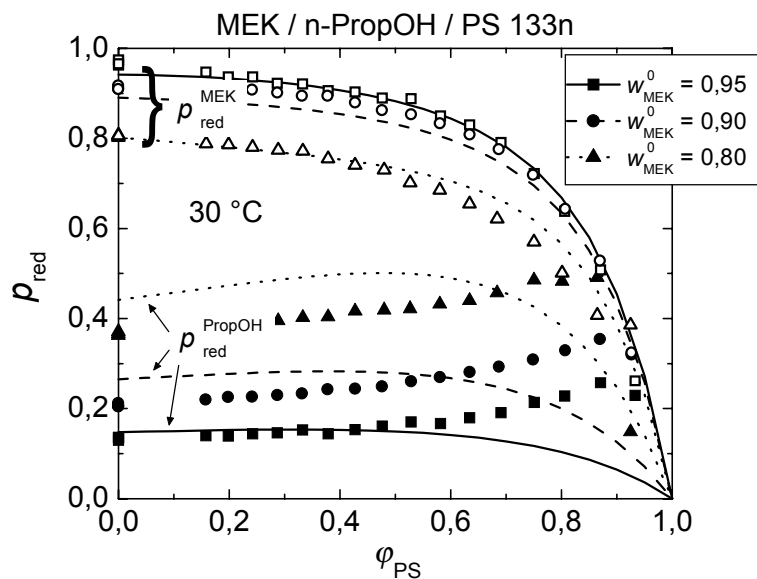


Abb. 4.70. Vergleich der experimentell bestimmten reduzierten Dampfdrücke des Systems MEK/n-PropOH/PS 133n mit den berechneten bei 30 °C. Die simulierten Werte sind auf Grundlage der Phasendiagrammmodellierung berechnet worden. Volle Symbole stehen für die Dampfdruckdaten von n-PropOH, die offenen Symbole für MEK.

Für diese Mischung stimmen die theoretischen Aktivitäten für MEK der einzelnen Ausgangskonzentrationen nahezu mit den experimentell bestimmten überein. Speziell für $w_{\text{MEK}}^0 = 0,95$ und $w_{\text{MEK}}^0 = 0,80$ entsprechen die Kurven annähernd den tatsächlichen Gegebenheiten. Bei der mittleren Zusammensetzung verlaufen die Messwerte bei etwas höheren reduzierten Dampfdrücken. Die Unterschiede für das FM sind nun wesentlich geringer, bei dem kleinsten FM-Anteil sind die Aktivitäten sogar über den Konzentrationsbereich $0 \leq w_{\text{MEK}}^0 \leq 0,5$ nahezu identisch. Auch für die zwei übrigen Konzentrationsreihen sind die Abweichungen moderat. Allerdings kann der experimentell festgestellte Kurvenverlauf von den Simulationen nur unzureichend wiedergegeben werden. Das auftretende Maximum liegt bei den Messungen bei ungefähr 85 Gew.-%, während die theoretischen Kurven es bei geringeren Polymergehalten (ca. 50 Vol.-%) vorhersagen. Auch die Ausprägung fällt im Modell deutlich niedriger aus. Damit ist die Vorhersage aufgrund der Modellparameter zwar besser, kann aber das Experiment nur in Teilen zufriedenstellend beschreiben.

Das nächste System ist die Mischung MEK/n-PentOH/PS 133n, die als drittes in der Reihe der unterschiedlichen Alkohole steht (vgl. Abbildung 4.71).

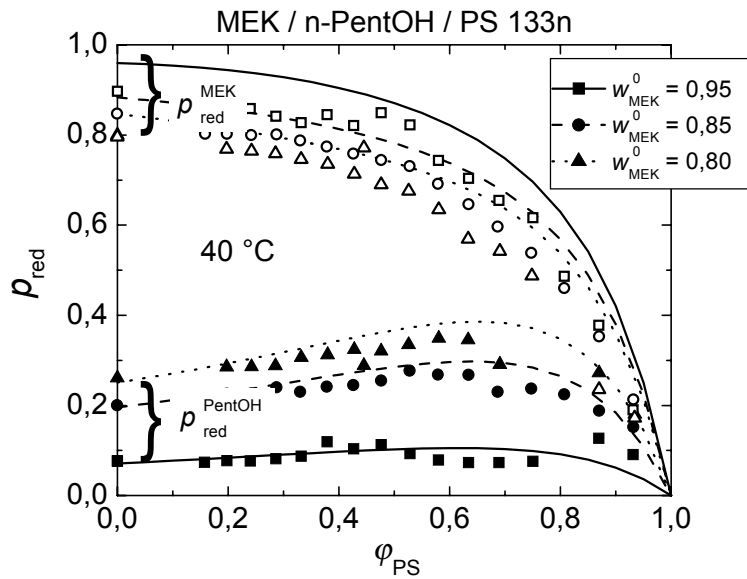


Abb. 4.71. Vergleich der experimentell bestimmten reduzierten Dampfdrücke des Systems MEK/n-PentOH/PS 133n mit den berechneten bei 40 °C. Die simulierten Werte sind auf Grundlage der Phasendiagrammmodellierung berechnet worden. Volle Symbole stehen für die Dampfdruckdaten von n-PentOH, die offenen Symbole für MEK.

Überraschenderweise ist die Übereinstimmung des Lösungsmittel-Dampfdrucks schlechter als in den vorherigen Systemen. Die Modellierung sagt höhere Werte im Vergleich zum Experiment voraus; die Abweichung ist zwar außerhalb des Fehlerbereiches, aber noch als moderat zu bezeichnen. Bei den Fällungsmittel-Aktivitäten ist dagegen eine gute Übereinstimmung festzustellen, so dass Theorie und Experiment im Rahmen des Messfehlers (ca. 2 - 5 %) nahezu gleich sind. Besonders erwähnen sollte man auch den Kurvenverlauf. Die Lage der Extrema und ihre Ausprägung liefern vergleichbare Resultate.

Nachdem bei den vorhergegangenen Mischungen der Einfluss des Fällungsmittels (Reihe von n-Alkoholen) auf das Phasen- und das Dampfdruckverhalten untersucht wurde, konnte man für die Berechnung der Aktivitäten eine größere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment feststellen je kleiner die Mischungslücke ist. In einem zweiten Schritt sollte überprüft werden, ob man dies auch auf andere Mischungen (anderes Polymer, Lösungsmittel, ...) übertragen kann. Daher wurde auch das Vergleichssystem TL/EtOH/PDMS 50n auf sein Dampfdruckverhalten in der ternären Mischung untersucht. Zudem ist ein größerer Konzentrationsbereich aufgrund der geringen Viskosität und der guten Mischbarkeit selbst bei hohen Polymerkonzentrationen zugänglich. Die nachfolgende Abbildung zeigt die reduzierten Dampfdrücke für zwei Konzentrationsreihen.

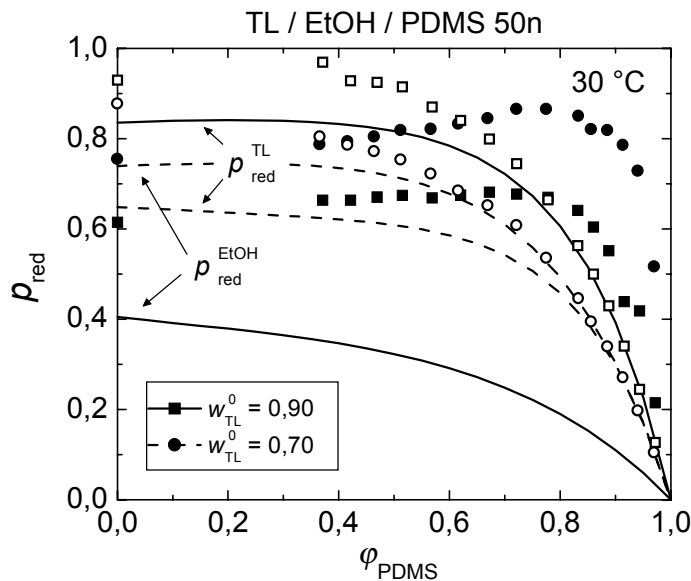


Abb. 4.72. Vergleich der experimentell bestimmten reduzierten Dampfdrücke des Systems TL/EtOH/PDMS 50n mit den berechneten bei 30 °C. Die simulierten Werte sind auf Grundlage der aus der Phasendiagrammodellierung berechnet worden. Volle Symbole stehen für die Dampfdruckdaten von EtOH, die offenen Symbole für die des Toluols.

Die Vermutung, dass die Größe des Zweiphasengebietes ausschlaggebend für die Übereinstimmung von experimentellen Ergebnissen und der Berechnung sei, bewahrheitet sich für dieses System nicht. Für beide flüchtige Komponenten sind erhebliche Abweichungen festzustellen und auch die Kurvenformen entsprechen sich nicht. Für beide Stoffe wird ein zu niedriger reduzierter Dampfdruck vorhergesagt. Es ist zu vermuten, dass bei dieser ternären Mischung auch von höheren Wechselwirkungen ausgegangen werden muss, die durch die binären Wechselwirkungsparameter aus der Phasendiagrammodellierung nicht beschrieben werden.

Am Beispiel des Systems MEK/MeOH/PS 133n soll eine weitere Bestimmungsart für $g_{FM/P}$ exemplarisch vorgestellt werden. Ausgehend von den binären Wechselwirkungsparametern für das LM/Polymer- und das LM/FM-Gemisch können die Parameter für das dritte binäre Subsystem FM/Polymer durch Anpassung an Dampfdruckdaten aus den binären und ternären Mischungen bestimmt werden. Es zeigte sich, dass die Konzentrationsabhängigkeit nach der Gleichung von Koningsveld und Kleintjens zu keinem zufriedenstellendem Ergebnis führt, während ein Polynom 2. Grades (Gleichung 4.18) eine guten Übereinstimmung von experimentellen und modellierten reduzierten Dampfdrücken ergab (vgl. Abbildung 4.73).

$$g_{23} = g_{23}^a + g_{23}^b \frac{\varphi_3}{\varphi_2 + \varphi_3} + g_{23}^c \left(\frac{\varphi_3}{\varphi_2 + \varphi_3} \right)^2 \quad (4.18)$$

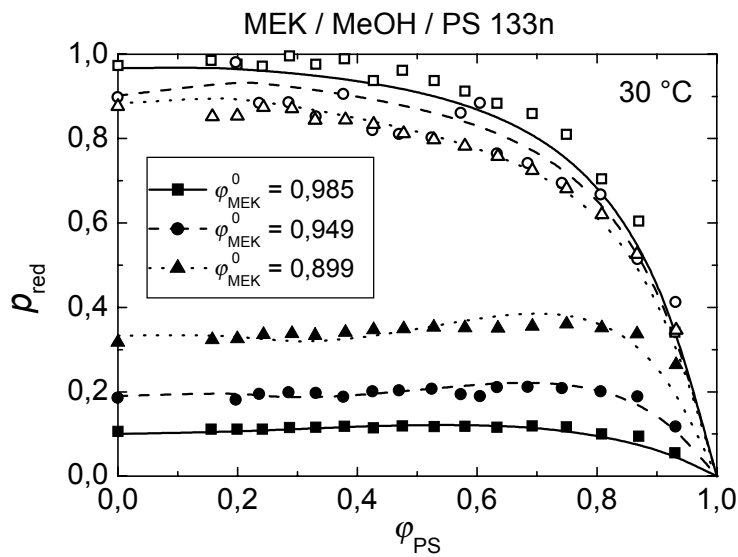


Abb. 4.73. Modellierung der reduzierten Dampfdrücke für das System MEK/MeOH/PS 133n bei 30 °C. $g_{FM/P}$ wird als anpassbar gewählt (Polynom 2. Grades), $g_{LM/P}$ und $g_{LM/FM}$ sind die gleichen wie bei der Phasendiagrammberechnung (vgl. Abschnitt 4.2).

Die angepassten Dampfdruckkurven entsprechen weitestgehend den experimentell gefundenen Resultaten. Im Rahmen des Messfehlers kann man hier also von einer guten Wiedergabe der Messergebnisse sprechen. In der nachfolgenden Tabelle sind die entsprechenden Parameter aus der Modellierung aufgeführt.

Tab. 4.18. Anpassbare Parameter (Polynom 2. Grades) für die Modellierung der reduzierten Dampfdrücke des Systems MEK/MeOH/PS 133n bei 30 °C.

g_{23}^a	g_{23}^b	g_{23}^c
	$\varphi_{\text{MEK}}^0 = 0,8988$	
-5,1747	6,0827	1,7675
	$\varphi_{\text{MEK}}^0 = 0,9493$	
0,1300	-12,8170	15,4286
	$\varphi_{\text{MEK}}^0 = 0,9846$	
-13,6057	12,5028	4,0790

Eine Überprüfung der so gewonnenen Parameter zeigt schon im Absolutglied g_{23}^a eine große Streuung. Weiterhin würden die stark negativen Werte eine gute Wechselwirkung bedeuten, die für dieses Teilsystem nicht gefunden wurde. Gerade die zweite Feststellung macht deutlich, dass diese Methode zur Ermittlung des Wechselwirkungsparameters zwi-

schen FM und Polymer nicht geeignet ist. Bei der Berechnung des Phasenverhaltens konnte demzufolge kein inhomogenes Gebiet gefunden werden.

Fazit. Anhand der ergänzenden Untersuchungen des Dampfdrucks zu den Phasendiagrammen zeigt sich, dass die Modellierungen mit den binären Wechselwirkungsparametern ($g_{FM/P}$ als anpassbarer Parameter, $g_{LM/P}$ und $g_{LM/FM}$ durch unabhängige Messungen bestimmt) zwar das Phasenverhalten gut, die gemessenen Aktivitäten der ternären Mischungen im homogenen Bereich des Phasendiagramms aber nur mit z.T. beträchtlichen Abweichungen wiedergeben können. Für die hier untersuchten Systeme konnte demonstriert werden, dass die Modellierung des Phasendiagramms nicht ausreicht, das Dampfdruckverhalten über einer solchen Lösung zu charakterisieren. Die Unterschiede rühren offensichtlich von höheren Wechselwirkungen (gleichzeitige Wechselwirkung dreier Komponenten) her, die bis jetzt noch keine Berücksichtigung erfahren haben. In einem nächsten Schritt steht deshalb die Anpassung von ternären Wechselwirkungsparametern durch die Minimierung der Helmholtz-Energie unter Berücksichtigung der binären Wechselwirkungsparametern.

4.5 Untersuchungen zum Einfluss ternärer Wechselwirkungsparameter

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, können Dampfdruckmessungen nach der HS-GC-Methode Aufschluss über den Einfluss von ternären oder höheren Wechselwirkungen geben. Die zum Teil erheblichen Abweichungen zwischen den reduzierten Dampfdrücken aus der Modellrechnung und dem Experiment zeigen dies sehr deutlich. Auch Lichtstreuungsmessungen an ternären Lösungen können die Befunde bestätigen. Dafür gibt es zwei prinzipielle Vorgehensweisen: Messungen bei eingestelltem Dialyse-Gleichgewicht oder Bestimmungen bei konstanter Zusammensetzung. Für den zweiten Fall sind die entsprechenden Gleichungen im Abschnitt 2.2.2 aufgeführt. Der Unterschied zwischen dem in ternärer Mischung und dem durch eine Vergleichsmessung in binärer Lösung bestimmten Molekulargewicht ist ein Maß für die sog. präferentielle Solvation (auch als präferentieller Adsorptionskoeffizient bezeichnet). Diese wiederum gibt Aufschluss über lokale Konzentrationsschwankungen in der LM/FM-Zusammensetzung⁸¹⁻⁸³. Der einfachste Fall stellt die Situation dar, dass stets das thermodynamisch bessere LM bevorzugt am Polymer angelagert wird. In der Literatur findet man jedoch auch Angaben, nach dem auch das FM präferentiell adsorbiert werden kann^{84,85}. Nach Wolf⁸⁶ bezeichnet man den ersten Fall als ein „Typ I-System“, das andere entsprechend als „Typ II-System“. Ausgehend von der Flory-Huggins Theorie entwickelte Read⁸⁷ einen Ansatz, nachdem der Adsorptionskoeffizient mit den binären sowie dem ternären Wechselwirkungsparameter beschrieben werden kann⁸⁸⁻⁹⁰.

$$\alpha_a = -\frac{\bar{v}_P \varphi_{LM}^0 \varphi_{FM}^0 (\varphi_{LM}^0 - \varphi_{FM}^0) (g_{LM/FM} - g_{LM/FM/P}) + g_{LM/P}^0 - l \cdot g_{FM/P}^0 + (l-1)}{l \cdot \varphi_{LM}^0 + \varphi_{FM}^0 - 2g_{LM/FM} \varphi_{LM}^0 \varphi_{FM}^0} \quad (4.19)$$

\bar{v}_P : partielles spezifisches Volumen des Polymeren

φ_X^0 : Volumenbruch der Komponente X bezogen auf das binäre System aus LM und FM

$g_{X/P}^0$: integraler Wechselwirkungsparameter zwischen der Komponente X und dem Polymeren bei unendlicher Verdünnung

$l = \frac{V_{LM}}{V_{FM}}$: Verhältnis der molaren Volumina

Der binäre Wechselwirkungsparameter $g_{LM/FM}$ kann dabei als konzentrationsabhängig, die zwischen LM bzw. FM und Polymer dagegen als konzentrationsunabhängig angesehen werden. Der ternäre Wechselwirkungsparameter lässt sich für jede Zusammensetzung berechnen. Mit Hilfe dieser Gleichung können aus den thermodynamischen Eigenschaften der binären Randsysteme und des mittels Lichtstreuungsmessungen bestimmten selektiven Adsorptionskoeffizienten für verschiedene Zusammensetzungen von LM/FM die ternären Wechselwirkungsparameter bei unendlicher Verdünnung bestimmt werden (ergänzende Daten von Schulz et. al.⁹¹ sowie Bodmann⁹²). Daneben ist ebenfalls der Adsorptionskoeffizient ohne ternäre Wechselwirkungen, berechenbar. Die Abbildungen 4.74 und 4.75 geben die Ergebnisse des Adsorptionskoeffizienten für zwei Systeme wieder, zum einen unter der vereinfachenden Annahme von vernachlässigbaren ternären Wechselwirkungen und zum anderen sind die gemessenen Daten aufgetragen.

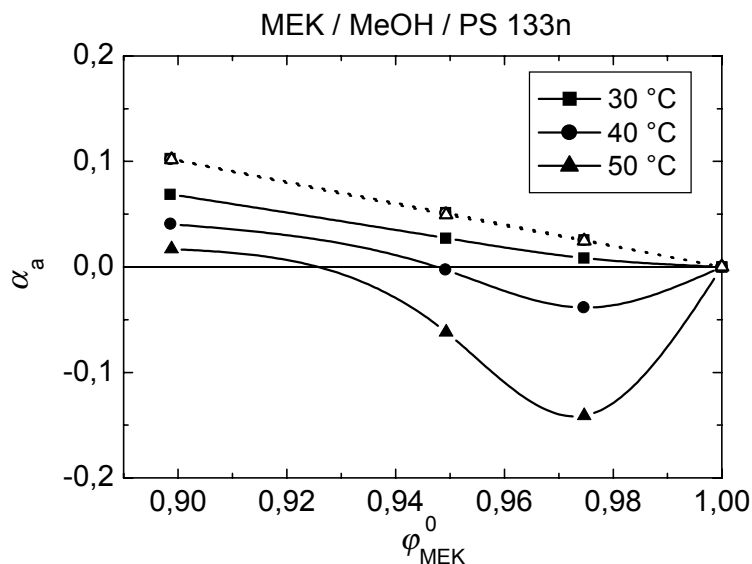


Abb. 4.74. Präferentieller Adsorptionskoeffizient für das System MEK/MeOH/PS 133n. Die vollen Symbole repräsentieren die experimentellen Ergebnisse aus Lichtstreuungsmessungen, die offenen Symbole geben die Werte nach Gleichung 4.19 wieder wobei der Einfluss ternärer Wechselwirkung ($g_{LM/FM/P} = 0$) vernachlässigt wurde.

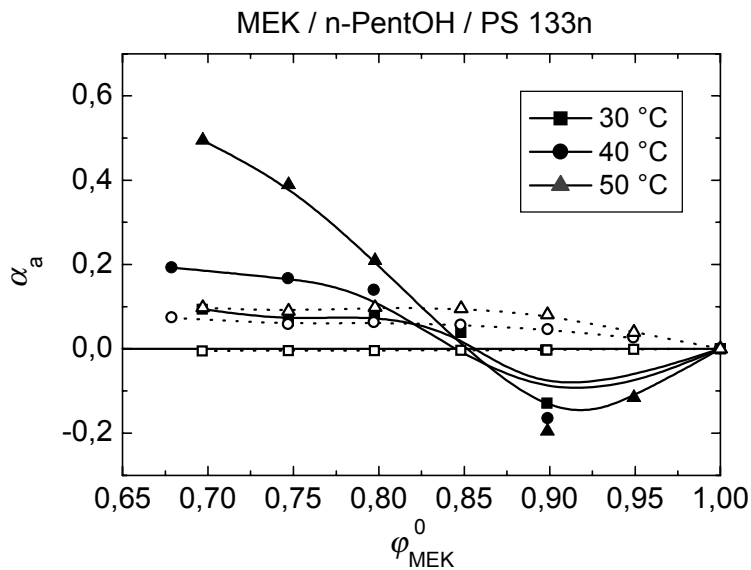


Abb. 4.75. Wie Abbildung 4.74, aber für das System MEK/n-PentOH/PS 133n.

Die theoretischen präferentiellen Adsorptionskoeffizienten wurden auf Grundlage der binären Wechselwirkungsparameter berechnet, während der ternäre unberücksichtigt blieb. Für beide hier vorgestellte Systeme sind die Werte positiv, d.h. das Hauptlösungsmittel ist MEK. Dagegen zeigen die experimentellen Befunde für kleine FM-Konzentrationen z.T. ein entgegengesetztes Verhalten. Für 30 °C ist bei MEK/MeOH/PS 133n ein positives Verhalten vorzufinden, während bei höheren Temperaturen negative Werte festzustellen sind. In diesem Konzentrationsbereich ist also MeOH bevorzugt an der Polymerkette adsorbiert. Dieses Verhalten ist durchaus nicht ungewöhnlich und auch schon publiziert worden^{84,86}. Auch das zweite System weist diesen Kurvenverlauf auf. Die bei fast reinem LM zunächst negativen Werte für den Adsorptionskoeffizienten haben einen Vorzeichenwechsel bei $\varphi_{\text{MEK}}^0 \approx 0,85$. Hong et. al.⁹³ stellt dieses Verhalten anschaulich im sog. Mikrophasen-Gleichgewichts-Modell dar.

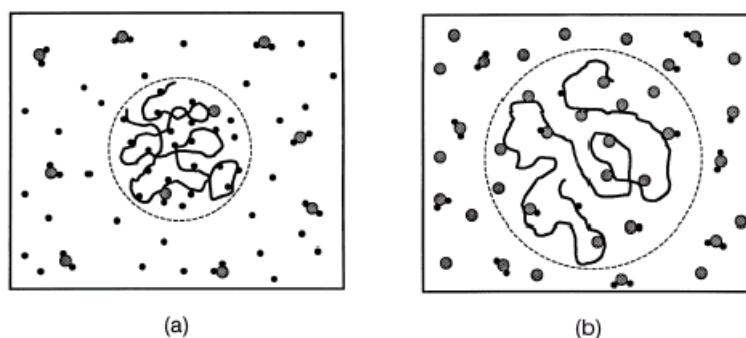


Abb. 4.76. Mikrophasen-Gleichgewichts-Modell nach Hong et. al. (a) stellt das Verhalten für $\varphi_{\text{MEK}}^0 > 0,85$, (b) für $\varphi_{\text{MEK}}^0 < 0,85$ dar. Die gestrichelte Kurve unterteilt die verdünnte Lösung in eine Phase mit gequollenem Polymer und eine Bulkphase, die hauptsächlich das Lösungsmittel bzw. das Gemisch enthält.

In einem System wie mit den hier vorgestellten Mischlösungsmitteln bestehend aus polaren und Wasserstoffbrücken-bildenden Komponenten, sind die beschriebenen Phänomene schon öfter beobachtet worden. Erklärt wird dies durch das Zerstören von Assoziationen eines Lösungsmittels durch die Gegenwart eines weiteren. Diese „freien“ Lösungsmittelmoleküle zeigen eine deutlich höhere Affinität zum Polymer.

Die berechneten präferentiellen Adsorptionskoeffizienten (unter Annahme von $g_{LM/FM/P} = 0$) weisen deutliche Unterschiede zu denen aus Lichtstreuungsmessungen bestimmten Werte auf. Dies kann als Hinweis für die Notwendigkeit von ternären Wechselwirkungsparameter aufgefasst werden. In den Abbildungen 4.77 und 4.78 sind die nach Gleichung 4.19 bestimmten Konzentrationsabhängigkeiten von $g_{LM/FM/P}$ in dem jeweiligen homogenen Gebiet bei verschwindendem Polymergehalt aufgetragen.

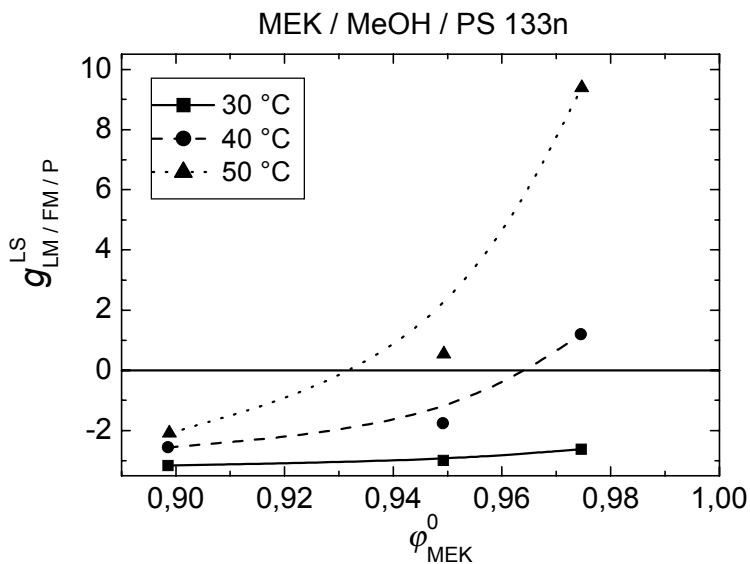


Abb. 4.77. Ternärer Wechselwirkungsparameter für das System MEK/MeOH/PS 133n aus Lichtstreuungsmessungen bei unterschiedlichen Zusammensetzungen des binären LM/FM-Gemisches.

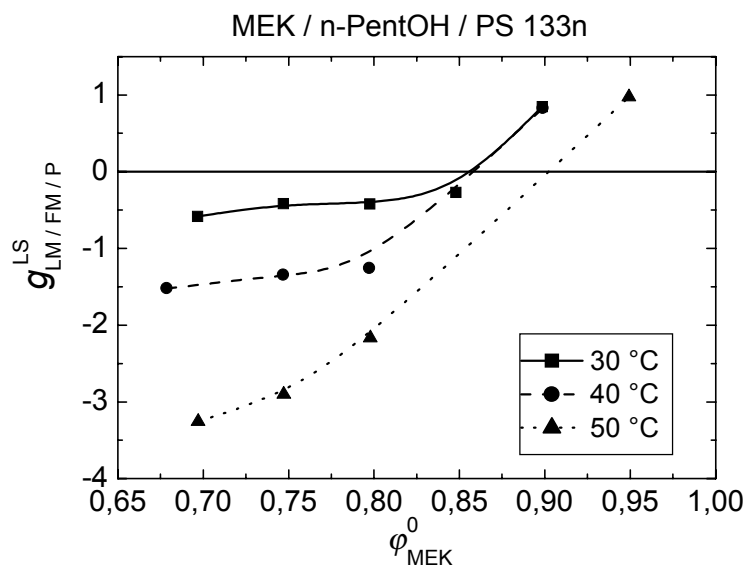


Abb. 4.78. Ternärer Wechselwirkungsparameter für das System MEK/n-PentOH/PS 133n aus Lichtstreuemessungen bei unterschiedlichen Zusammensetzungen des binären LM/FM-Gemisches.

Bei beiden ternären Mischungen als auch bei dem hier nicht näher ausgeführten MEK/n-PropOH/PS 133n (eine Ausnahme ist MEK/MeOH/PS 133n, 30 °C) findet man deutlich positive ternäre Wechselwirkungsparameter $g_{\text{LM/FM/P}}$ für die LM-reiche Mischung und für höhere Konzentrationen an FM sinkt der Parameter auf negative Werte. Bei annähernd reinem LM ist die Wechselwirkung dreier unterschiedlicher Moleküle aus statistischen Gründen unwahrscheinlich, während sie für größere FM-Konzentrationen immer wahrscheinlicher wird. Aus thermodynamischer Sicht ist es für LM/FM-Zusammensetzungen nahe der Mischungslücke notwendig, das FM mit in die Wechselwirkungssphäre einzubauen, da sonst durch die repulsive Wechselwirkung zwischen FM und dem Polymer die Entropie stark absinken würde und das System quasi vorzeitig entmischen müsste.

Aus den Ergebnissen der Lichtstreuemessungen konnte festgestellt werden, dass der ternäre Wechselwirkungsparameter eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit aufweist. Zur Ergänzung dieser Messungen bieten sich Dampfdruckmessungen an ternären Mischungen für eine weitere Auswertung an. Die Unterschiede zwischen den Simulationen der Partialdrücke und den experimentellen Daten werden auf den Einfluss von ternären Wechselwirkungen zurückgeführt, wie sie auch kürzlich für das System DMF/Aceton/Polysulfon gefunden wurden⁹⁴. Hierzu kommt die Methode der Minimierung der Helmholtz-Energie nach Horst²⁶ zum Einsatz. Die Ergebnisse aus den Bestimmungen der drei binären Wechselwirkungsparameter werden dabei ebenso zugrunde gelegt, wie sämtliche reduzierte Dampfdrücke (binär und ternär).

Zunächst stellt sich die Frage, welcher mathematische Ausdruck die Konzentrationsabhängigkeit des ternären Wechselwirkungsparameters g_{123} beschreiben kann. Aus früheren

Arbeiten ist der Ansatz von Figueruelo³⁸ bekannt, der auf Basis der drei binären Wechselwirkungsparameter abgeleitet wurde. Diese Gleichung ist jedoch nur für verdünnte Lösungen gültig. Eine Modifikation von Barth⁹⁵ für den gesamten Konzentrationsbereich führte ebenfalls zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis. Daher wird zur Beschreibung die folgende empirische Gleichung vorgestellt, bei der jeweils lineare Anteile der Konzentrationsmaße kombiniert sind (als vereinfachende Schreibweise ist g_{123} bzw. $g_{LM/FM/P}$ identisch mit g_T):

$$g_T = g_{T1}\varphi_1 + g_{T2}\varphi_2 + g_{T3}\varphi_3 \quad (4.20)$$

Für einen ersten Test dieses Ansatzes erfolgte die jeweilige Anpassung an die reduzierten Dampfdrücke einer Konzentrationsreihe in der ternären Mischung LM/FM/P. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Abbildung 4.79 (linkes Diagramm) dargestellt. Die modellierten Dampfdruckkurven stimmen weitestgehend mit dem Experiment überein. In einem zweiten Schritt sind alle binären und ternären Dampfdruckdaten zur Modellierung herangezogen worden. Die resultierenden Anpassungskurven sind ebenfalls in Abbildung 4.79 (rechtes Diagramm) aufgeführt.

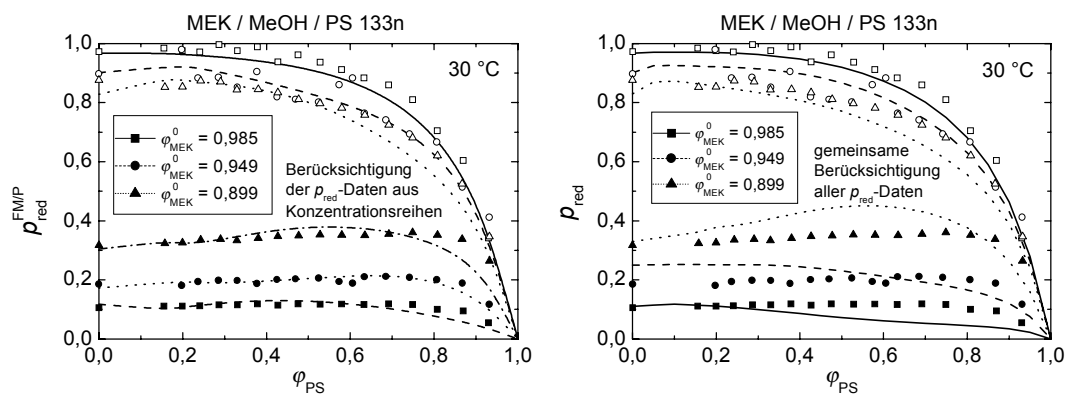


Abb. 4.79. Anpassung der reduzierten Dampfdrücke am Beispiel des Systems MEK/MeOH/PS 133n. Die Gibbs'sche Mischungsenergie wurde nach Gleichung 4.20 berechnet und um den ternären Wechselwirkungsparameter g_{123} erweitert. Diagramm links: Die Anpassung erfolgte für jede Zusammensetzung an Mischlösungsmittel separat. Diagramm rechts: Gemeinsame Anpassung aller Dampfdruckdaten aller binären und ternären Mischungen.

Der Kurvenverlauf kann zumindest qualitativ zufriedenstellend wiedergegeben werden. Man stellt aber größere Abweichungen zu den Messungen fest. Trotzdem ist eine Verbesserung gegenüber den Simulationen (Wechselwirkungsparameter aus Phasendiagrammmodellierung) festzuhalten. Die Parameter aus den jeweiligen Anpassungen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Tab. 4.19. Anpassbare Parameter nach Gleichung 4.20 für das System MEK/MeOH/PS 133n bei 30 °C.

g_{T1}	g_{T2}	g_{T3}
Anpassungen an die Dampfdruckdaten für eine gegebene Zusammensetzung des MLM		
	$\varphi_{\text{MEK}}^0 = 0,899$	
-15,0728	16,5293	-8,0676
	$\varphi_{\text{MEK}}^0 = 0,949$	
-14,03181	10,40392	0,5292
	$\varphi_{\text{MEK}}^0 = 0,985$	
-33,5616	34,8863	-3,0912
Anpassungen an die Dampfdruckdaten aus allen binären und ternären Mischungen		
-14,66508	14,79375	-5,8501

Wie schon aus den statischen Lichtstremessungen bekannt, zeigen die ternären Wechselwirkungsparameter eine starke Konzentrationsabhängigkeit. Auch die aus der Modellierung der Aktivitäten ermittelten Werte bestätigen dies.

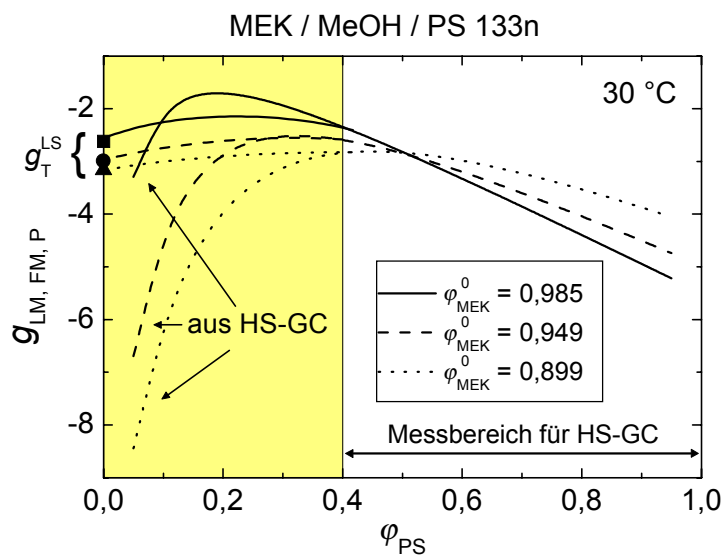


Abb. 4.80. Konzentrationsabhängigkeit des ternären Wechselwirkungsparameters $g_{\text{LM}/\text{FM}/\text{P}}$ für das System MEK/MeOH/PS 133n aus der gemeinsamen Anpassung der Dampfdruckdaten. Zum Vergleich sind die Ergebnisse aus den Lichtstremessungen eingezeichnet.

Ein Vergleich von g_T aus der Anpassung der Aktivitäten und aus den Lichtstremessungen von ternären Lösungen bei verschwindendem Polymergehalt zeigt einen ähnlichen Wertebereich. Es liegen deutlich negative Werte vor, die eine gute Wechselwirkung zwischen allen drei Komponenten widerspiegeln. Besonders ist hier zu erwähnen, dass bei zunehmenden FM-Gehalt g_T für Polymerkonzentrationen kleiner 50 Vol.-% abnimmt. Diese Tendenz ist

auch in Übereinstimmung mit den Lichtstreuergebnissen. Die durch Dampfdruckmessungen erhaltenen Werte für g_T durchlaufen bei $\varphi_{PS} \approx 0,2-0,4$ ein Maximum und sinken mit abnehmenden Polymergehalt stark ab (vermutlich eine Unstetigkeit). Für diesen Konzentrationsbereich ist jedoch zu beachten, dass eine Modellierung nur ungenau erfolgen kann, da hier die Dampfdruckveränderung nur sehr gering im Vergleich zu binären Subsystem LM/FM ist. Daher sind die Ergebnisse aus den Lichtstremessungen für den niedrigkonzentrierten Bereich für die weitere Betrachtung zu bevorzugen.

Aus den Simulationen der reduzierten Dampfdrücke für die beiden flüchtigen Komponenten, die mit den Wechselwirkungsparametern aus der Phasendiagrammmodellierung erhalten wurden, konnte man erkennen, dass zwar die LM-Aktivitäten gut nachvollzogen werden können, aber für das FM die Unterschiede mit zunehmenden FM-Anteil immer größer wurden. Anschaulich ausgedrückt heißt dies, dass die Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten untereinander ein Herausdrängen des FM aus der homogenen Lösung verursachen. Wie die experimentellen Befunde zeigen, tritt dieses Verhalten nicht mit der berechneten Stärke ein. Da die binären Wechselwirkungsparameter $g_{LM/P}$ und $g_{LM/FM}$ aus unabhängigen Messungen bestimmt wurden und der angepasste dritte Parameter $g_{FM/P}$ durch Berechnung der entsprechenden Konode zumindest qualitativ ebenfalls bestätigt wurde, ist der Unterschied im Dampfdruckverhalten auf einen starken Einfluss des ternären Wechselwirkungsparameter zurückzuführen. Für die Modellierung der reduzierten Dampfdrücke der Systeme MEK/MeOH/PS 133n, MEK/n-PropOH/PS 133n sowie TL/EtOH/PDMS 50n sind sie deshalb unerlässlich.

4.6 Korrelation zwischen Wechselwirkungsparametern und Messgrößen

Die thermodynamischen Eigenschaften der untersuchten Systeme wurden mit unterschiedlichen experimentellen Methoden bestimmt. In diesem Abschnitt soll die Frage geklärt werden, wie sich Wechselwirkungsparameter und experimentelle Größen gegenseitig beeinflussen. Eine derartige Beurteilung erfolgt anhand eines Modellsystems bestehend aus LM und einem monodispersen Polymer.

Tab. 4.20. Modellparameter für ein binäres System LM/P.

Parameter	Wert
N_2	2000
$\chi = g$	$a + b / T$
$a; b$ (Ausgangswerte)	-0,25; 250 K
$a; b$ (5 % geringeres χ)	-0,27487; 250 K

Für das Modellsystem wird von einem konzentrationsunabhängigen χ ausgegangen. Damit sind differentieller und integraler Wechselwirkungsparameter identisch und die sonst nötige

Umrechnung für die Berechnung von differentiellen (z.B. Aktivität) bzw. integralen Größen (Phasendiagramm) entfällt. In Abbildung 4.81 ist der Wechselwirkungsparameter χ gegen die Temperatur T aufgetragen. Die gestrichelte Kurve gibt den Verlauf unter Annahme einer Abweichung von 5 % wieder.

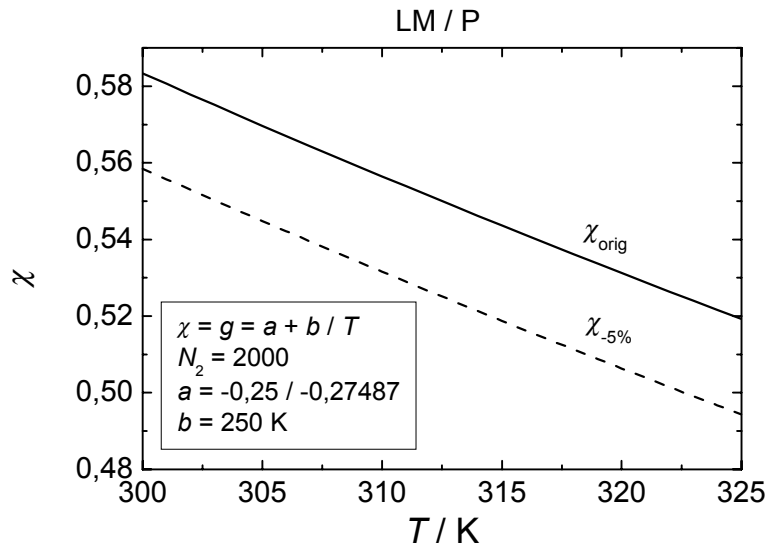


Abb. 4.81. Verlauf des Wechselwirkungsparameters als Funktion der Temperatur. Die gestrichelte Kurve gibt eine 5 %ige Abweichung wieder.

Die theoretischen reduzierten Dampfdrücke können mit Gleichung 2.43 modelliert werden. Die durchgezogene Linie zeigt den Ausgangsverlauf, die gestrichelte den des modifizierten.

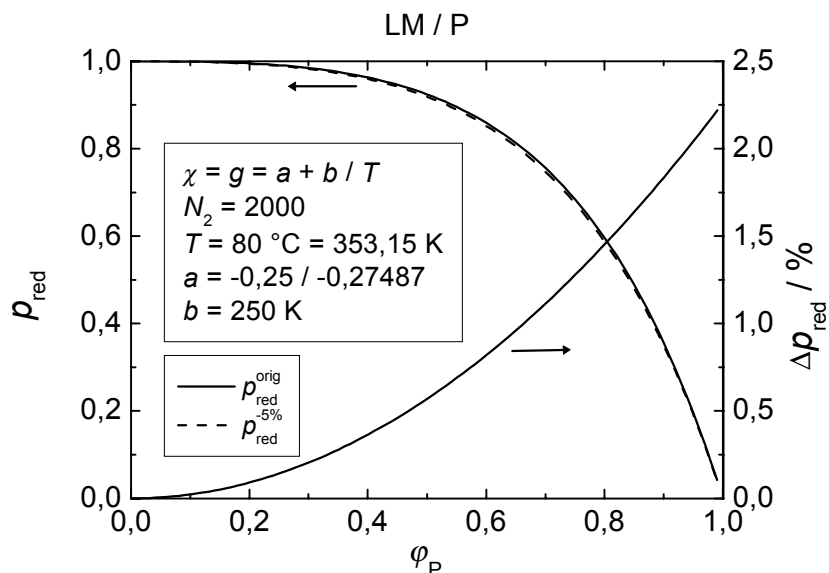


Abb. 4.82. Verlauf der reduzierten Dampfdrücke sowie des prozentualen Unterschieds zwischen Ausgangs- und modifizierten Werten.

Im Dampfdruckverhalten sind kaum Unterschiede festzustellen. Betrachtet man den prozentualen Unterschied, so ist mit steigender Polymerkonzentration ein kontinuierlicher

Anstieg (bis max. 2,2 %) festzustellen. Dagegen ergibt sich für die experimentelle Bestimmung des Wechselwirkungsparameters mittels Dampfdruckmessungen ein unterschiedliches Bild. Kleine Änderungen im Dampfdruck können den resultierenden χ -Verlauf drastisch beeinflussen. Dies gilt vor allem im hochkonzentrierten Bereich, da hier der Messeffekt am stärksten ist, während für den verdünnten Bereich die Dampfdruckerniedrigung vergleichsweise gering ist. Daraus folgt, dass die exakte Bestimmung der Aktivitäten, vor allem für den Konzentrationsbereich von $0,6 \leq \varphi_2 \leq 1$, für Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften unerlässlich ist.

Mit Hilfe der Modellparameter kann das Phasenverhalten (Spinodale, Binodale) unter der Annahme eines monodispersen Polymers nach der Methode von Horst⁶ berechnet werden (vgl. Abschnitt 2.1.4). In der folgenden Abbildung ist das Phasendiagramm für die Ausgangswerte von χ sowie unter der Annahme eines um 5 % verringerten Verlaufs dargestellt.

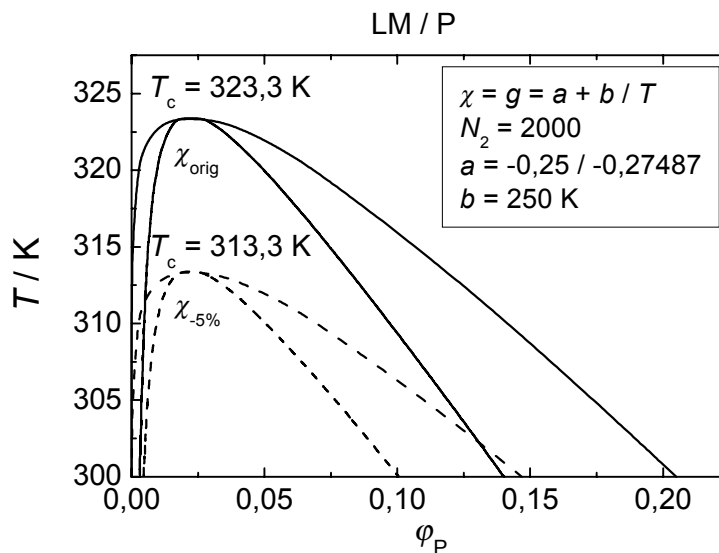


Abb. 4.83. Modellierung des binären Phasendiagramms mit Spinodalen und Binodalen.

Die sehr geringe Veränderung im Wechselwirkungsparameter führt schon zu einer um 10 K verminderten kritischen Temperatur. D.h., das Phasenverhalten reagiert sehr empfindlich auf kleinste Unterschiede in χ . Aufgrund der getroffenen Annahmen für dieses Modell (monodisperses Polymer, konstante Dichten der Komponenten, keine Konzentrationsabhängigkeit für χ) ist die Kurvenform identisch und die kritische Polymerkonzentration für beide Fälle gleich und nur im Temperaturverhalten verschoben.

Dieser große Einfluss des Wechselwirkungsparameters auf das Phasenverhalten lässt umgekehrt eine sehr exakte Bestimmung von χ ausgehend vom Phasendiagramm zu.

In Tabelle 4.21 sind die Ergebnisse nochmals zusammengestellt:

Tab. 4.21. Abhängigkeiten von thermodynamischen und experimentellen Größen (\oplus : geeignet; \ominus : nicht geeignet).

gesucht	gegeben	Bewertung	Bemerkung
Phasendiagramm	χ , bzw. g	$\oplus \oplus$	für $\varphi_2 \leq 0,6$; Phasenverhalten reagiert stark auf $\Delta\chi$
p_{red}	χ , bzw. g	\ominus	kaum Änderungen von p_{red}
χ , bzw. g	Phasendiagramm	$\oplus \oplus$	exakte Bestimmung von χ
χ , bzw. g	p_{red}	$\oplus \ominus$	für $0,4 \leq \varphi_2 \leq 1$; geringe Schwankungen führen zu großen Veränderungen in χ

Bei der Bestimmung von Wechselwirkungsparametern ergänzen sich Dampfdruckmessungen und Anpassungen an das Phasendiagramm. Für homogene Systeme bietet die Ermittlung der Aktivitäten durch HS-GC-Messungen eine gute Möglichkeit, den Wechselwirkungsparameter über einen größeren Konzentrationsbereich zu ermitteln. Dabei ist auf eine ausreichend große Dampfdruckerniedrigung (meist ab $\varphi_p \geq 0,4$) zu achten. Für den stark verdünnten Bereich können Lichtstreu- oder Osmose-Messungen herangezogen werden.

Liegen Mischungslücken vor, ist eine Dampfdruckmessung im inhomogenen Bereich nicht zielführend. Hier ist nur die Bestimmung der Aktivitäten für homogene Mischungen (polymerreich) möglich. Allerdings erhält man durch eine Modellierung des Phasendiagramms den Wechselwirkungsparameter mit einer höheren Genauigkeit. Dies gilt vor allem für Systeme, bei denen das Minimum (LCST) oder das Maximum (UCST) der Trübungskurve bekannt ist. Bei einem tieferen Eindringen in die Mischungslücke ist die Bestimmung des exakten Wechselwirkungsparameters erschwert.

Beispielhaft soll dies an einem in dieser Arbeit vermessenen System verdeutlicht werden. Nach Vetere⁹⁶ können Dampf-Flüssig-Gleichgewichte mit einer modifizierten Flory-Huggins-Gleichung vorhergesagt werden. Der Ansatz basiert auf der Berechnung der Energie-Parameter τ_{12} und τ_{21} nach der NRTL-Theorie (vgl. Abschnitt 2.2.5) über Löslichkeitsparameter. Die dazu nötigen Gleichungen sind nachfolgend zusammengestellt:

Berechnung der temperaturabhängigen Löslichkeitsparameter der Lösungsmittel:

$$\delta = \left(\frac{\Delta H_v - R \cdot T}{V^m} \right)^{1/2} \quad (4.21)$$

ΔH_v : Verdampfungsenthalpie der reinen Komponente

R : universelle Gaskonstante

T : absolute Temperatur

V^m : molares Volumen

Die Berechnung des entsprechenden Wertes für das Polymer erfolgt über:

$$\delta_j = \delta_i + \Delta \quad \Delta = -0,898 + 0,0042 \cdot T_b \quad (4.22)$$

- δ_j : Löslichkeitsparameter des Polymeren
 δ_i : Löslichkeitsparameter des Monomeren
 Δ : Korrekturparameter
 T_b : Siedetemperatur des Monomeren

Für die Energieparameter gelten folgende Beziehungen:

$$R \cdot T \cdot \tau_{12} = 100,0 \text{ cal mol}^{-1} \quad R \cdot T \cdot \tau_{21} = A + B \left| (\delta_i - \delta_j) \right| \quad (4.23)$$

Die Größen A und B sind Konstanten und sind von der Art des Polymeren und des Lösungsmittels abhängig.

Tab. 4.22. Konstanten zur Berechnung der binären Wechselwirkungsenergien.

Systemeigenschaft	A	B
	$\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{cal}^{0,5} \text{ cm}^{1,5}}{\text{mol}}$
unpolares P/unpolares LM	27,8	361,1
unpolares P/polares LM	62,1	387,9
polares P/unpolares LM	0,00	95,2
polares P/polares LM	2,5	245,8

In Tabelle 4.23 sind die restlichen zur Diskussion benötigten Größen aufgeführt.

Tab. 4.23. Hilfsgrößen zur Berechnung der NRTL Wechselwirkungsparameter.

Größe	Einheit	Komponente	Wert	Referenz
ΔH_v	$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	MEK	8,3404	97
δ_i	$\left(\frac{\text{cal}}{\text{cm}} \right)^{1/2}$	Styrol	9,3	98
T_b	K	Styrol	145	99
$\alpha_{12} = \alpha_{21}$			0,3	96

Mit Hilfe der Gleichungen 2.80 - 2.83 kann nun der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter bzw. die Aktivität des Lösungsmittels berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.84 zusammengestellt.

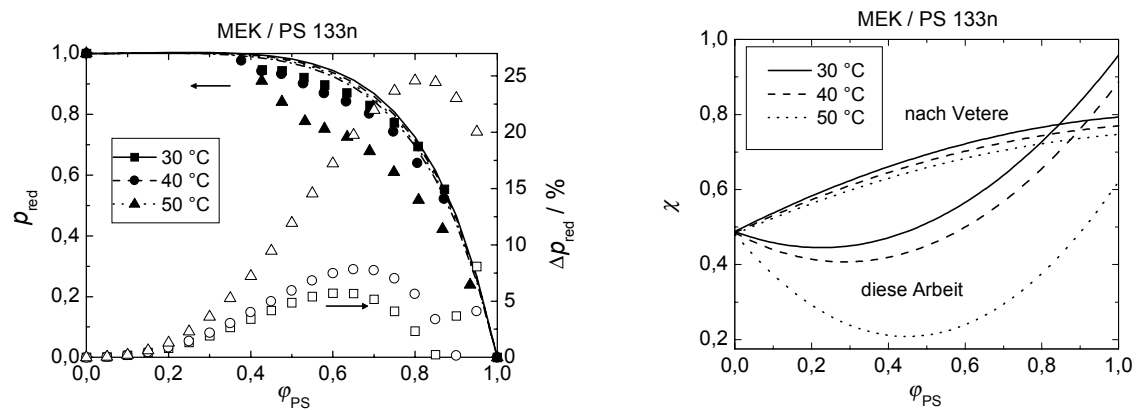


Abb. 4.84. Vergleich der berechneten Aktivitäten nach Vetere (durchgezogene Kurven) mit den experimentellen Daten (volle Symbole) am Beispiel des Systems MEK/PS 133n. Die offenen Symbole geben den prozentualen Fehler wieder. Das rechte Diagramm zeigt die resultierenden Wechselwirkungsparameter.

Während für die niedrig- und hochkonzentrierten Bereiche eine gute Übereinstimmung der Vorhersage mit dem Experiment festzustellen ist, findet man im Konzentrationsbereich $0,6 \leq \varphi_2 \leq 0,8$ erhebliche Abweichungen. Diese führen zu sehr großen Unterschieden bei der Berechnung von χ . Auch der Autor gibt für die von ihm untersuchten Mischungen prozentuale Fehler für die Aktivitäten im Mittel von ca. 5 % an. Wie oben schon näher ausgeführt, reagiert der Wechselwirkungsparameter sehr empfindlich auf kleinste Veränderungen in der Lösungsmittelaktivität. Damit können derartige Abschätzungen nicht für Voraussagen im thermodynamischen Verhalten (z.B. Phasenverhalten) verwendet werden.

4.7 Modellierung von Phasendiagrammen ternärer Mischungen aufgrund binärer und ternärer Wechselwirkungsparameter

Die Modellierung eines ternären Systems mit Hilfe der Ergebnisse aus der Bestimmung binärer und ternärer Wechselwirkungsparameter wird hier am Beispiel MEK/MeOH/PS 133n dargestellt. In der folgenden Tabelle sind zunächst die in dieser Arbeit angewandten Messmethoden zur Bestimmung der jeweiligen Parameter zusammengestellt (kursive Angaben zeigen die für das Beispielsystem angewandten Methoden):

Tab. 4.24. In dieser Arbeit benutzte Bestimmungsmethoden von Wechselwirkungsparametern. Die für die Beispielmmodellierung angewandten Methoden sind kursiv geschrieben.

Mischung	Bestimmungsmethode	Konzentrationsbereich
LM/P	<i>statische Lichtstreuung</i>	$\varphi_p \rightarrow 0$
	<i>Osmose (Lit.)</i>	$0 < \varphi_p < 0,3$
	<i>HS-GC</i>	$0,4 < \varphi_p < 0,95$
	<i>IGC (Lit.)</i>	$\varphi_p \rightarrow 1$
LM/FM	<i>HS-GC</i>	$0 < \varphi_{LM} < 1$
FM/P	Quellungspunkt	
	<i>Modellierung des Phasendiagramms (Gibbs'sche Mischungsenergie)</i>	$0 < \varphi_p < 1$
LM/FM/P	<i>statische Lichtstreuung</i>	$\varphi_p \rightarrow 0$
	<i>Modellierung der reduzierten Dampfdrücke (Helmholtz-Energie)</i>	$0 < \varphi_{LM/FM/P} < 1$

Für die binären Wechselwirkungsparameter wurden die Konzentrationsabhängigkeiten aus der Modellierung des Phasendiagramms (Abschnitt 4.3) eingesetzt und um den ternären Wechselwirkungsparameter aus der Modellierung der reduzierten Dampfdrücke ergänzt. Das so berechnete Phasendiagramm ist in Abbildung 4.85 dargestellt.

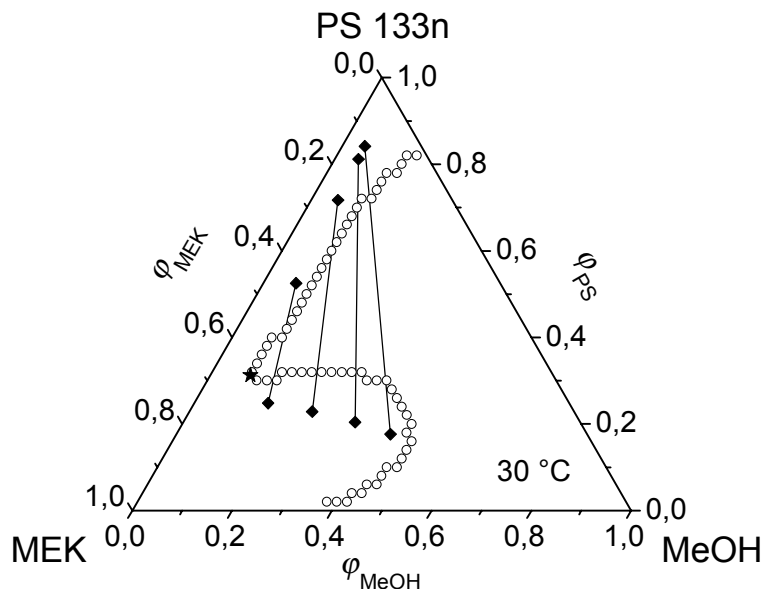


Abb. 4.85. Modelliertes Phasendiagramm des Systems MEK/MeOH/PS 133n bei 30 °C. Die binären Wechselwirkungsparameter stammen aus der Phasendiagrammberechnung und der ternäre aus der Anpassung an die Dampfdruckmessungen.

Die Modellrechnung resultiert in einem sehr interessanten Phasenverhalten mit einem hakenförmigen Spinodalbereich. Einige der berechneten Konoden sind exemplarisch eingezeichnet. Ein Vergleich zwischen dem experimentell bestimmten Phasendiagramm (sowie der ersten Modellierung) und dem hier vorgestellten, zeigt zwar eine vergleichbare Ausdehnung des Spinodalgebietes und des Binodalgebietes für kleine MEK- bzw. hohe PS-Konzentrationen, jedoch ergibt sich ein Mischbarkeitsbereich für geringe Polymerkonzentrationen und höheren MEK-Anteilen. Dieses Verhalten wird durch den negativen ternären Wechselwirkungsparameter g_T (vgl. Abbildung 4.80) verursacht, was zu einer deutlichen Absenkung der Gibbs'schen Mischungsenergie führt, die wiederum eine Ausdehnung des homogenen Gebietes hervorruft. Es muss aber berücksichtigt werden, dass bei der Modellierung des Phasendiagramms mit den drei binären Wechselwirkungsparametern die Konzentrationsabhängigkeit für $g_{FM/P}$ durch Anpassung an das experimentell bestimmte Phasendiagramm erhalten wurde. Damit enthält dieser Parametersatz vermutlich schon Anteile des ternären. Die anschließende Anpassung der Aktivitäten zur Bestimmung von g_T führt demzufolge zu einer unkorrekten Wiedergabe des Phasendiagramms. Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass die Modellierung der Aktivitäten zur Bestimmung von $g_{FM/P}$ bei Vorgabe von $g_{LM/P}$ und $g_{LM/FM}$ ebenfalls nicht zielführend war, da hier fälschlicherweise eine Mischbarkeit zwischen FM und Polymer vorausgesagt wird.

4.8 Diskussion der Modelle zur Berechnung von Phasendiagrammen und Aktivitäten

Für die Modellierungen der Phasendiagramme und der Aktivitäten wurde das Flory-Huggins Gittermodell verwendet. Aufgrund des vergleichsweise einfachen Ansatzes können zum einen die Wechselwirkungen zwischen zwei Segmenten, z.B. LM/P oder LM/FM, sehr einfach bestimmt werden und zum anderen sind Berechnungen des Phasenverhaltens (Phasendiagramm: Minimierung der Gibbs'schen Mischungsenergie, reduzierte Dampfdrücke: Minimierung der Helmholtz-Energie) ebenfalls mit einfachen Rechenprogrammen zugänglich. Allerdings basiert diese Theorie auf einer Reihe von inkorrekten Annahmen^{3,100}: die Segmente sind gleichmäßig auf das Gitter verteilt, die Mischungsenthalpie ist unter Verwendung von Volumenbrüchen statt Oberflächenbrüchen abgeleitet worden. Der erste Punkt führt teilweise zu deutlichen Abweichungen bei verdünnten Lösungen. Weiterführende Theorien und Ansätze vermeiden diese Schwächen des Modells, setzen aber oft sehr komplizierte Gleichungen voraus oder aber weisen schlechtere Übereinstimmungen zwischen Theorie und Experiment auf. Aus den letzteren Gründen sind auch heute noch Berechnungen nach der Flory-Huggins Theorie zielführend, da mit einem moderaten Arbeitsaufwand gute Ergebnisse zur Beschreibung des Phasenverhaltens erreicht werden. Daneben ist die Erweiterung auf Mehrkomponentensystemen einfach abzuleiten.

Die Bestimmung der Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter der binären Subsysteme LM/P und LM/FM erfolgte hauptsächlich durch Dampfdruckmessungen nach der HS-GC-Methode, womit ein großer Konzentrationsbereich abzudecken war. Für die polymerhaltigen Mischungen ergänzten die statische Lichtstreuung für stark verdünnte sowie die IGC für hochkonzentrierte Lösungen die thermodynamischen Informationen. Auf Basis dieser Resultate und der Kenntnis der experimentell bestimmten Phasendiagramme konnte die Modellierung der Phasendiagramme durchgeführt werden, wodurch der bislang noch unbekannte Wechselwirkungsparameter für die FM/P-Mischung als anpassbarer Parameter zugänglich wurde. Der Verlauf der Trübungskurve, die Lage des kritischen Punktes und der Konoden sowie der Quellpunkt konnten mit einer guten Übereinstimmung reproduziert werden. Aufgrund des angewandten Rechenmodells blieb der Einfluss der Polymolekularität unberücksichtigt. Dieser Einfluss ist aber für große Mischungslücken auch in der Literatur⁷⁷ als gering einzustufen.

Um ein möglichst umfassendes Bild der Thermodynamik von ternären Polymerlösungen zu erhalten, boten sich HS-GC Messungen von homogenen Dreikomponenten-Mischungen an. Ergänzend dienen statische Lichtstreuungsmessungen für stark verdünnte Lösungen. Für alle ternären Mischungen erfolgten Dampfdruckmessungen bei drei bzw. vier verschiedenen Temperaturen, deren Ergebnisse mit Simulationen auf Grundlage der binären Wechselwirkungsparameter aus der Phasendiagrammmodellierung verglichen wurden. Dabei zeigten sich z.T. große Abweichungen im FM-Dampfdruck zwischen dem Experiment und den theoretischen Werten für den Bereich mäßiger Polymerkonzentrationen. In allen Fällen lagen die Modellierungswerte höher, wobei die Differenzen mit kleiner werdender Mischungslücke deutlich geringer und bei dem System MEK/n-PentOH/PS 133n vernachlässigbar wurden. Da die Konzentrationsabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters der binären Subsysteme FM/P nicht durch unabhängige Messungen ermittelt werden konnte, ist zu vermuten, dass die Unterschiede auf die unzureichende Bestimmung dieses Parameters $g_{FM/P}$ zurückzuführen sind. Eine Überprüfung, ob diese Parameter realistisch sind, erfolgte durch die Berechnung der entsprechenden Konoden der binären Mischung und zeigte qualitativ die richtige Ausdehnung des Binodalgebietes. Da dies nur für wenige Temperaturen durchgeführt werden konnte, ist eine Beurteilung über die Richtigkeit nicht möglich. Es stellt sich die Frage, ob das durch Anpassung erhaltene $g_{FM/P}$ nicht auch höhere Wechselwirkungen enthält. Einen ersten Hinweis auf die Notwendigkeit von höheren Wechselwirkungsparametern zeigen Lichtstreuungsmessungen, wobei zumindest für die stark verdünnte Lösungen eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit festzustellen ist. Die bisherigen Erkenntnisse zu dieser Größe lassen darauf schließen, dass der Ansatz von Figueruelo³⁸ für die Beschreibung von Mischungen mit großer Mischungslücke nicht geeignet ist⁹⁵. Durch die Einführung einer Konzentrationsabhängigkeit (drei Parameter) gelang es, die experimentell bestimmten Dampfdruckdaten über den gesamten Konzentrationsbereich mit befriedigender Übereinstimmung zu berechnen. Dabei wurden die zuvor bereits ermittelten Größen in

die Anpassung miteinbezogen. Diese als Korrektur gedachte Größe wurde nun ebenfalls für die Modellierung des Phasendiagramms verwendet. Das so berechnete Phasendiagramm zeigte allerdings für den polymerarmen Bereich eine deutliche Vergrößerung des homogenen Gebietes. Ein weiteres Vorgehen nach dieser Bestimmungsmethode erscheint zum momentanen Stand nicht zielführend. Vielmehr muss die Ermittlung der Wechselwirkungsparameter der binären Subsysteme im Vordergrund stehen. Dabei besteht jedoch die Schwierigkeit, bei Mischungen mit z.T. sehr großen Mischungslücken eine gute Modellierung der binären Phasendiagramme zu erzielen. In diesem Zusammenhang sei auch auf Cosolvenz-Systeme hingewiesen (z.B. Acteon/Diethylether/PS¹⁰¹), bei denen zwei Teilmischungen eine Mischungslücke aufweisen und somit die Bestimmung deren Wechselwirkungsparametern erschwert ist.

Die in dieser Arbeit vorliegenden Ergebnisse zeigen auf, dass für eine umfassende Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften einer ternären Mischung die Kenntnis über die Konzentrationsabhängigkeiten des Wechselwirkungsparameters aller Zweikomponenten-Mischungen aus voneinander unabhängigen Messungen erforderlich ist. In einem zweiten Schritt sollte dann die Berechnung des Phasendiagramms stehen. Treten Abweichungen zwischen Modellierung und Experiment auf, so ist dies möglicherweise ein Hinweis auf zusätzlich einzuführende Terme für g_T . Ergänzend können Lichtstreu- und Dampfdruckmessungen an ternären Mischungen durchgeführt werden. Damit kann man konzentrationsabhängig g_T quantifizieren und nach einer geeigneten Konzentrationsabhängigkeit dieser Größe suchen. Das Ziel soll schließlich die quantitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie sein.

4.9 Grenzflächenspannung

Systematische Untersuchungen bezüglich des Grenzflächenverhaltens von polymerhaltigen Lösungen erfolgten bisher meist an Lösungen von Polymeren in Einkomponenten-Lösungsmitteln oder an Polymerblends. Weiterhin wird in der Literatur der Einfluss von Additiven auf Polymerblends in Form von Copolymeren (z.B. statistische, Block-Copolymere oder Polymere mit besonderer Architektur) erforscht. Während für Zweikomponenten-Systeme die Grenzflächenspannung durch Skalengesetze gut beschrieben werden kann, sind derzeit für ternäre bzw. multinäre Mischungen nur phänomenologische Beschreibungen (z.B. $\sigma = f(\Delta\rho)$) zu finden. Ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit ist daher die Untersuchung von Dreikomponentensystemen und die Überprüfung der Anwendbarkeit der Skalengesetze. Es sei hier erwähnt, dass die Exponenten im Falle der binären Systeme durch Modelle nach Ising und der mean-field-Theorie vorhergesagt werden können und einen universellen Charakter haben. Der Vorfaktor dagegen ist ein anpassbarer Parameter, der zur Zeit nicht durch theoretische Überlegungen bestimmt werden kann.

Die in den vorhergehenden Kapiteln behandelten Systeme (MEK/n-Alkohole/PS 133n und TL/EtOH/PDMS 50n) wurden hier auf ihr Grenzflächenverhalten untersucht.

Ausgehend von dem kritischen Punkt (bzw. in dessen unmittelbarer Nähe) werden Mischungen im Zweiphasengebiet mit einem Phasenvolumenverhältnis von ungefähr Eins untersucht. Ein Teil der Gelphase wird für die Ermittlung der Grenzflächenspannung mittels spinning-drop Methode verwendet, wobei die Lösung mit Hilfe einer Glasspritze und Kapillare entnommen wird. Der geringe Anteil an Solphase (ca. 100 μL) gelangt bei dieser Vorgehensweise zusammen mit der Gelphase in die Messapparatur (vgl. Abschnitt 3.6). Zusätzlich müssen für beide Phasen Dichtebestimmungen durchgeführt werden. Durch die hohe Viskosität der Gelphase sind die Experimente nur für einen begrenzten Konzentrationsbereich nahe am kritischen Punkt durchführbar (Bildung von Luftbläschen, Verdampfen von LM-Gemisch durch langwierige Handhabung). Damit konnte aber gleichzeitig gewährleistet werden, dass eine Auswertung nach den Skalengesetzen innerhalb deren Gültigkeitsbereiche erfolgte.

4.9.1 Skalengesetze

In der Nähe des kritischen Punktes gelten die sogenannten Skalengesetze. Mit ihnen lassen sich z.B. die Grenzflächenspannung mit der Konodenlänge, dem Molekulargewicht und der Hump-Energie korrelieren. Eine davon abgeleitete Beziehung betrachtet den Zusammenhang zwischen der Hump-Energie und der Konodenlänge. Ungeachtet der Übertragung der für binäre Lösungen geltenden Gesetzmäßigkeiten auf ternäre Mischungen wurde die Nomenklatur beibehalten und die für binäre Systeme gültigen kritischen Exponenten mitaufgeführt.

Korrelation von Grenzflächenspannung und Konodenlänge. Die erste hier vorgestellte Gleichung berücksichtigt die Grenzflächenspannung σ und die Konodenlänge $\Delta\varphi$ (experimentell direkt bestimmbare Größen - im Gegensatz zur Hump-Energie, die aus der Modellierung von Phasendiagrammen gewonnen wurden):

$$\sigma = \sigma_{\Delta\varphi} (\Delta\varphi)^{\mu/\beta} \quad (4.24)$$

Tab. 4.25. Vorhergesagte Werte für den Exponenten nach mean-field und Ising.

Parameter	mean-field	Ising
μ/β	3,00	3,88

Durch Logarithmieren von Gleichung 4.24 erhält man den kritischen Exponenten als Steigung einer Regressionsgeraden und als Achsenabschnitt den Vorfaktor (Abbildungen 4.86 bis 4.89 sowie Tabelle 4.26).

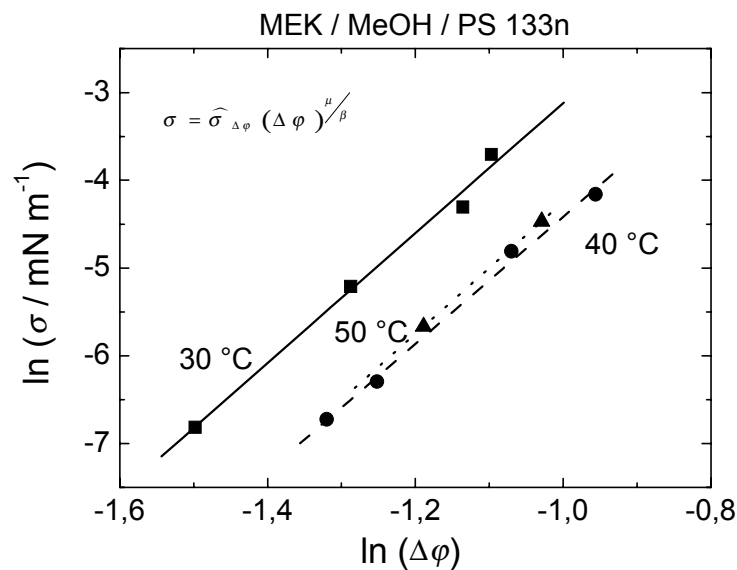


Abb. 4.86. Korrelation von Grenzflächenspannung σ und Konodenzlänge $\Delta\varphi$ für das System MEK/MeOH/PS 133n bei 30 °C, 40 °C und 50 °C.

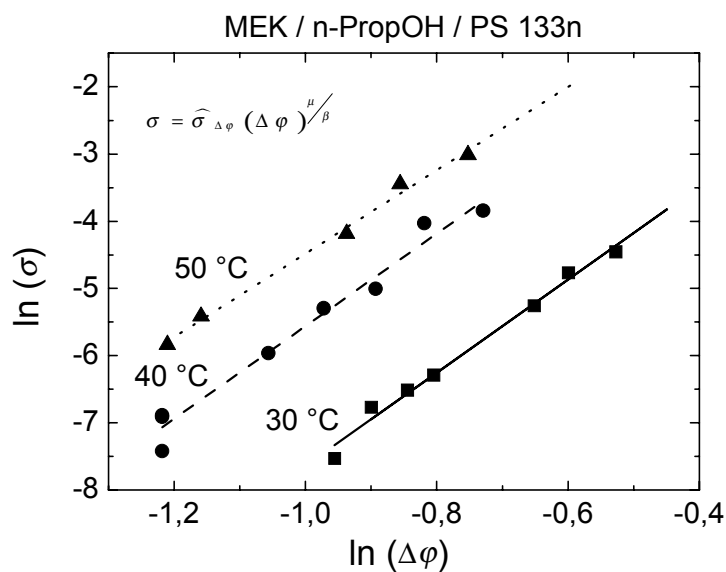


Abb. 4.87. Korrelation von Grenzflächenspannung σ und Konodenzlänge $\Delta\varphi$ für das System MEK/n-PropOH/PS 133n bei 30 °C, 40 °C und 50 °C.

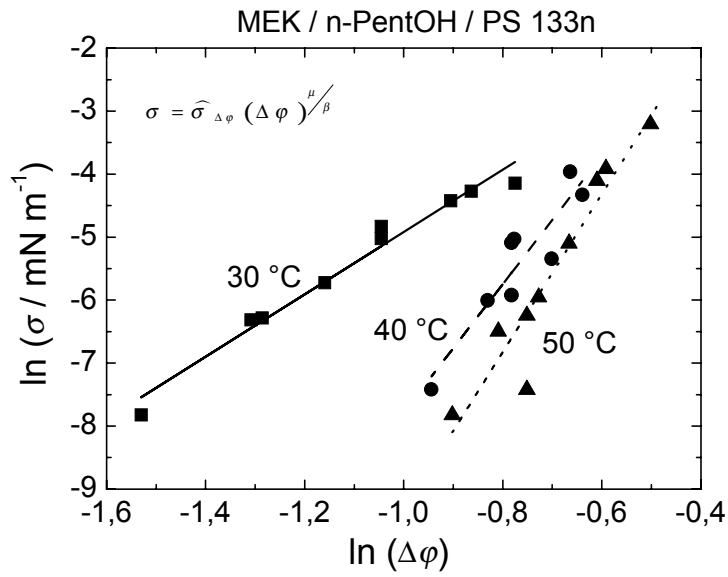


Abb. 4.88. Korrelation von Grenzflächenspannung σ und Konodenlänge $\Delta\varphi$ für das System MEK/n-PentOH/PS 133n 30 °C, 40 °C und 50 °C.

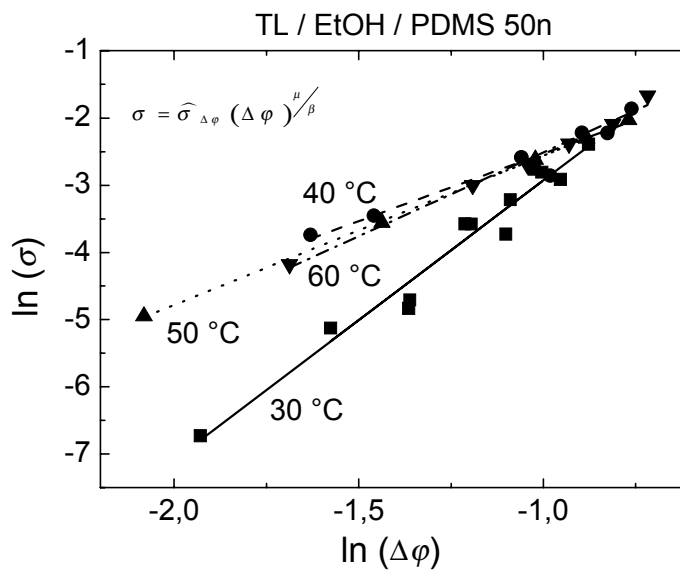


Abb. 4.89. Korrelation von Grenzflächenspannung σ und Konodenlänge $\Delta\varphi$ für das System TL/EtOH/PDMS 50n 30 °C, 40 °C, 50 °C und 60 °C.

Tab. 4.26. Korrelation zwischen Grenzflächenspannung und Konodenlänge ($3,00 \leq \mu/\beta \leq 3,88$ nach Ising und mean-field für binäre Systeme).

Systembezeichnung	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\Delta\varphi}$	μ/β
MEK/MeOH/PS 133n	30	72,579	7,405
	40	17,036	7,250
	50	26,072	7,508
MEK/n-PropOH/PS 133n	30	0,491	6,929
	40	3,752	6,884
	50	5,619	6,210
MEK/n-PentOH/PS 133n	30	1,031	4,951
	40	10,967	10,176
	50	24,723	12,538
TL/EtOH/PDMS 50n	30	3,398	4,153
	40	0,593	2,008
	50	0,711	2,221
	60	0,984	2,495

Die einzelnen Messreihen können gut durch das Skalengesetz (Gleichung 4.24) beschrieben werden. Da keine systematischen Abweichungen von der Geraden auftreten, ist davon auszugehen, dass der Gültigkeitsbereich der Skalengesetze nicht überschritten wurde. Auffällig ist jedoch die Temperaturabhängigkeit der kritischen Exponenten. Es ist kein einheitliches Temperaturverhalten festzustellen; mit Ausnahme des Systems MEK/MeOH/PS 133n ist entweder ein kontinuierlicher Anstieg oder Abfall bei steigender Temperatur festzustellen. Der Vorfaktor zeigt in allen Systemen ein Ansteigen mit größer werdender Temperatur abgesehen von der Mischung MEK/MeOH/PS 133n. Auch die Größe des Exponenten deckt sich nicht mit den theoretischen Erwartungen. Unterschiedlich im Vergleich zum letzten System, liegen sie deutlich über den nach mean-field und Ising für binäre Mischungen vorhergesagten Werten. Für TL/EtOH/PDMS 50n sind leicht ansteigende Werte unterhalb des von Ising und mean-field vorhergesagten Wertebereichs zu finden.

Ein Grund für die stark unterschiedlichen kritischen Exponenten könnte die Übertragung einer für binäre Systeme erstellten theoretischen Gesetzmäßigkeit auf ternäre sein. Vermutlich liegt dies an der Formulierung der Konodenlänge $\Delta\varphi$, da statt zwei jetzt drei „Koordinaten“ (Konzentrationen) zu berücksichtigen sind. Aus diesem Grund wird geprüft, ob die Einführung einer normierten Konodenlänge $\Delta\varphi/\Delta\varphi_0$, bei der $\Delta\varphi_0$ die maximale Länge der Konode in der ternären Mischung bei einer gegebenen Temperatur darstellt, eine bessere Beschreibung ermöglicht. Das Skalengesetz lautet damit:

$$\sigma = \sigma_{\Delta\varphi_0} \left(\frac{\Delta\varphi}{\Delta\varphi_0} \right)^{\mu/\beta} \quad (4.25)$$

Im Fall der polystyrolhaltigen Systeme ist keine deutliche Verbesserung zu erwarten, da die Mischungslücke nahezu den ganzen Konzentrationsbereich FM/P überstreckt. Zusätzlich ist bei der Bestimmung des Quellpunktes ein relativ großer Fehler (ca. 5-10 %) zu berücksichtigen.

Für die in dieser Arbeit untersuchte PDMS-haltige Mischung ist das Ergebnis in Abbildung aufgetragen.

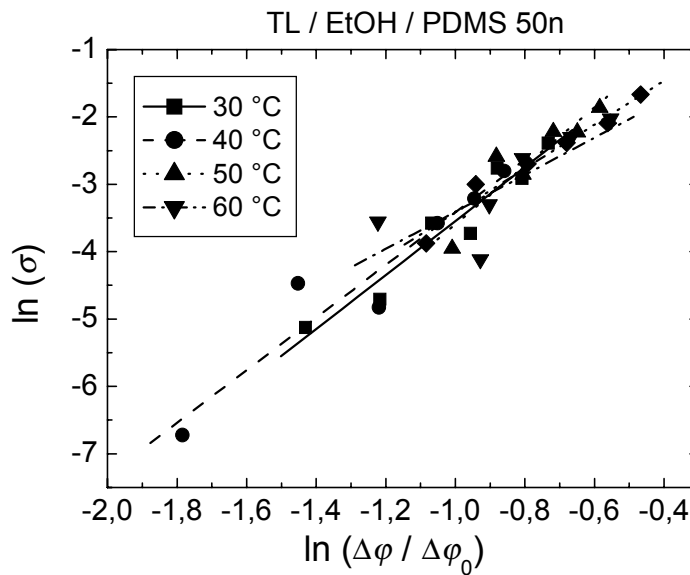


Abb. 4.90. Korrelation von Grenzflächenspannung σ und normierter Konodenlänge $\Delta\varphi / \Delta\varphi_0$ für das System TL/EtOH/PDMS 50n.

Man erkennt, dass die Regressionsgeraden sehr ähnlich verlaufen (Steigung wie Achsenabschnitt), d.h. zumindest annäherungsweise kann hier von einem temperaturunabhängigen Verhalten gesprochen werden. In Tabelle 4.27 sind die Regressionsparameter aufgeführt.

Tab. 4.27. Ergebnisse aus den Korrelationen zwischen der Grenzflächenspannung und der normierten Konodenlänge für das System TL/EtOH/PDMS 50n ($3,00 \leq \mu/\beta \leq 3,88$ nach Ising und mean-field für binäre Systeme).

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\Delta\varphi_0}$	$(\mu/\beta)_{\Delta\varphi_0}$
30	1,592	4,010
40	2,120	4,348
50	0,517	2,747
60	0,854	3,262

Trotz der visuell gut übereinstimmenden Geraden sind deutliche Schwankungen im Vorfaktor und kritischen Exponenten festzustellen. Es sollte aber berücksichtigt werden, dass nunmehr eine zusätzliche experimentelle Unsicherheit (Konodenlänge $\Delta\phi_0$ des binären Subsystems FM/P) enthalten ist. Innerhalb dieses Fehlers verlaufen die Regressionsgeraden nahezu deckungsgleich, so dass nicht nur der kritische Exponent, sondern auch der Vorfaktor einen universalen Charakter haben. Damit wäre es aber möglich, für eine gegebene Konode unter Kenntnis des Quellungsverhaltens ($\Delta\phi_0$) die Grenzflächenspannung vorauszusagen. Durch die Normierung erhält man Werte für die kritischen Exponenten, die annäherungsweise in dem nach Ising und mean-field bestimmten Wertebereich liegen, das lässt also vermuten, dass der hier untersuchte Fall auf ein binäres Verhalten zurückzuführen ist.

Korrelation von Grenzflächenspannung und Konodenlänge unter Berücksichtigung des Molekulargewichts. Durch Erweiterung des oben genannten Skalengesetzes können auch Molekulargewichtseinflüsse berücksichtigt werden. Eine nähere Untersuchung dieser Abhängigkeit blieb aufgrund der untersuchten Polymerproben (jeweils nur ein Molekulargewicht für PS und PDMS) unbeachtet. Vielmehr sollte die Frage geklärt werden, ob die von Ising vorhergesagten Parameter zu bestätigen sind.

$$\sigma = C\bar{M}_w^\delta (\Delta\phi)^\zeta \quad (4.26)$$

Tab. 4.28. Vorhergesagte Werte für den Exponenten nach Ising.

Parameter	mean-field	Ising
δ	0,50	0,48
ζ	3,85	3,88

Für die Auswertung ist der Parameter a stets konstant gehalten worden, so dass C und ζ als anpassbare Größen dienen. Die Abbildungen sind hier nicht gesondert aufgeführt.

Tab. 4.29. Ergebnisse aus den Korrelationen zwischen der Grenzflächenspannung und der Konodenlänge bzw. gewichtsmittleres Molekulargewicht ($\delta = 0,5$).

Systembezeichnung	$\vartheta/^\circ\text{C}$	C	ζ
MEK/MeOH/PS 133n $\bar{M}_w = 270100 \text{ g/mol}$	30	0,1397	7,405
	40	0,0328	7,250
	50	0,0502	7,509
MEK/n-PropOH/PS 133n $\bar{M}_w = 270100 \text{ g/mol}$	30	0,00095	6,929
	40	0,0072	6,884
	50	0,0110	6,209
MEK/n-PentOH/PS 133n $\bar{M}_w = 270100 \text{ g/mol}$	30	0,002	4,951
	40	0,192	12,637
	50	0,018	12,538
TL/EtOH/PDMS 50n $\bar{M}_w = 74000 \text{ g/mol}$	30	0,0130	4,154
	40	0,0022	2,008
	50	0,0026	2,221
	60	0,0041	2,680

Die Ergebnisse in Tabelle 4.29 weisen wiederum große Abweichungen vom theoretischen kritischen Exponenten auf. Für jede Mischung sind unterschiedliche Wertebereiche festzustellen. Weiterhin ist eine deutliche Temperaturabhängigkeit zu erkennen. Ebenso wie bei dem zuvor betrachteten Skalengesetz sollte die Normierung eine deutliche Veränderung der kritischen Exponenten, zumindest für das PDMS-haltige System, bewirken.

Korrelation von Hump-Energie und Konodenlänge. Ein neueres Skalengesetz⁵² berücksichtigt eine thermodynamische Systemeigenschaft, die z.B. durch Modellierung von Phasendiagrammen erhalten werden kann. Diese sogenannte Hump-Energie ε ist quantifiziert durch die Fläche zwischen dem Kurvenverlauf der Gibbs'schen Mischungsenergie in einem hypothetisch homogenen Zustand und der Doppeltangente im Konzentrationsbereich der Konodenendpunkte zweier koexistierenden Lösungen.

$$\varepsilon = \varepsilon_{\Delta\varphi} (\Delta\varphi)^{\xi/\beta} \quad (4.27)$$

Tab. 4.30. Vorhergesagte Werte für den Exponenten nach mean-field und Ising.

Parameter	mean-field	Ising
ξ/β	5	6,81

Die Berechnung dieser Größe erfolgte auf der Grundlage der bei den Phasendiagrammmodellierungen verwandten Wechselwirkungsparameter. Dabei wurde wieder von monodispersen Polymeren ausgegangen. Den Wert für ε erhält man durch numerische Integration, wobei die Volumenbrüche der hier betrachteten ternären Systeme in kartesische Koordinaten umgewandelt werden (drei Dimensionen: die Konzentrationen in x und y sowie die Gibbs'sche Mischungsenergie). Im Gegensatz zur algebraischen Lösung hat diese Methode den Vorteil, dass auch komplexe funktionale Zusammenhänge des Wechselwirkungsparameters berechnet werden können. Die Konodenendpunkte berechnet man aus einer vorgegebenen Gesamtkonzentration. Damit ist gewährleistet, dass die Konode auch der Doppeltangente entspricht und nur für diesen Konzentrationsbereich die Integration erfolgt.

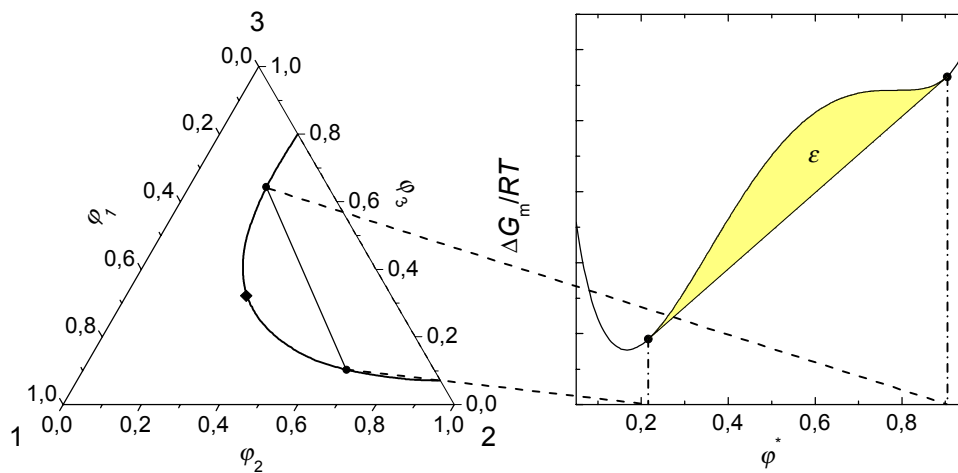


Abb. 4.91. Schema zur Berechnung der Hump-Energie.

In der nachfolgenden Abbildung ist die Korrelation zwischen der Hump-Energie und der Konodenlänge dargestellt.

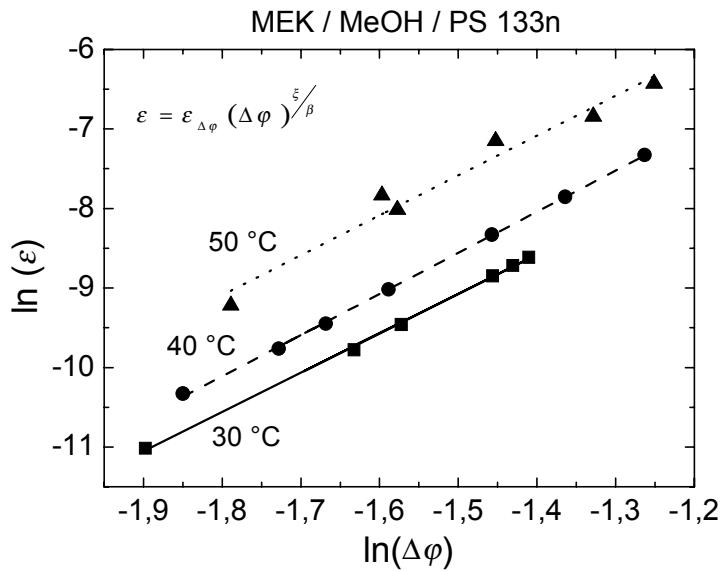


Abb. 4.92. Korrelation von Hump-Energie ε und Konodenlänge $\Delta\varphi$ für das System MEK/MeOH/PS 133n bei 30 °C, 40 °C und 50 °C.

Tab. 4.31. Ergebnisse aus den Korrelationen zwischen Hump-Energie und der Konodenlänge ($5 \leq \xi/\beta \leq 6,81$ nach mean-field und Ising für binäre Systeme).

Systembezeichnung	$\vartheta/^\circ\text{C}$	$\varepsilon_{\Delta\varphi}$	ξ/β
MEK/MeOH/PS 133n	30	0,192	4,948
	40	0,446	5,168
	50	0,934	5,012
MEK/n-PropOH/PS 133n	30	0,665	5,624
	40	0,014	2,246
	50	0,275	4,417
MEK/n-PentOH/PS 133n	30	0,218	5,023
	40	0,159	4,994
	50	0,139	4,803
TL/EtOH/PDMS 50n	30	0,092	3,801
	40	0,173	5,505
	50	0,123	5,345
	60	0,043	3,890

Für dieses Skalengesetz stimmen die ermittelten kritischen Exponenten bei den hier untersuchten Systemen gut mit den Vorhersagen überein, wobei die Werte auf ein mean-field-Verhalten schließen lassen. Nur bei einigen untersuchten Temperaturen weichen die Exponenten vom theoretischen Wert ab.

Korrelation von Grenzflächenspannung und Hump-Energie. Während das vorhergehende Skalengesetz zwar auf experimentellen Größen basiert, jedoch ausschließlich berechnete Werte berücksichtigt, verbindet die folgende Beziehung die experimentell bestimmte Größe der Grenzflächenspannung direkt mit der aus der Modellierung von Phasendiagrammen erhaltenen Hump-Energie.

$$\sigma = \sigma_\varepsilon (\varepsilon)^\varphi \quad (4.28)$$

Tab. 4.32. Vorhergesagte Werte für den Exponenten nach mean-field und Ising.

Parameter	mean-field	Ising
φ	0,6	0,57

Die folgende Abbildung zeigt die Korrelation der Grenzflächenspannung und der Hump-Energie am Beispiel des Systems MEK/MeOH/PS 133n.

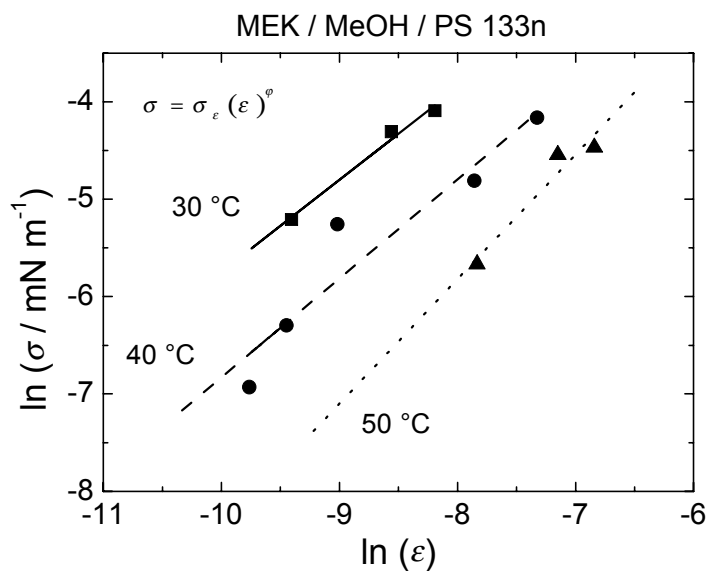


Abb. 4.93. Korrelation von Grenzflächenspannung σ und Hump-Energie ε für das System MEK/MeOH/PS 133n bei 30 °C, 40 °C und 50 °C.

Tab. 4.33. Ergebnisse aus den Korrelationen zwischen der Grenzflächenspannung und der Hump-Energie ($0,57 \leq \varphi \leq 0,6$ nach Ising und mean-field für binäre Systeme).

Systembezeichnung	$\vartheta/^\circ\text{C}$	σ_ε	φ
MEK/McOH/PS 133n	30	41,205	0,947
	40	27,974	1,016
	50	82,904	1,280
MEK/n-PropOH/PS 133n	30	25,113	1,116
	40	15282	2,283
	50	349816	2,992
MEK/n-PentOH/PS 133n	30	796,51	1,462
	40	0,534	0,452
	50	2,270	0,629
TL/EtOH/PDMS 50n	30	152,770	1,219
	40	13,786	0,762
	50	26,900	0,915
	60	36,615	0,984

Auch in diesem Skalengesetz ist der experimentell gefundene kritische Exponent temperaturabhängig und die theoretisch vorhergesagten Werte werden deutlich überschritten. Mit Ausnahme der Mischung MEK/n-PentOH/PS 133n konnte dieses Ansteigen mit zunehmender Temperatur bei allen Systemen gefunden werden.

Die Ergebnisse der Auswertungen mit den schon bekannten Skalengesetzen stellt die Universalität des kritischen Exponenten für ternäre Mischungen zumindest teilweise in Frage. Nur bei der Korrelation der Hump-Energie und der Konodenlänge konnte ein mean-field-Verhalten bei den meisten Untersuchungen gefunden werden. Prinzipiell ist es jedoch möglich, die Skalengesetze für die Auswertung der hier vorgestellten ternären Mischungen zu benutzen.

Korrelation von Grenzflächenspannung und Abstand der Konode zum kritischen Punkt. Für praktische Anwendungen ist das oben dargestellte Ergebnis nicht zufriedenstellend. Aus diesem Grund sollte eine neue Gesetzmäßigkeit gefunden werden, die es möglich macht, mit wenig Vorkenntnissen das Grenzflächenverhalten dieser Polymerlösungen zu beschreiben.

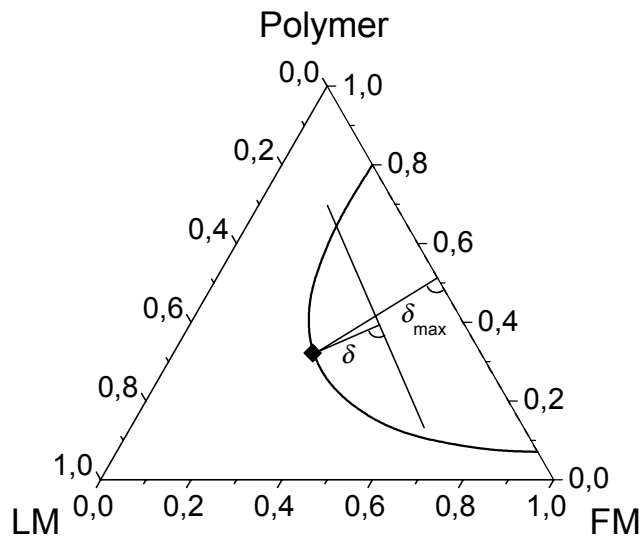


Abb. 4.94. Schema zur Erläuterung des Skalengesetzes zur Korrelation der Grenzflächenspannung und des Abstandes der Konoden zum kritischen Punkt.

Relativ leicht zu erhaltene Größen sind der kritische Punkt (z.B. über Phasenvolumenbestimmungen), die Konoden (die separierten Lösungen werden auch für die Grenzflächenuntersuchung benötigt) sowie das Quellungsgleichgewicht zwischen FM und dem Polymer. Die neue Größe δ berücksichtigt nun den Abstand zwischen dem kritischen Punkt und der Konode, d.h. es wird gewissermaßen die Eindringtiefe in das Zweiphasengebiet definiert. Durch Normierung auf das Quellungsgleichgewicht verläuft der Wertebereich zwischen Null und Eins, wodurch weiterhin die Vergleichbarkeit von unterschiedlichen Systemen ermöglicht wird.

Ein mögliches Skalengesetz könnte daher lauten:

$$\sigma = a \left(\frac{\delta}{\delta_{\max}} \right)^b \quad (4.29)$$

Diese Beziehung zeigt auch für seine Grenzen (normierter Abstand gleich Null \rightarrow zweite Phase verschwindet und normierter Abstand gleich Eins \rightarrow Reduktion des ternären Systems auf das binäre Subsystem FM/Polymer) physikalisch korrekte Grenzwerte:

am kritischen Punkt $\lim_{\delta/\delta_{\max} \rightarrow 0} \sigma = 0$

binäres FM/Polymer Subsystem $\lim_{\delta/\delta_{\max} \rightarrow 1} \sigma = a$

Dabei sind die Lage des kritischen Punktes, die Konode des binären Subsystems zwischen FM und dem Polymer sowie mindestens zwei Konoden mit Kenntnis der Grenzflächenspannung nötig. Mit diesen Informationen wäre es möglich, die Parameter des Skalengesetzes zu bestimmen und so über einen weiten Bereich im Zweiphasengebiet, ausgehend vom kritischen Punkt, das Grenzflächenverhalten vorherzusagen. Damit ist eine weitaus größere

Eindringtiefe in das Zweiphasengebiet mit dieser Gesetzmäßigkeit beschreibbar im Vergleich zu den bisher bekannten, die ihre Gültigkeit nur im Bereich des kritischen Punktes haben.

Die nun folgenden Abbildungen zeigen, dass innerhalb des experimentellen Fehlers Gleichung 4.29 gültig ist:

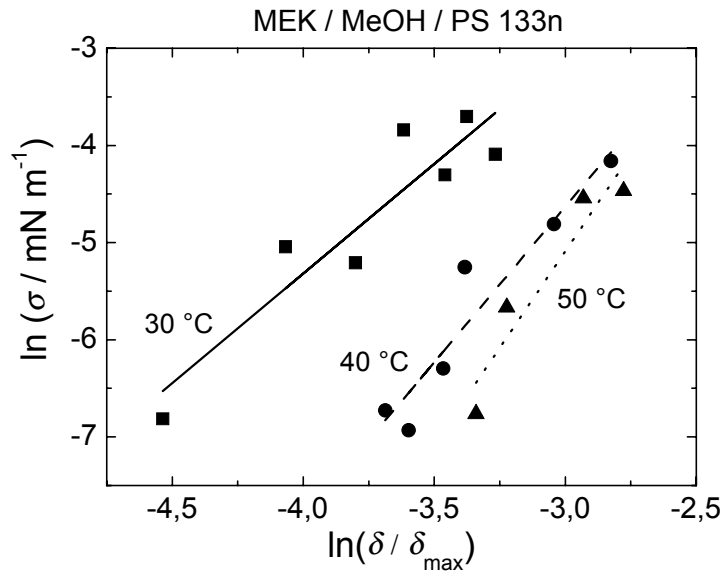


Abb. 4.95. Korrelation von Grenzflächenspannung σ und Abstand zwischen kritischem Punkt und Konode $\delta/\delta_{\text{max}}$ für das System MEK/MeOH/PS 133n.

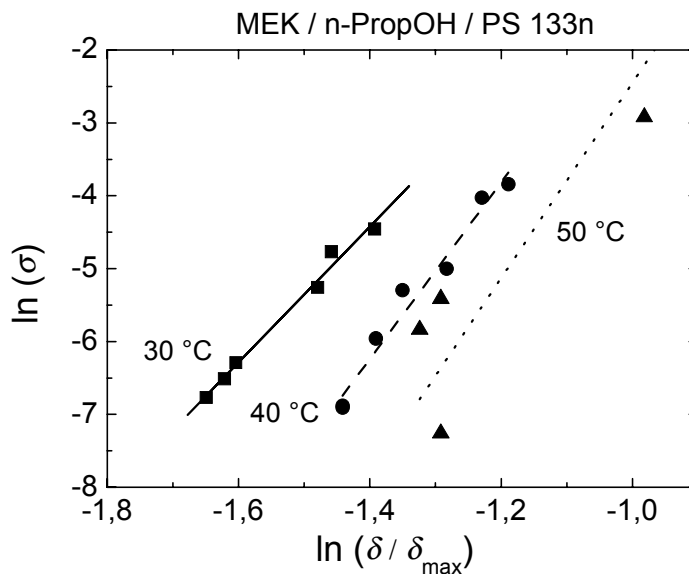


Abb. 4.96. Korrelation von Grenzflächenspannung σ und Abstand zwischen kritischem Punkt und Konode $\delta/\delta_{\text{max}}$ für das System MEK/n-PropOH/PS 133n.

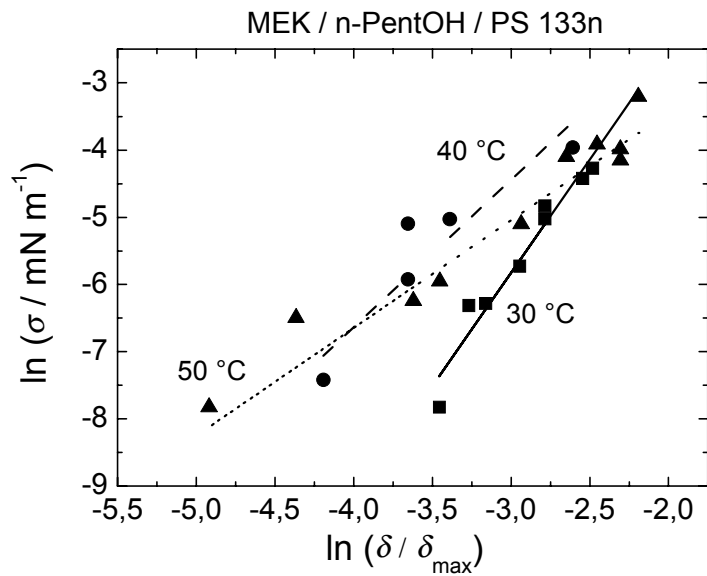


Abb. 4.97. Korrelation von Grenzflächenspannung σ und Abstand zwischen kritischem Punkt und Konode $\delta/\delta_{\text{max}}$ für das System MEK/n-PentOH/PS 133n.

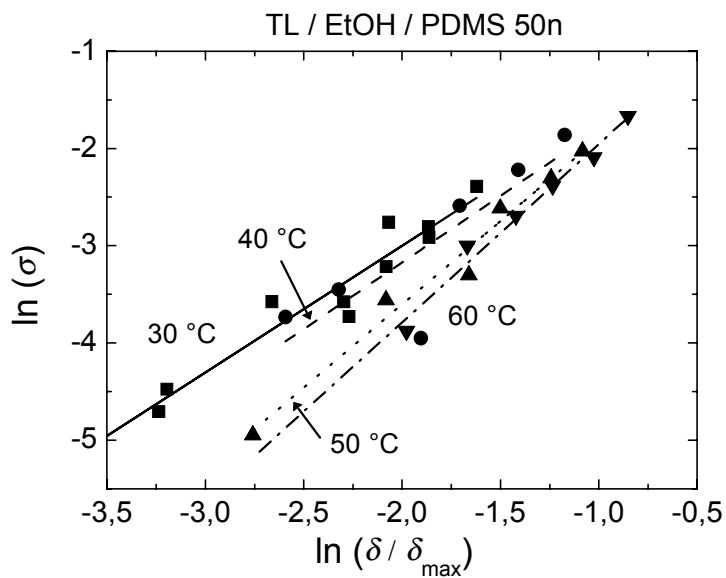


Abb. 4.98. Korrelation von Grenzflächenspannung σ und Abstand zwischen kritischem Punkt und Konode $\delta/\delta_{\text{max}}$ für das System TL/EtOH/PDMS 50n.

Tab. 4.34. Ergebnisse aus den Korrelationen zwischen der Grenzflächenspannung und dem normierten Abstand der Konoden zum kritischen Punkt. Für die polystyrolhaltigen Systeme ergeben sich keine physikalisch sinnvollen Werte für a , da die Messtemperaturen deutlich unter dem Glaspunkt liegen ($T_g = 92,1 \text{ °C}^{21}$).

Systembezeichnung	$\vartheta / \text{°C}$	$a / \text{mN m}^{-1}$	b
MEK/MeOH/PS 133n	30	40,539	2,556
	40	144,690	3,202
	50	918,460	3,971
MEK/n-PropOH/PS 133n	30	5300	9,288
	40	45389	12,117
	50	57076	13,402
MEK/n-PentOH/PS 133n	30	72,875	3,371
	40	8,548	2,195
	50	0,793	1,604
TL/EtOH/PDMS 50n	30	0,673	1,303
	40	0,649	1,369
	50	0,837	1,713
	60	0,888	1,834

Auch hier ist eine deutliche Temperaturabhängigkeit des kritischen Exponenten zu erkennen, ebenso die des Vorfaktors. Im Gegensatz zu den anderen Skalengesetzen findet man hier bei allen Systemen einen kontinuierlichen Anstieg von Vorfaktor und Exponent, nur das System MEK/n-PentOH/PS 133n bildet hier eine Ausnahme. Hier nehmen beide Parameter mit zunehmender Temperatur ab. Dieser Unterschied ist auch im thermodynamischen Verhalten festzustellen, der Wechselwirkungsparameter $g_{\text{MEK/MeOH}}$ zeigt im Gegensatz zu allen anderen Mischungen eine Abnahme bei Temperaturanstieg.

Eine Auftragung der angepassten Parameter a und b gegen die Temperatur zeigt einen gleichsinnigen Verlauf. Mit Ausnahme des Systems MEK/n-PentOH/PS 133n steigen die Werte der anpassbaren Größen mit zunehmender Temperatur an. Es ist keine allgemeingültige Gesetzmäßigkeit festzustellen, die die Temperaturabhängigkeit beschreiben könnte, d.h. für jedes System muss eine andere Korrelationsfunktion gesucht werden.

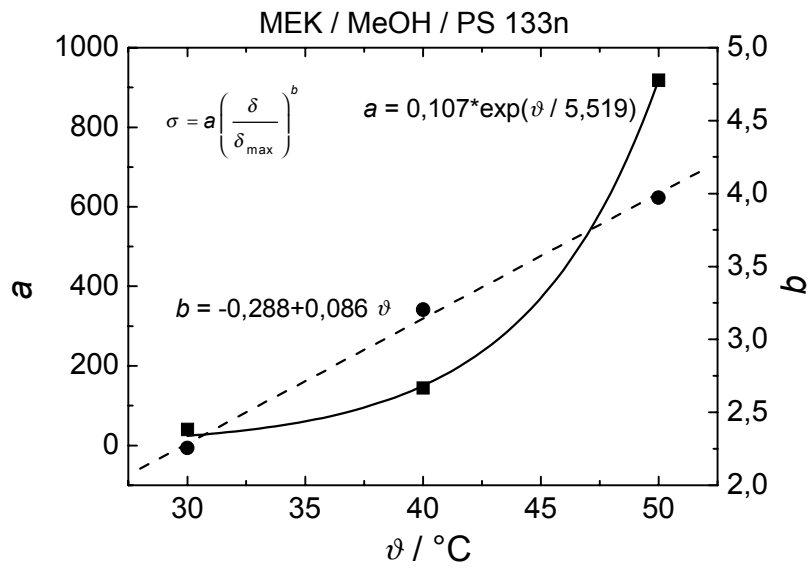


Abb. 4.99. Temperaturabhängigkeit der Fitparameter a und b für das System MEK/MeOH/PS 133n.

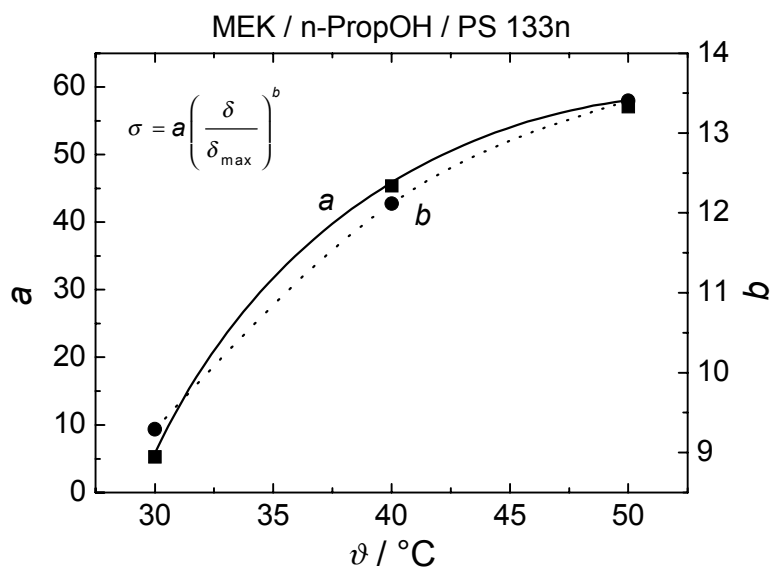


Abb. 4.100. Temperaturabhängigkeit der Fitparameter a und b für das System MEK/n-PropOH/PS 133n.

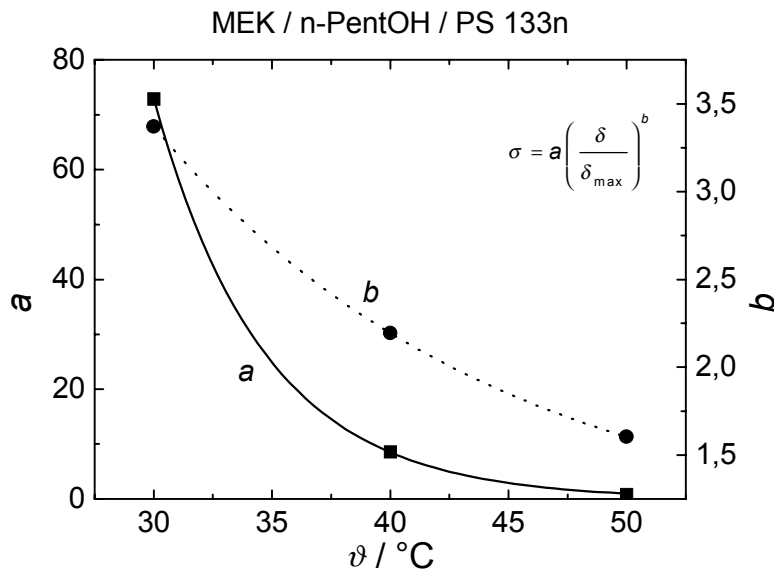


Abb. 4.101. Temperaturabhängigkeit der Fitparameter a und b für das System MEK/n-PentOH/PS 133n.

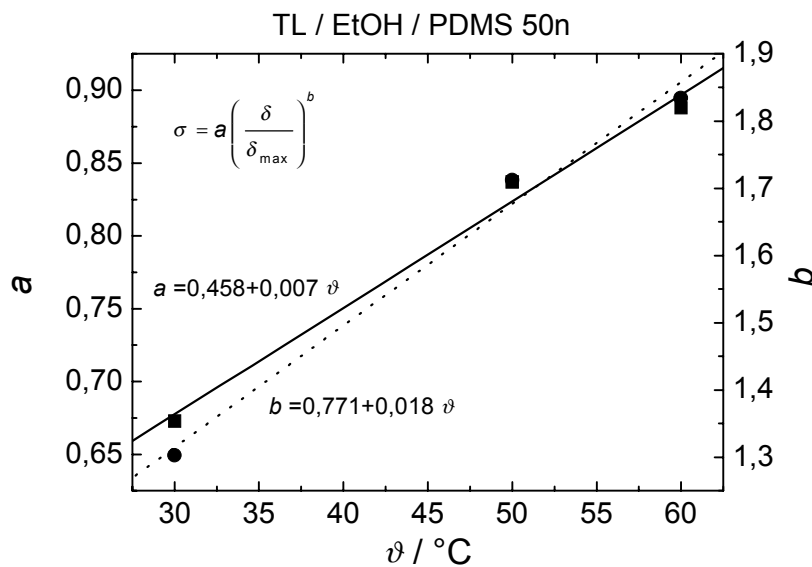


Abb. 4.102. Temperaturabhängigkeit der Fitparameter a und b für das System TL/EtOH/PDMS 50n.

Für die Mischung TL/EtOH/PDMS 50n ist es möglich, die Grenzflächenspannung zwischen dem FM EtOH und dem Polymer nicht nur durch Extrapolation nach Gleichung 4.29 abzuschätzen, sondern direkt zu bestimmen. Die Messung erfolgte nach der „pendant-drop“-Methode. Die resultierenden Grenzflächenspannungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tab. 4.35. Grenzflächenspannung des binären Systems EtOH/PDMS 50n. Bei 60 °C erfolgte keine Messung.

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	30,6	39,7	49,0
$\sigma / \text{mN m}^{-1}$ (aus Messung)	1,098	1,015	0,911
$a / \text{mN m}^{-1}$ (aus Anpassung)	0,673	0,649	0,837

Die experimentell bestimmten Grenzflächenspannungen liegen in der gleichen Größenordnung, wie die durch das Skalengesetz angepassten Werte. Allerdings ist das Temperaturverhalten widersprüchlich. In Hinblick auf die Bestimmungsart, ist die Übereinstimmung jedoch zufriedenstellend, womit dieser Parameter vorgegeben wird. Damit schränkt sich die Zahl der freien Parameter bei der Extrapolation auf den kritischen Exponenten ein.

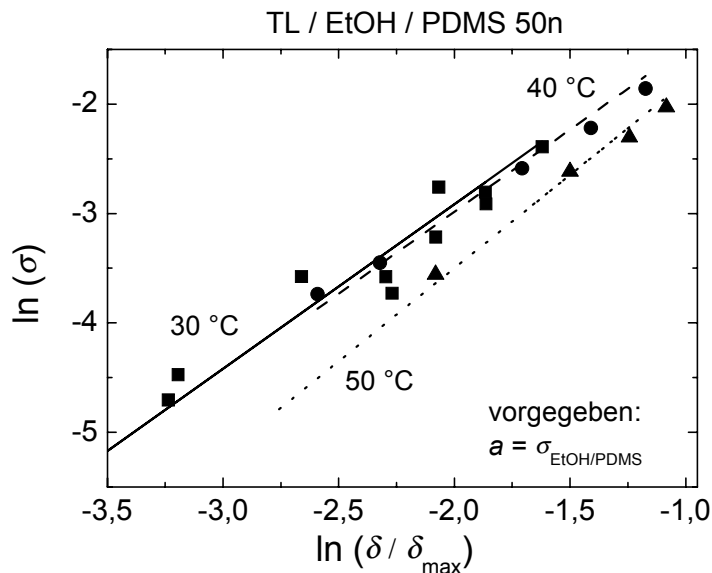


Abb. 4.103. Korrelation von Grenzflächenspannung σ und Abstand zwischen kritischem Punkt und Konode δ/δ_{\max} für das System TL/EtOH/PDMS 50n. Der Vorfaktor wurde durch Messung der Grenzflächenspannung zwischen EtOH/PDMS unabhängig bestimmt.

Tab. 4.36. Ergebnisse aus den Korrelationen zwischen der Grenzflächenspannung und dem normierten Abstand der Konoden zum kritischen Punkt für das System TL/EtOH/PDMS 50n. Der Parameter a wurde aus der Messung der Grenzflächenspannung zwischen EtOH/PDMS erhalten.

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$a = \sigma / \text{mN m}^{-1}$	b
30	1,098	1,504
40	1,015	1,499
50	0,911	1,757

Für die in Abbildung 4.103 gezeigten Temperaturen, können die Ergebnisse aus den Pendant-drop-Messungen zwischen EtOH/PDMS zur Festlegung des Parameters a mit Erfolg eingesetzt werden. Dabei ändert sich die Steigung der Geraden etwas, so dass der Exponent höhere Werte aufweist. Während für 30 und 40 °C die Exponenten nahezu identisch sind, weicht der für 50 °C ab.

Aufgrund der oben beschriebenen Ergebnisse, kann die Grenzflächenspannung für eine gegebene Eindringtiefe abgeschätzt werden. Dabei benötigt man bei Kenntnis von $\sigma_{FM/P}$ nur einen weiteren Parameter. Da die aufgestellte Gesetzmäßigkeit über den gesamten inhomogenen Bereich gültig zu sein scheint, ist auch die Bestimmung von experimentell ungenau oder unzugänglichen Zusammensetzungen möglich.

4.9.2 Vergleich der Scaling-Parameter

Die Übertragung der Skalengesetze von binären Mischungen auf ternäre Systeme ergab ein unerwartetes Ergebnis. Während in Zweikomponenten-Systemen die Universalität des kritischen Exponenten theoretisch vorhergesagt und auch oft experimentell gefunden wird, so findet man bei den hier untersuchten Dreikomponenten-Systemen ein anderes Verhalten. Die Werte der kritischen Exponenten liegen meist außerhalb des Wertebereiches, der durch Ising oder mean-field gegeben ist und weisen einen deutlichen Gang mit der Temperatur auf. Ebenso zeigt sich, dass die Vorfaktoren die jeweils gleichen Temperaturabhängigkeiten haben wie die Exponenten.

Bei der Korrelation von Grenzflächenspannung und Konodenlänge liegen die kritischen Exponenten nur für das System TL/EtOH/PDMS 50n innerhalb des von mean-field und Ising bestimmten Wertebereichs, wobei eine geringe, aber deutliche Temperaturabhängigkeit festzustellen ist. Eine Besonderheit zeigte sich im Fall der Messung bei 30 °C. Hier wichen die Ergebnisse der Korrelationen deutlich von denen der anderen Temperaturen ab. Dabei handelt es sich, wie Wiederholungsmessungen zeigten, nicht um experimentelle Fehler, sondern offenbar um einen besonderen derzeit noch nicht erklärbaren Effekt. Alle anderen Mischungen haben deutlich höhere kritische Exponenten. Ein besonderes Verhalten ist bei der Mischung MEK/n-PentOH/PS 133n zu beobachten. Hier ist die Temperaturabhängigkeit am größten (Wertebereich des Exponenten ca. 5 – 12). Mehrere Gründe lassen sich für eine Erklärung der Unterschiede heranziehen. Zum einen unterscheiden sich die Polymere deutlich. Ein besonderes Augenmerk sollte hier auf den Aggregatzustand bei Messtemperatur gerichtet werden. Weiterhin hat die Größe des Zweiphasengebietes einen erheblichen Einfluss. Je größer die Mischungslücke ist, um so fehleranfälliger sind die Experimente. Gerade die Bestimmung der Konoden bereitet hier die meisten Schwierigkeiten.

In den folgenden Abbildungen sind einige der aus den Korrelationen erhaltenen Parameter aufgetragen.

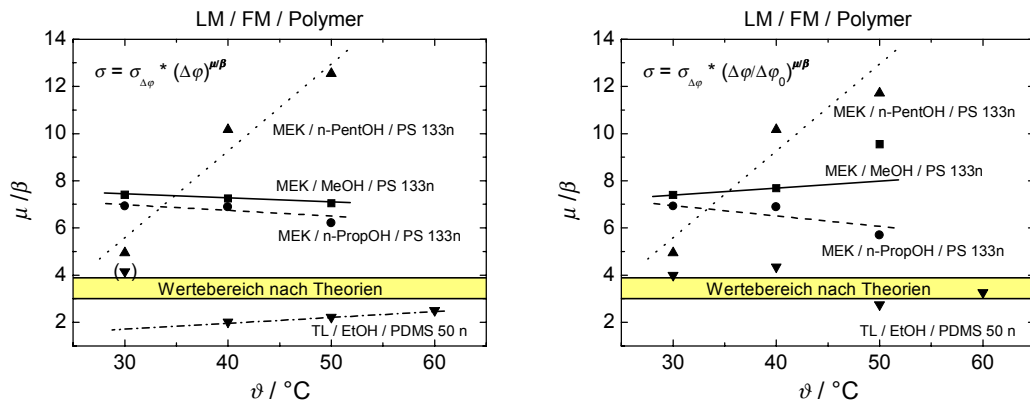


Abb. 4.104. Vergleiche der kritischen Exponenten aus der Korrelation zwischen der Grenzflächenspannung σ und der Konodenlänge $\Delta\varphi$ (links) sowie der normierten Konodenlänge $\Delta\varphi/\Delta\varphi_0$ (rechts) für die Systeme MEK/n-Alkohol/PS 133n bzw. TL/EtOH/PDMS 50n. Der von Wertebereich von Ising und mean-field ist grau unterlegt.

Der Vorfaktor zeigt eine vergleichbare Tendenz in der Temperaturabhängigkeit, aber auch hier fällt die 30 °C-Messung des TL/EtOH/PDMS 50n-Systems heraus.

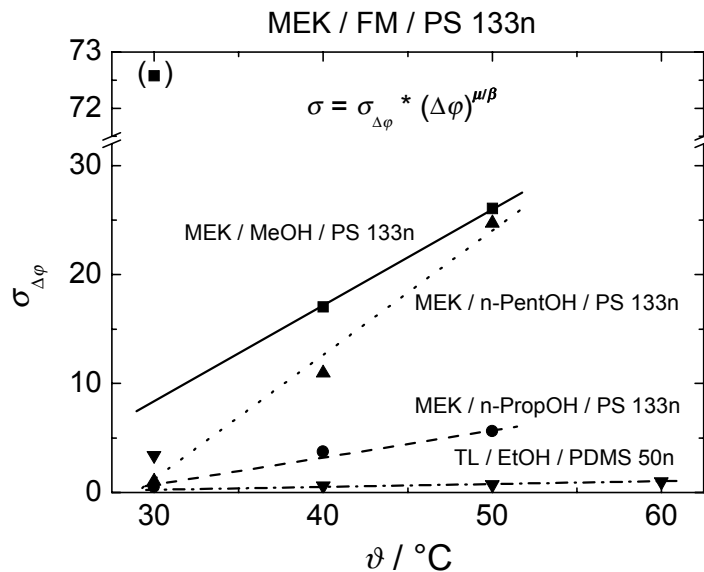


Abb. 4.105. Vergleiche der Vorfaktoren aus der Korrelation zwischen der Grenzflächenspannung σ und der Konodenlänge $\Delta\varphi$ für die Systeme MEK/n-Alkohol/PS 133n bzw. TL/EtOH/PDMS 50n.

Während bei diesem Skalengesetz $\sigma(\Delta\varphi)$ einige Parameter aus dem allgemeinen Trend herausfallen (vgl. Abbildungen 4.104 und 4.105), zeigen sich bei dem neu erstellten Skalengesetz $\sigma(\delta/\delta_{\max})$ diese Unregelmäßigkeiten nicht.

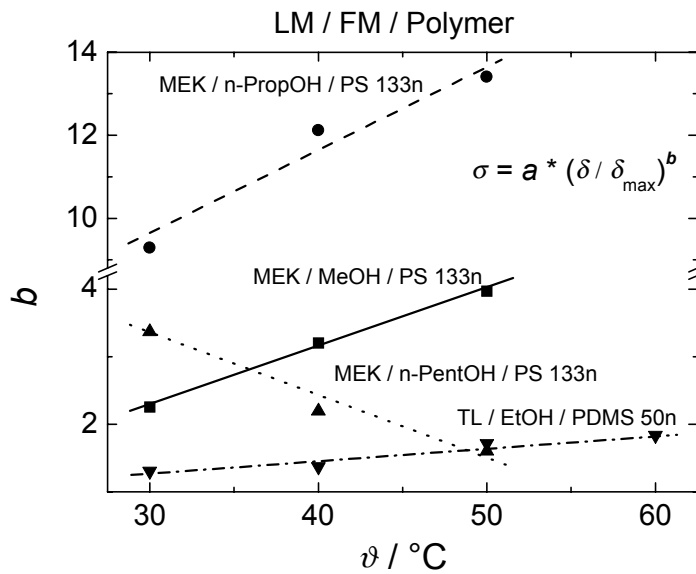


Abb. 4.106. Vergleiche der kritischen Exponenten aus der Korrelation zwischen der Grenzflächenspannung σ und dem normierten Abstand zum kritischen Punkt δ/δ_{\max} für die Systeme MEK/n-Alkohol/PS 133n bzw. TL/EtOH/PDMS 50n.

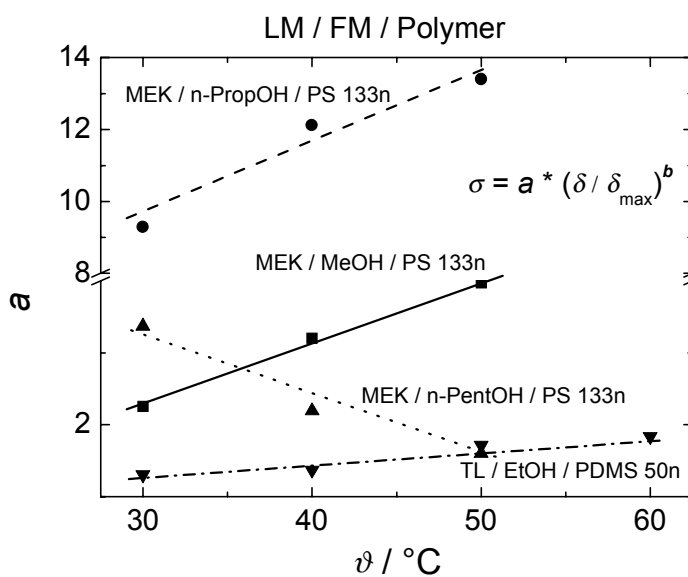


Abb. 4.107. Vergleiche der Vorfaktoren aus der Korrelation zwischen der Grenzflächenspannung σ und dem normierten Abstand zum kritischen Punkt δ/δ_{\max} für die Systeme MEK/n-Alkohol/PS 133n bzw. TL/EtOH/PDMS 50n.

Der kritische Exponent und der Vorfaktor zeigen jeweils die gleiche Temperaturabhängigkeit, die mittels linearer Regression gut wiedergegeben werden kann. Mit Ausnahme des Pentanol-haltigen Systems ist jeweils eine positive Steigung von a und b als Funktion der Temperatur festzuhalten. Dies lässt sich durch die Betrachtung der in Abschnitt 4.2 diskutierten Wechselwirkungsparameter erklären. Während sonst die binären Wechselwirkungs-

parameter ($g_{LM/P}$, $g_{FM/P}$ und $g_{LM/FM}$) der jeweiligen ternären Mischungen die gleiche Temperaturabhängigkeit aufweisen, hat hier $g_{LM/FM}$ einen gegensinnigen Verlauf.

Für praktische Anwendung ist also das neue Skalengesetz gut geeignet, Grenzflächen-
spannungen für andere Temperaturen oder andere Eindringtiefen vorherzusagen, zudem
diese Gesetzmäßigkeit über den gesamten Konzentrationsbereich (Zweiphasengebiet) seine
Gültigkeit behält.

5 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden das Phasen- und das Grenzflächenverhalten ternärer polymerhaltiger Systeme (LM/FM/P) durch experimentelle Verfahren und theoretische Betrachtungen eingehend untersucht.

Die Konzentrationsabhängigkeiten des Wechselwirkungsparameters χ für die binären Lösungsmittel/Polymer-Mischungen weisen Besonderheiten auf, die mit den bisherigen Theorien nur unzulänglich zu beschreiben sind. Während Konzentrationen oberhalb von 40 Gew.-% mittels HS-GC-Messungen und mit der statischen Lichtstreuung stark verdünnte Lösungen gut charakterisierbar sind, konnten für den mäßig konzentrierten Bereich keine Messungen durchgeführt werden. Aufgrund der Konzentrationsverläufe von χ in den experimentell zugänglichen Bereichen sind aber gerade hier ungewöhnlich niedrige χ -Werte zu erwarten. Mit Hilfe anderer geeigneter Messmethoden (z.B. Lichtstreuexperimente^{102,103} bzw. Osmosemessungen bis zu Polymergehalten von ca. 20 Gew.-% oder Differentialdampfdruckbestimmungen) sollte dieser Konzentrationsbereich eingehend untersucht werden. Dabei ist aber zu beachten, dass einige Annahmen der Flory-Huggins-Theorie hier nicht zutreffen und modifiziert werden müssen. Auch für hohe Polymergehalte zeigten sich interessante Phänomene. Eine Extrapolation der χ -Werte auf verschwindenden Lösungsmittelgehalt steht im Einklang mit einem aus der Inversen Gaschromatographie direkt zugänglichen χ_∞ für das System TL/PDMS. Dagegen steigen die Werte bei MEK/PS ab einem Polymergehalt von $\varphi_2 > 0,85$ stark an und auch χ_∞ selbst ist ungewöhnlich hoch. Dieses Verhalten ist vermutlich auf Effekte zurückzuführen, die durch eine starke Einschränkung der Konformationsmöglichkeiten im Vorfeld der glasigen Erstarrung herrühren. Daher sollten für diesen Konzentrationsbereich DSC-Messungen durchgeführt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Wechselwirkungsparameter der binären Fällungsmittel/Polymer-Systeme durch geeignete Wahl von Modellparametern bei der Phasendiagrammberechnung erhalten. Eine direkte Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit ist für sehr wirksame Fällungsmittel nicht möglich. Bei kleineren Mischungslücken ist die Konzentrationsabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters dagegen durch Anpassung an das Phasendiagramm zu erhalten. Außerdem könnte aus der Kombination von Quellungsgleichgewichten sowie Dampfsorptionsmessungen im verbleibenden homogenen Bereich der Verlauf von χ genauer ermittelt werden.

Die Literatur geht meist davon aus, dass eine molekulare Uneinheitlichkeit von kleiner 1 für eine Phasendiagrammmodellierung vernachlässigt werden kann. Für große Mischungslücken am Beispiel von PS ließ sich diese Feststellung bestätigen. Bei kleineren Mischungslücken wie im Fall des untersuchten PDMS-haltigen Systems sind dagegen Unterschiede in den Zusammensetzungen der Solphase zwischen Experiment und Modell festzustellen. Für eine genauere Beschreibung des Phasenverhaltens müsste daher die Molekulargewichtsverteilung

berücksichtigt werden. Zwei unterschiedliche Wege dazu sind schon überprüft worden: die kontinuierliche Thermodynamik¹⁰⁴ (Verteilungsfunktion, Gleichheit der chemischen Potentiale) sowie die Verwendung von Pseudokomponenten¹⁰⁵ (geringe Anzahl von diskreten Molekulargewichten, Minimierung der Gibbs'schen Mischungsenergie). Nachteile dieser Berechnungsmethoden sind im ersten Fall die sehr aufwendigen mathematischen Ableitungen und im zweiten Fall die auch für moderne Personalcomputer sehr zeitaufwendigen Iterationen.

Für eine befriedigende theoretische Beschreibung des thermodynamischen Verhaltens ternärer Systeme bedarf es noch weiterer Anstrengungen. Ein Schwerpunkt sollte die schon oben erwähnte unabhängige Bestimmung des binären Wechselwirkungsparameters Fällungsmittel/Polymer darstellen. Dies ist für die Ermittlung des „wahren“ ternären Wechselwirkungsparameters Voraussetzung. Unabhängig davon geben Lichtstreuungsmessungen an verdünnten Lösungen Hinweise auf präferentielle Solvation, die mittels Adsorptionskoeffizienten und einem ternären Wechselwirkungsparameter quantifiziert werden können. In Kombination mit der HS-GC-Methode könnte so ein weiter Konzentrationsbereich beschrieben werden.

Die Grenzflächenuntersuchungen und deren systematische Auswertung nach den Skalengesetzen zeigen deutliche Unterschiede zu binären Mischungen. Die vorhergesagten kritischen Exponenten konnten nur in wenigen Fällen gefunden werden. In diesem Zusammenhang bedarf es weiterführender theoretischer Arbeiten, die sich mit der Herleitung dieser Werte für ternäre Lösungen beschäftigen. Mit einem neu erstellten Skalengesetz scheint es erstmals möglich, auch für größere Entfernungen zum kritischen Punkt die Grenzflächenspannung zuverlässig vorherzusagen. Zumindest für TL/EtOH/PDMS 50n kann einer der Vorfaktor durch die Grenzflächenspannung zwischen Ethanol und PDMS ersetzt werden. Eine Untersuchung weiterer ternärer Mischungen (Polymer bei Messtemperatur im flüssigen Aggregatzustand) wäre nötig, um diesen vorläufigen Befund zu sichern.

6 Literaturverzeichnis

1. Flory, P. J., *Journal of Chemical Physics*, 1944, **12**, 425.
2. Huggins, M. L., *Journal of Physical Chemistry*, 1942, **46**, 151.
3. *Physical Chemistry of Polymer Solutions - Theoretical Background.*, Kamide, K.; Dobashi, T., Elsevier, Amsterdam, 2000.
4. Petri, H. M., Horst, R. and Wolf, B. A.: Determination of Interaction Parameters for Highly Incompatible Polymers, *Polymer*, 1996, **37**, 2709.
5. Horst, R.: Calculation of phase diagrams not requiring the derivatives of the Gibbs energy for multinary mixtures, *Macromolecular Theory and Simulations*, 1996, **5**, 789.
6. Horst, R.: Calculation of phase diagrams not requiring the derivatives of the Gibbs energy demonstrated for a mixture of two homopolymers with the corresponding copolymer, *Macromolecular Theory and Simulations*, 1995, **4**, 449.
7. Horst, R. and Wolf, B. A.: Phase diagrams calculated for quaternary polymer blends, *Journal of Chemical Physics*, 1995, **103**, 3782.
8. Horst, R. and Wolf, B. A.: Calculation of critical points not requiring the derivatives of the Gibbs energy, demonstrated for a mixture of two homopolymers with the corresponding copolymer, *Macromolecular Theory and Simulations*, 1996, **5**, 81.
9. Horst, R. and Wolf, B. A.: Calculation of Miscibility Behavior of Multinary Polymer Blends, *Macromolecular Symposia*, 1996, **112**, 39.
10. Gündüz, S. and Dincer, S.: Solubility behaviour of polystyrene: thermodynamic studies using gas chromatography, *Polymer*, 1980, **21**, 1041.
11. Petri, H.-M., Schuld, N. and Wolf, B. A.: Hitherto Ignored Effects of Chain Length on the Flory-Huggins Interaction Parameters in Concentrated Polymer Solutions, *Macromolecules*, 1995, **28**, 4975.
12. Petri, H.-M. and Wolf, B. A.: Concentration-Dependent Thermodynamic Interaction Parameters for Polymer Solutions: Quick and Reliable Determination via Normal Gas Chromatography, *Macromolecules*, 1994, **27**, 2714.
13. Petri, H.-M. and Wolf, B. A.: Composition Dependent Flory-Huggins-Parameters: Molecular Weight Influences at High Concentrations, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1995, **196**, 2321.
14. Lewis, G. N., Randall, M., *Thermodynamik.*, Wien, 1927.
15. Kratochvil, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions.*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1987.

16. Huglin, M. B., *Light Scattering from Polymer Solutions.*, Academic Press, London, 1972.
17. Tomba, H., *Polymer Solutions.*, Butterworths Scientific Publications, London, 1956.
18. Debye, *Journal of Applied Physics*, 1944, **15**, 338.
19. Debye, *Journal of Physical Chemistry*, 1947, **51**, 18.
20. Zimm, B. H., Stein and Doty, *Polymer Bulletin (Berlin)*, 1945, **1**, 90.
21. Greiner, R. and Schwarzl, F. R., *Rheologica Acta*, 1987, **23**, 378.
22. Zimm, B. H., *Journal of Chemical Physics*, 1948, **16**, 1099.
23. Lechner, M. D., Gehrke, K. and Nordmeier, E. H., *Makromolekulare Chemie: ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker.*, Birkhäuser Verlag, Basel, Boston, Berlin, 1993. 223-227.
24. Jackson, P. L. and Wilsak, R. A.: Thermodynamic Consistency, Tests Based on the Gibbs Duhem Equation Applied to Isothermal, Binary Vapor Liquid Equilibrium Data: Data Evaluation and Model Testing, *Fluid Phase Equilibria*, 1995, **103**, 155.
25. Gmehling, J., Kolbe, B., *Thermodynamik.*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 1992.
26. Horst, R.: Calculation of Vapor Pressures Not Requiring the Derivatives of the Energy of Mixing, *Macromolecular Theory and Simulations*, 1997, **6**, 427.
27. Kamide, K., *Comprehensive Polymer Science*, 1990, **1**, 75.
28. Kamide, K. and Miyzaki, Y., *Polymer Journal*, 1981, **13**, 325.
29. Koningsveld, R. and Kleintjens, L. A., *Macromolecules*, 1971, **4**, 637.
30. Huggins, M. L.: The Thermodynamic Properties of Liquids, Including Solutions. 13. Molecular and Intermolecular Properties from Excess Enthalpies, *Journal of Chemical Physics*, 1976, **80**, 2732.
31. Huggins, M. L.: The Thermodynamic Properties of Liquids, Including Solutions. XIV. Solutions of Normal Alkanes: Models for Oligomer Solutions, *British Polymer Journal*, 1977, **9**, 189.
32. Bondi, A.: van der Waals Volumes and Radii, *Journal of Physical Chemistry*, 1964, **68**, 441.
33. Hu, Y., Lambert, S. M., Soane, D. S. and Prausnitz, J. M.: Double-Lattice Model for Binary Polymer Solutions, *Macromolecules*, 1991, **24**, 4356.
34. Wilson, G. M., *Journal of American Chemical Society*, 1964, **86**, 127.
35. Weast, R. C., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 59. ed., CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1978.

36. Wu, Y. T., Zhu, Z. Q., Lin, D. Q. and Mei, L. H.: A Modified Nrtl Equation for the Calculation of Phase Equilibrium of Polymer Solutions, *Fluid Phase Equilibria*, 1996, **121**, 125.
37. Oh, J. S. and Bae, Y. C.: Liquid-liquid equilibria for binary polymer solutions from modified double-lattice model, *Polymer*, 1998, **39**, 1149.
38. Figueruelo, J. E., Celda, B. and Campos, A.: Predictability of Properties in Ternary Solvent (1)/Solvent (2)/Polymer (3) Systems from Interaction Parameters of the Binary Systems. 1. General Considerations and Evaluation of Preferential Solvation Coefficients, *Macromolecules*, 1985, **18**, 2504.
39. Adamson, A. W., *Physical chemistry of surfaces*. 5. ed., Wiley-Interscience, New York, 1990.
40. Antonow, G., *Journal De Chimie Physique*, 1907, **5**, 372.
41. van Krevelen, D. W., *Properties of Polymers*. 2. ed., Elsevier, Amsterdam, 1976.
42. Girifalco, L. A. and Good, R. J., *Journal of Physical Chemistry*, 1957, **61**, 904.
43. Cahn, J. W. and Hillard, J. E., *Journal of Chemical Physics*, 1958, **28**, 258.
44. Sanchez, I. C., *Physics of Polymer Surfaces and Interfaces*. 1. ed., Manning Publications Co., Greenwich, 1992.
45. Ariyapadi, M. V. and Nauman, E. B., *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 1990, **28**, 2395.
46. Shinozaki, K., Abe, M. and Nose, T.: Interfacial tension of demixed polymer solutions over a wide range of reduced temperature, *Polymer*, 1982, **23**, 722.
47. Schwuger, M. J., *Lehrbuch der Grenzflächenchemie.*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1996.
48. *Scaling Concepts in Polymer Physics.*, Gennes de, P. G., Cornell University Press, London, 1979.
49. Weast, R. C., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 59. ed., CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1978.
50. Ising, E., *Zeitschrift Für Physik*, 1925, **31**, 253.
51. Schönes, F. J., *Statische und dynamische Untersuchungen zur kritischen Opaleszenz*, Borntträger, Berlin, 1976.
52. Enders, S., Wolf, B. A. and Binder, K.: Interfacial Tension of Phase-Separated Polymer Solutions and Relation to Their Equation of State, *Journal of Chemical Physics*, 1995, **103**, 3809.
53. Tong, Z., Meißner, K. and Wolf, B. A.: Phase Equilibria and Interfacial Tension Between Coexisting Phases for the System Water/2-Propanol/Poly(Acrylic Acid), *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1995, **196**, 521.

54. Fleming III, P. D., Vinatieri, J. E. and Glinsmann, G. R.: Theory of Interfacial Tensions in Multicomponent Systems, *Journal of Physical Chemistry*, 1980, **84**, 1526.
55. Höcker, H., Blake, G. J. and Flory, P. J.: Equation of State Parameters for Polystyrene, *Transactions of the Faraday Society*, 1971, **67**, 2251.
56. Wacker-Chemie GmbH Silikonöle AK 1993.
57. Anton Paar GmbH DMA 48 Dichtemessgerät - Betriebsanleitung 1996.
58. Anton Paar KG DMA Externe Messzellen .
59. Krause, C.: *Schereinflüsse auf die Entmischung von Lösungsmittel/Polymer A/Polymer B-Systemen*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 1996.
60. Krause, C. and Wolf, B. A.: Shear Effects on the Phase Diagrams of Solutions of highly Incompatible Polymers in a Common Solvent 1: Equilibrium Behavior and Rheological Properties, *Macromolecules*, 1997, **30**, 885.
61. Barth, C., Horst, R. and Wolf, B. A.: (Vapour Plus Liquid) Equilibria of (Water Plus Dimethylformamide): Application of the Headspace Gas Chromatography for the Determination of Thermodynamic Interactions, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1998, **30**, 641.
62. Gottwald, W., *GC für Anwender.*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1995.
63. Hachenberg, H., Beringer, K., *Die Headspace-Gaschromatographie als Analysen- und Meßmethode.*, Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden, 1996.
64. Eich, A.: *Vergleich des thermodynamischen Verhaltens von Systemen aus Toluol und unvernetztem Polystyrol bzw. Polystyrol-Mikronetzwerken*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 1995.
65. Bodmann, O., *Chemie-Ingenieur-Technik*, 1957, **7**, 468.
66. Haberer, M.: *Fraktionierung von Polyacrylsäure und Lichtstreuungsmessungen in wässrigen bzw. organischen Lösungsmitteln*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 1994.
67. Thurmond, C. D., *Journal of Polymer Science*, 1952, **8**, 607.
68. Vonnegut, B., *Review of Scientific Instruments*, 1942, **13**, 6.
69. Garriga, R., Sánchez, F., Pérez, P. and Gracia, M.: Vapour pressures at six temperatures between 278,15 K and 323,15 K and excess molar functions at T=298,15 K of (butanone+methanol or ethanol), *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1996, **28**, 567.
70. Kortüm, G. Dr., Buchholz-Meisenheimer, H. Dr., *Die Theorie der Destillation und Extraktion vom Flüssigkeiten.*, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1952.

71. Gmehling, J., Onken, U., Arlt, W., Weislich, U., Grenzheuser, P. and Kolbe, B., *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection.*, DECHEMA Chemistry Data Series, Vol. I, 13 Bände, DECHEMA, Frankfurt, 1977.
72. Shultz, A. R. and Flory, P. J.: Phase Equilibria in Polymer-Solvent Systems. II. Thermodynamic Interaction Parameters from Critical Miscibility Data, *Journal of American Chemical Society*, 1953, **75**, 3888.
73. Schuld, N.: *Untersuchungen zur Konzentrationsabhängigkeit des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 1994.
74. Bawn, C. E. H., Freeman, R. F. J. and Kamaliddin, A. R., *Transactions of the Faraday Society*, 1950, **46**, 677.
75. Outer, P., Carr, C. I. and Zimm, B. H., *Journal of Chemical Physics*, 1950, **18**, 830.
76. Crescenzi, V. and Flory, P. J., *Journal of American Chemical Society*, 1964, **86**, 141.
77. Lai, J. Y., Lin, S. F., Lin, F. C. and Wang, D. M.: Construction of Ternary Phase Diagrams in Nonsolvent/Solvent/Pmma Systems, *Journal-of-Polymer-Science-Part-B-Polymer-Physics*, 1998, **36**, 607.
78. Bywater, S. and Worsfold, D. J., *Journal of Polymer Science*, 1962, **58**, 571.
79. Fornasiero, F., Halim, M. and Prausnitz, J. M.: Vapor-Sorption Equilibria for 4-Vinylpyridine-Based Copolymer and Cross-Linked Polymer/Alcohol Systems. Effect of "Intramolecular Repulsion", *Macromolecules*, 2000, **33**, 8435.
80. Barth, C. and Wolf, B. A.: Preferential evaporation of precipitants from polymer solutions in mixed solvents, *Macromolecular Rapid Communication*, 2000, **21**, 349.
81. Katime, I. A., Gargallo, L., Radić, D. and Horta, A.: Preferential adsorption behaviour of poly(alkyl methacrylate)s in 1,4-dioxane/methanol, *Macromolecular Chemistry*, 1985, 2125.
82. Hert, M. and Strazielle, C.: Étude des systèmes ternaires polymère/mélange de solvants en équilibre thermodynamique avec le solvant binaire correspondant, *Macromolecular Chemistry*, 1974, **175**, 2149.
83. Horta, A., Radic, D. and Gargallo, L.: Associating Equilibrium Theory of Preferential Adsorption in Systems with Solvent-Solvent and Solvent-Polymer Interactions, *Macromolecules*, 1989, **22**, 4267.
84. Gargallo, L. and Radic, D., *Advances in Colloid and Interface Science*, 1984, **21**, 1.
85. Gómez, C. M., Garcia, R., Soria, V. and Campos, A.: A comparative study between cosolvent and cononsolvent ternary polymer systems through the preferential adsorption coefficient, *Colloid and Polymer Science*, 1993, **271**, 30.
86. Wolf, B. A.: Zur Thermodynamik der enthalpisch und der entropisch bedingten Entmischung von Polymerlösungen, *Advances in Polymer Science*, 1972, **10**, 109.

87. Read, B. E., *Transactions of the Faraday Society*, 1960, **56**, 382.
88. Gargallo, L. and Radic, D.: Preferential Adsorption of Vinyl Polymers in binary Solvents, *Advances in Colloid and Interface Science*, 1984, **21**, 1.
89. Chaufer, B., Sebille, B. and Quivoron, C.: Solvation Preferentielle Dans les Systems Ternaires Polyvinylpyrrolidone/Solvant Halogene/Solvant Donneur de Proton-I, *European Polymer Journal*, 1975, **11**, 683.
90. Simionescu, C. I., Ioan, S., Bercea, M., Mitu, N. and Simionescu, B. C.: High molecular weight Polystyrene in solvent mixtures. Preferential and total Adsorption, *European Polymer Journal*, 1993, **29**, 183.
91. Schulz, G. V. and Hoffmann, M.: Scheinbares und partielles spezifisches Volumen von Polystyrol und Polymethylmethacrylat in organischen Lösungsmitteln, *Makromolekulare Chemie*, 1957, **23**, 220.
92. Bodmann, O.: Partielle spezifische Refraktionen von Polymehtylmethacrylat und Polystyrol. 1. Eifluß verschiedener Lösungsmittel, *Makromolekulare Chemie*, 1969, **122**, 196.
93. Hong, P. D.; Huang, H. T. *Polymer* **2000**, 41(16), 6195-6204.
94. Barth, C. and Wolf, B. A.: Evidence of ternary interaction parameters for polymer solutions in mixed solvents from headspace-gaschromatography , *Polymer*, 2000, **41**, 8587.
95. Barth, C.: *Untersuchungen zum thermodynamischen Phasenverhalten membranbildender Systeme*, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, 1999.
96. Vetere, A.: Rules for predicting vapor-liquid equilibria of amorphous polymer solutions using a modified Flory-Huggins equation, *Fluid Phase Equilibria*, 1994, **97**, 43.
97. Screttlas, C. G. and Micha-Screttas, M., *Journal of Organic Chemistry*, 1991, **56**, 1615.
98. Grulke, E. C., *Polymer Handbook*, 4. ed.; Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A., Wiley-Interscience, 1999; p VII/675-VII/714.
99. Little, J. C., Hodgson, A. T. and Gadgil, A. J., *Atmospheric Environment*, 1994, **28**, 227.
100. *Makromoleküle: Struktur - Eigenschaften - Synthesen - Stoff - Technologie.*, Elias, H.-G., Hüthig & Wepf Verlag Basel, Heidelberg, 1981.
101. Wolf, B. A. and Molinari, R. J.: True Cosolvency - Acetone/Diethylether/Polystyrene, *Makromolekulare Chemie*, 1973, **173**, 241.
102. Scholte, Th. G.: Determination of Thermodynamic Parameters of Polymer-Solvent Systems by Light Scattering, *European Polymer Journal*, 1970, **6**, 1063.
103. Scholte, Th. G.: Light Scattering of concentrated polydisperse Polymer Solutions, *Journal of Polymer Science, Part C*, 1972, **39**, 281.

104. Enders, S., Hinrichs, A., Horst, R. and Wolf, B. A.: Influence of Molar Mass Distribution on the Compatibility of Polymers, *Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry*, 1996, **A33**, 1097.
105. Hinrichs, A.: *Einfluß der Scherung auf die Mischbarkeit von Polymeren*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 1998.
106. *Statistik in Der Analytischen Chemie*. 3. Auflage ed., Doerffel, K., Verlag Chemie, Weinheim, 1984.
107. Petri, H.-M.: *Eine neue Methode zur Ermittlung von Wechselwirkungsparametern mit Hilfe von Dampfdruckmessungen*, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 1994.
108. Landolt, Börnstein, *II. Band: Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen, 2. Teil: Gleichgewichte außer Schmelzgleichgewichten, Bandteil a*. 6. ed., Springer-Verlag 1960.
109. Dehaan, A. B., Bölts, R. and Gmehling, J.: Vapor-Liquid Equilibria and Excess Enthalpies for Binary Mixtures of Acrylonitrile With Hexane, Cyclohexane, Benzene, Toluene, 2-Butanone, and Acetonitrile, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1996, **41**, 1155.
110. Uchytilova, V., Majer, V., Svoboda, V. and Hynek, V., *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1983, **15**, 853.
111. Harms, *Zeitschrift Fuer Physikalische Chemie (Leipzig)*, 1940, **46**, 101.
112. Khudyadov, V., *Russian Journal of Physical Chemistry*, 1992, **66**, 413.
113. Rossini, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1934, **13**, 192.

7 Anhang

7.1 Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

DSC	Differential Scanning Calorimetry
EtOH	Ethanol
FID	Flammenionisationsdetektor
FM	Fällungsmittel
Gew.-%	Gewichtsprozent
HS-GC	Headspace-Gaschromatographie
IGC	Inverse Gaschromatographie
LCST	Lower Critical Solution Temperature
LLE	Liquid-Liquid-Equilibrium
LM	Lösungsmittel
LS	statische Lichtstreuung
MEK	Butanon-2, Methylethylketon
MeOH	Methanol
n-PentOH	n-Pentanol
n-PropOH	n-Propanol
NRTL	non random two-liquid
OS	Osmose
P	Polymer
PD	Phasendiagramm
PDMS	Polydimethylsiloxan
PS	Polystyrol
THF	Tetrahydrofuran
TL	Toluol
UCST	Upper Critical Solution Temperature
VLE	Vapor-Liquid-Equilibrium
Vol.-%	Volumenprozent
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
wt.-%	Gewichtsprozent

Indizes

0	Standardzustand/Bezugszustand
comb	kombinatorisch
const	konstant
E	Exzess
crit.	kritisch
l	flüssig
n	Zahlenmittel

o.a.	Gesamtzusammensetzung
perf	perfekt
R	Rest
v	gasförmig
w	Gewichtsmittel

Symbolverzeichnis

Ein Balken über einem Symbol entspricht einer molaren Größe, ein doppelter Balken bedeutet eine segmentmolare Größe.

Symbol	Beschreibung
G	Gibbs'sche Mischungsenergie
H	Enthalpie
S	Entropie
μ	Chemisches Potential
R	Gaskonstante
x	Molenbruch
p	Druck
T	absolute Temperatur [K]
ϑ	Temperatur [°C]
n	Molzahl
V	Volumen
U	innere Energie
a	Aktivität
γ, f	Aktivitätskoeffizient
V^m	molares Volumen
N	Segmentzahl
φ	Volumenbruch
g	integraler Wechselwirkungsparameter
χ	differentieller Wechselwirkungsparameter
K	Zahl der Komponenten
P	Zahl der Phasen
Φ	Anteil der Phasen am Gesamtvolumen
f_g	Fugazität
φ_g	Fugazitätskoeffizient
A	Helmholtz-Energie
$\alpha, \beta, \beta_0, \beta_1, \gamma$	Parameter zur Beschreibung von χ nach Koningsveld und Kleintjens
σ_i	Segmentoberfläche
W	Arbeit

Symbol	Beschreibung
γ	Oberflächenspannung
Φ	Wechselwirkungsparameter nach Girifalco und Good
f	freie Energie pro Molekül
κ	Konzentrationsgradient
ε	Hump-Energie
ρ	Dichte
K, a	Mark-Houwink-Parameter
f	Frequenz
k	Federkonstante
T	Periodendauer
$I_{\text{red}} = I/I_0$	reduzierte Intensität
r	Radius
d_z	Tropfendurchmesser
$\omega = 2 \pi r$	Winkelgeschwindigkeit
n	Drehzahl
$e = 3,427 \cdot 10^{-7}$	Einheitsfaktor
v	Vergrößerungsfaktor

7.2 Kenndaten der Messgeräte

Tab. 7.1. Kenndaten der verwendeten GPC-Anlage.

Pumpe	Spectra System P1000
Detektor	Shodex SE-71 Differential-Refraktometer Knauer Spektralphotometer
Auswertung	WinGPC scientific V 4.02, Polymer Standard Service, Mainz
Säulen	PSS SDV Gel 10 ³ , Gel 10 ⁵ ; Gel 10 ⁶ Å; Firma Polymer Standards Service, Mainz
Eluent	THF mit Toluol (20 ppm) als interner Standard Toluol mit Phenanthren (20 ppm) als interner Standard
Eichung für PS	PS-Proben mit einer Uneinheitlichkeit < 0,06 (PSS, Mainz)
Eichung für PDMS	PDMS-Proben mit einer Uneinheitlichkeit < 0,71 (PSS, Mainz)
Probenvorbereitung	Polymerkonzentration: ca. 2 mg/mL Filtration über Einwegfilter Millex-FH 0,5 µm
Probeninjektion	Einspritzvolumen von 50/100 µL über Probensamplern Gynkotek Injektionsautomat Gina 50 Flussgeschwindigkeit: 1 mL/min Druck: ca. 50 bar

Tab. 7.2. Verwendete Gerätekombination DANI 3950/WLD.

Headspace-Sampler	DANI 3950 Probenschleife 1 mL
Gaschromatograph	<ul style="list-style-type: none"> • Shimadzu GC-14B • Detektor: WLD • Splitter: Splitverhältnis 1 : 10 • Kapillarsäule AT-WAX, Länge 15 m, \varnothing 0,53 mm, Filmdicke 2,5 μm, Alltech Associates Inc., Deerfield, USA)
Trägergas	Helium 4.6 (99,996 %, Messer-Griesheim)

Tab. 7.3. Betriebsbedingungen von Headspace-Sampler und Gaschromatograph (DANI 3950/WLD).

Headspace-Sampler DANI HSS 3950	Druckeinstellungen	Trägergas	[bar]	0,75
		Servo Air	[bar]	4
		Hilfsdruck	[bar]	0,9
	Backflush		[mL/min]	11
	Probenentnahme- und Einspritzse- quenz	Hilfsdruck	[s]	1
	Entspannen	[s]	6	
	Einspritzen	[s]	7	
Gaschromatograph Shimadzu GC-14B	Druck- und Fluss- einstellungen	Trägergas	[bar]	0,55
		Make up-Gas	[bar]	0,28
		Trägergas + Make up-Gas	[mL/min]	9,1
		Referenzgas	[bar]	2,3
		Splitverhältnis		1 : 11
		Purge	[mL/min]	\approx 0

Tab. 7.4. Substanzabhängige Einstellungen für die Gerätekombination DANI 3950/WLD.

zu vermessende Substanz bzw. Mischung	Detektorstrom [mA]	Temperatureinstellungen von		
		Säule [°C]	Injektor [°C]	Detektor [°C]
MEK	120	90	120	120
MEK/MeOH	120	90	120	120
MEK/n-PropOH	150	80	150	150
TL	120	150	170	120
TL/EtOH	120	80	140	140

Tab. 7.5. Verwendete Gerätekombination DANI HSS 86.50/FID.

Headspace-Sampler	DANI 86.50 Probenschleife 50 μ L
Gaschromatograph	<ul style="list-style-type: none"> • Shimadzu GC-14A • Detektor: FID • Gepackte Säule; 1 % AT-1000 auf 60/80 Car- bograph 1; 2,4 m x 2 mm (Alltech Associates Inc., Deerfield, USA)
Gase	<ul style="list-style-type: none"> • Stickstoff 4.0 (> 99,99 %, Messer-Griesheim) • Wasserstoff 3.0 (> 99,9 %, Messer-Griesheim)

Tab. 7.6. Betriebsbedingungen von Headspace-Sampler und Gaschromatograph (DANI HSS 86.50/FID).

Headspace- Sampler DANI HSS 86.50	Druckeinstellungen	Trägergas (N ₂)	[bar]
		Backflush	Hilfsdruck
			[mL/min] 11
Probenentnahme- und Einspritzse- quenz		Hilfsdruck	[s] 3
		Entspannen	[s] 7
		Einspritzen	[s] 20
Gaschro- matograph Shimadzu GC-14A	Druck- und Fluss- einstellungen	Trägergas	[mL/min] 500
		Wasserstoff	[mL/min] 60
		Luft, getrocknet	[mL/min] 500

Tab. 7.7. Substanzabhängige Einstellungen für die Gerätekombination DANI HSS 86.50/FID.

zu vermessende Substanz bzw. Mischung	Verstärkung	Temperatureinstellungen von		
		Säule [°C]	Injektor [°C]	Detektor [°C]
MEK	10 ³	100	160	160
MEK/n-PentOH	10 ²	100	160	160
TL	10 ²	120	140	140
TL/EtOH	10 ²	120	140	140

Tab. 7.8. Parameter zur Steuerung des Dosimaten.

Parameter	Wert bzw. Wertebereich	Erklärung
Dispensiervolumen [mL]	1-10	maximales Zutropfvolumen
Dispensiergeschwindigkeit [mL/min] D_t	0,001-2 (0,1 üblich)	Zutropfgeschwindigkeit, abhängig von Viskosität und Aufklärungstendenz der Lösung
Relative Viskosität	niedrig \rightarrow 20 s mittel \rightarrow 30 s hoch \rightarrow 40 s	Wartezeit bei beginnender Eintrübung (Abweichung von I_{red} um 0,05)
Reduzierung der Zutropfgeschwindigkeit bei Eintrübung	$I_{red} < 0,9 \rightarrow D_t / 3$ $I_{red} < 0,01 \rightarrow D_t / 2$	
Wartezeit zur Bestimmung der Basislinie	20 s	Warten für $I_{red} < 0,01$

7.3 Fehlerbetrachtung

Jede Messung weist Messungenauigkeiten auf¹⁰⁶. Man unterscheidet dabei zwischen statistischen und systematischen Fehlern. Erstere können durch Reproduzierbarkeitstests in Form der Standardabweichung quantifiziert werden. Aber eine kleine Standardabweichung ist noch keine Garantie für die Richtigkeit eines Messergebnisses. Systematische Fehler führen zu einer einseitigen Abweichung vom „richtigen“ Wert. Diese müssen daher erkannt und korrigiert bzw. ausgeschaltet werden. Dazu eignen sich am besten Vergleichsuntersuchungen, bei denen durch andere Methoden das gleiche Messziel erhalten wird.

Die Fehlerrechnung wurde auf Basis des Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes bestimmt:

$$\Delta f = \sqrt{\sum_i \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i \right|^2} \quad (7.1)$$

Zu den jeweiligen Messmethoden sind die entsprechenden Fehlerwerte aufgeführt.

7.3.1 Trübungstitation

Die Messapparatur zur automatisierten Trübungstitation zeichnet sich durch eine gute Reproduzierbarkeit aus. Eine Überprüfung des Lasers zeigt keine nennenswerten Schwankungen (im Rahmen der gewählten Empfindlichkeit) während einer Messung. Daher kann auf die Installation einer Referenzdiode verzichtet werden. Geringere Schwankungen treten bei der Volumenbestimmung auf, da der Vorlagekolben der Bürette nicht temperierbar ist.

Dieser Fehler kann jedoch durch Berücksichtigung der „aktuellen“ Dichte des Titranten (Massebestimmung vor und nach der Titration) minimiert werden, so dass bei Reproduktionsversuchen eine maximale Abweichung von ca. 0,01 Gew.-% auftraten. Die folgende Tabelle fasst die Fehlerabschätzungen zusammen.

Fehlerquelle	Symbol	Einheit	Fehlerwert
Einwaage	m	g	0,0005
(Titrationsvolumen)	V	mL	0,002
reduzierte Intensität	I_{red}	-	0,02

7.3.2 Statische Lichtstreuung

Die Lichtstreuung ist eine sehr zuverlässige und präzise Messmethode. Bei höheren Mess-temperaturen können systematische Fehler durch Abdunsten von Lösungsmittel entstehen. Ein vollständiges Abdichten der Küvetten ist nicht möglich. Um den Fehler zu minimieren, wurde das Volumen an Lösung erhöht, so dass sich die Volumenverringering kaum auf die eingesetzte Konzentration auswirkte.

Fehlerquelle	Symbol	Einheit	Fehlerwert
Einwaage	m	g	0,0002
Temperatur	T	°C	0,2
zweiter Virialkoeffizient	A_2	mol mL g ⁻²	≤ 5 %

7.3.3 Dampfdruckmessungen mit der HS-GC

Dampfdruckmessungen mittels der HS-GC-Apparatur können als Routinemethode auch gut zur Bestimmung von thermodynamischen Eigenschaften eingesetzt werden. Dabei ist besonders auf eine entsprechende Probenpräparation zu achten. Besonders anspruchsvoll ist die Homogenisierung von hochmolekularen Polymeren bei höheren Konzentrationen (> 80 Gew.-%), sofern sie nicht als Schmelze vorliegen. Homogenisierungszeiten von 2-4 Wochen sind durchaus realistisch. Die Konzentrationsveränderungen durch die fortwährende Entnahme von geringen Lösungsmittelmengen (meist 8 Messungen pro Probe und Temperatur) kann vernachlässigt werden, sofern von einer größeren Probenmenge (hier 5 mL) ausgegangen wird. Ziel sollte es sein, bei den Integrationsflächen prozentuale Abweichungen von weniger als 2 % zu erreichen. Eine weitere Fehlerdiskussion ist bei Petri¹⁰⁷ zu finden.

Fehlerquelle	Symbol	Einheit	Fehlerwert
Einwaage	m	g	0,0002
Temperatur	T	°C	0,5
Fläche (GC-Signal)	A		$\leq 2 \%$

7.3.4 Grenzflächenspannung

Bei der Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen phasenseparierten Systemen des Typs LM 1/LM 2/P werden besondere Anforderungen an die Temperierung der Messzelle gestellt. Die durch die Rotation der Kapillare entstehende Wärme muss zuverlässig abgeführt werden, da sonst sich der Soltropfen auflöst (UCST-Verhalten) oder der Tropfen stark vergrößert (LCST-Verhalten). Ungenauigkeiten treten hauptsächlich bei der Überführung der Lösung in die Kapillare auf. Die Messung selbst kann sehr genau durchgeführt werden.

Fehlerquelle	Symbol	Einheit	Fehlerwert
Tropfendurchmesser	Δd	Skt	0,005
Drehzahl	Δn	1/min	10
Kalibrierdraht	Δd_{Draht}	mm	0,015
Dichteunterschied	$\Delta(\Delta\rho)$	g/cm ³	0,0005

7.4 Experimentelle Daten

Tab. 7.9. Trübungs- und Quellungspunkte des Systems MEK/MeOH/PS 133n.

$\vartheta = 30,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 40,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 50,0^\circ\text{C}$	
φ_{MEK}	φ_{PS}	φ_{MEK}	φ_{PS}	φ_{MEK}	φ_{PS}
0,8530	0,0091	0,8518	0,0084	0,8530	0,0091
0,8444	0,0196	0,8418	0,0198	0,8444	0,0196
0,8339	0,0321	0,8290	0,0342	0,8339	0,0321
0,8231	0,0464	0,8232	0,0465	0,8231	0,0464
0,8142	0,0585	0,8112	0,0608	0,8142	0,0585
0,8005	0,0744	0,8002	0,0718	0,8005	0,0744
	0,964		0,964		0,951

Tab. 7.10. Trübungs- und Quellungspunkte des Systems MEK/n-PropOH/PS 133n.

$\vartheta = 30,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 40,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 50,0^\circ\text{C}$	
φ_{MEK}	φ_{PS}	φ_{MEK}	φ_{PS}	φ_{MEK}	φ_{PS}
0,714	0,0037	0,7047	0,005	0,7002	0,005
0,7119	0,0137	0,7027	0,0135	0,6945	0,0164
0,6982	0,0429	0,6871	0,0399	0,6846	0,0351
0,6935	0,0504	0,6786	0,0514	0,6858	0,0474
0,6829	0,0635	0,6754	0,0614	0,6594	0,0728
0,6727	0,0745	0,6755	0,0715	0,6555	0,0826
0,6675	0,0861			0,6372	0,0952
0,6518	0,0995			0,6824	0,0354
				0,6791	0,0471
				0,6683	0,0609
	0,950		0,943		0,943

Tab. 7.11. Trübungs- und Quellungspunkte des Systems MEK/n-PentOH/PS 133n.

$\vartheta = 30,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 40,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 50,0^\circ\text{C}$	
φ_{MEK}	φ_{PS}	φ_{MEK}	φ_{PS}	φ_{MEK}	φ_{PS}
0,6297	0,0042	0,6123	0,6123	0,5656	0,0739
0,6297	0,0150	0,6116	0,6116	0,5524	0,0940
0,6260	0,0241	0,6073	0,6073	0,5381	0,1023
0,6230	0,0368	0,6095	0,6095	0,5760	0,0617
0,6190	0,0482	0,6047	0,6047	0,5979	0,0036
0,6099	0,0584	0,5987	0,5987	0,5965	0,0154
0,6041	0,0688	0,5961	0,5961	0,5933	0,0227
0,5939	0,0882	0,5831	0,5831	0,5852	0,0330
		0,5751	0,5751	0,5823	0,0420
		0,5654	0,5654	0,5794	0,0521
	0,940		0,935		0,930

Tab. 7.12. Kritische Zusammensetzung der Systeme MEK/n-Alkohol/PS 133n.

FM	$\vartheta = 30,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 40,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 50,0^\circ\text{C}$	
	φ_{MEK}	φ_{PS}	φ_{MEK}	φ_{PS}	φ_{MEK}	φ_{PS}
MeOH	0,7827	0,0881	0,7884	0,0843	0,7848	0,0907
n-PropOH	0,6718	0,0843	0,6693	0,0829	0,6490	0,0910
n-PentOH	0,5906	0,0933	0,5473	0,1241	0,5285	0,1309

Tab. 7.13. Koexistenzuntersuchungen von MEK/MeOH/PS 133n.

Temperatur °C	Ansatz		Sol-Phase		Gel-Phase	
	φ_{MEK}	φ_{PS}	φ_{MEK}	φ_{PS}	φ_{MEK}	φ_{PS}
30,0	0,768	0,109	0,827	0,029	0,706	0,195
	0,758	0,115	0,826	0,021	0,681	0,219
	0,744	0,123	0,817	0,016	0,626	0,288
	0,722	0,138	0,812	0,007	0,572	0,337
	0,708	0,143	0,800	0,007	0,505	0,429
	0,692	0,154	0,786	0,007	0,456	0,482
40,0	0,763	0,105	0,834	0,013	0,616	0,296
	0,740	0,112	0,815	0,007	0,574	0,333
	0,727	0,117	0,7957	0,007	0,539	0,372
	0,710	0,118	0,789	0,005	0,437	0,482
	0,688	0,127	0,771	0,008	0,391	0,494
50,0	0,756	0,114	0,830	0,013	0,660	0,244
	0,744	0,118	0,816	0,008	0,627	0,282
	0,731	0,121	0,811	0,007	0,588	0,320
	0,724	0,121	0,807	0,006	0,519	0,397
	0,710	0,123	0,790	0,006	0,482	0,416
	0,695	0,126	0,773	0,005	0,431	0,488

Tab. 7.14. Koexistenzuntersuchungen von MEK/n-PropOH/PS 133n.

Temperatur °C	Ansatz		Sol-Phase		Gel-Phase	
	φ_{MEK}	φ_{PS}	φ_{MEK}	φ_{PS}	φ_{MEK}	φ_{PS}
30,0	0,659	0,078	0,694	0,008	0,571	0,229
	0,645	0,084	0,686	0,008	0,470	0,385
	0,627	0,088	0,667	0,006	0,411	0,466
	0,609	0,098	0,655	0,006	0,379	0,511
	0,595	0,106	0,641	0,008	0,349	0,531
	0,575	0,115	0,630	0,005	0,262	0,628
40,0	0,645	0,087	0,680	0,022	0,520	0,289
	0,629	0,095	0,678	0,013	0,462	0,467
	0,618	0,099	0,674	0,012	0,445	0,372
	0,602	0,108	0,662	0,008	0,376	0,447
	0,583	0,117	0,642	0,007	0,330	0,519
50,0	0,622	0,105	0,669	0,012	0,533	0,265
	0,608	0,105	0,658	0,009	0,505	0,299
	0,594	0,109	0,646	0,006	0,472	0,341
	0,584	0,111	0,639	0,004	0,442	0,351
	0,570	0,113	0,625	0,006	0,370	0,423

Tab. 7.15. Koexistenzuntersuchungen von MEK/n-PentOH/PS 133n.

Temperatur °C	Ansatz		Sol-Phase		Gel-Phase	
	φ_{MEK}	φ_{PS}	φ_{MEK}	φ_{PS}	φ_{MEK}	φ_{PS}
30,0	0,575	0,091	0,611	0,022	0,492	0,244
	0,565	0,090	0,607	0,014	0,430	0,334
	0,557	0,095	0,601	0,006	0,398	0,382
	0,544	0,101	0,589	0,007	0,401	0,372
	0,529	0,106	0,574	0,007	0,328	0,444
40,0	0,541	0,116	0,590	0,020	0,468	0,256
	0,531	0,117	0,584	0,013	0,439	0,298
	0,524	0,122	0,579	0,010	0,406	0,348
	0,513	0,123	0,564	0,011	0,374	0,389
50,0	0,502	0,127	0,559	0,007	0,318	0,459
	0,491	0,159	0,558	0,019	0,410	0,330
	0,479	0,160	0,546	0,011	0,367	0,399
	0,462	0,168	0,528	0,010	0,345	0,418
	0,447	0,175	0,519	0,010	0,268	0,536

Tab. 7.16. Trübungs- und Quellungspunkte des Systems TL/EtOH/PDMS 50n.

$\vartheta = 30,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 40,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 50,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 60,0^\circ\text{C}$	
φ_{TL}	φ_{PDMS}	φ_{TL}	φ_{PDMS}	φ_{TL}	φ_{PDMS}	φ_{TL}	φ_{PDMS}
0,4927	0,0058	0,4357	0,0048	0,3892	0,0052	0,3493	0,0111
0,5010	0,0255	0,4728	0,0142	0,3989	0,0117	0,3354	0,0045
0,4986	0,0336	0,4574	0,0224	0,4055	0,0184	0,3546	0,0172
0,4980	0,0452	0,4541	0,0325	0,4132	0,0288	0,3555	0,0231
0,4970	0,0556	0,4514	0,0441	0,4033	0,0357	0,3540	0,0312
0,4885	0,0686	0,4524	0,0526	0,4041	0,0466	0,3550	0,0398
0,4873	0,0763	0,4568	0,0616	0,4035	0,0550	0,3560	0,0488
0,4855	0,0902	0,4456	0,0710	0,4022	0,0598	0,3523	0,0567
0,4801	0,1022	0,4396	0,0853	0,3979	0,0690	0,3497	0,0641
0,4708	0,1122	0,4343	0,0925	0,3961	0,0777	0,3468	0,0732
0,4704	0,1268	0,4301	0,1097	0,3906	0,0910	0,3438	0,0811
0,4580	0,1525	0,4291	0,1189	0,3879	0,1034	0,3471	0,0900
		0,4229	0,1283	0,3703	0,1065	0,3389	0,1036
		0,4209	0,1361	0,3773	0,1243	0,3388	0,1119
		0,4128	0,1578	0,3735	0,1470	0,3344	0,1233
		0,3626	0,2130	0,3659	0,1680	0,3318	0,1332
		0,4181	0,1647			0,3254	0,1444
		0,4196	0,1551				
0,8652		0,8382		0,8067		0,7788	

Tab. 7.17. Kritische Zusammensetzung des Systems TL/EtOH/PDMS 50n.

$\vartheta = 30,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 40,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 50,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 60,0^\circ\text{C}$	
φ_{TL}	φ_{PDMS}	φ_{TL}	φ_{PDMS}	φ_{TL}	φ_{PDMS}	φ_{TL}	φ_{PDMS}
0,454	0,156	0,417	0,160	0,363	0,167	0,316	0,173

Tab. 7.18. Antoine-Konstanten für die Berechnung des Dampfdrucks und deren Gültigkeitsbereich.

Lösungsmittel	A	B	C	Bemerkung/ Referenz	Gültigkeitsbereich $^\circ\text{C}$
	p in kPa, T in $^\circ\text{C}$				
MEK	6,18846	1261,34	221,969	Bem. 1/ ²⁵	43-88
TL	6,07577	1342,31	219,187	Bem. 1/ ²⁵	-27-111
MeOH	7,20587	1582,27	239,726	Bem. 1/ ²⁵	15-84
EtOH	7,23710	1592,86	226,184	Bem. 1/ ²⁵	20-93
n-PropOH	2457	9,543	-	Bem. 2/ ¹⁰⁸	k. A.
n-PentOH	4580	46,493	-	Bem. 2/ ¹⁰⁸	60-131

Bemerkung 1: $\log p = A - \frac{B}{T + C}$, p in kPa, T in $^\circ\text{C}$

Bemerkung 2: $\log p = -\frac{A}{T} + B + C \cdot \log T$, p in Torr, T in K

Tab. 7.19. Kritische Daten der Lösungsmittel.

Lösungsmittel	p_c	T_c	Referenz
	10^5 Pa	K	
MEK	41,54	535,15	35
TL	42,15	593,95	35
MeOH	80,95	512,6	25,109
EtOH	63,83	516,2	25,109
n-PropOH	56,24	545,15	35
n-PentOH	24,32	621,15	35

Tab. 7.20. Verdampfungsenthalpien der untersuchten Lösungsmittel.
Die Referenztemperatur beträgt 30,0 °C.

Lösungsmittel	ΔH_v	ΔH_v	Referenz- temperatur (Literatur) °C	Referenz
	(HS-GC)	(Literatur)		
	kJ/mol			
MEK	33,9	34,7	25,0	110
TL	31,1	33,2	110,0	25
MeOH	37,9	37,7	25,0	111
EtOH	40,4	40,9	25,0	112
n-PropOH	48,7	48,1	20,0	111
n-PentOH	57,6	52,1	25,0	113

Tab. 7.21. Reduzierte Dampfdrücke der MEK/MeOH-Mischungen.

φ_{MEK}	$\vartheta = 30,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 40,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 50,0^\circ\text{C}$	
	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MeOH}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MeOH}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MeOH}}$
0	0	1	0	1	0	1
0,1023	0,2708	0,9562	0,283	0,975	0,2904	0,986
0,2966	0,4533	0,8859	0,4745	0,9175	0,479	0,9402
0,3983	0,5379	0,8326	0,5644	0,8723	0,5722	0,903
0,4939	0,6359	0,8057	0,6423	0,8156	0,6466	0,8569
0,5992	0,7048	0,7236	0,7325	0,7526	0,7383	0,8022
0,6977	0,7888	0,6486	0,7946	0,6639	0,8055	0,7223
0,8019	0,8533	0,5263	0,8753	0,5489	0,878	0,5952
0,8962	0,9305	0,3615	0,937	0,3879	0,9385	0,4118
1	1	0	1	0	1	0

Tab. 7.22. Reduzierte Dampfdrücke der MEK/n-PropOH-Mischungen.

φ_{MEK}	$\vartheta = 30,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 40,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 50,0^\circ\text{C}$	
	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{PropOH}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{PropOH}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{PropOH}}$
0	0	1	0	1	0	1
0,0492	0,0895	0,9780	0,0902	0,9877	0,0939	0,9674
0,0997	0,1816	0,9420	0,1738	0,9587	0,1796	0,9426
0,1491	0,2571	0,9254	0,2475	0,9267	0,2507	0,9250
0,1996	0,3206	0,8760	0,3099	0,8895	0,3186	0,9007
0,2505	0,3778	0,8435	0,3673	0,8588	0,3761	0,8645
0,2997	0,4293	0,8053	0,4237	0,8395	0,4281	0,8406
0,3492	0,4740	0,7655	0,4698	0,8044	0,4736	0,7993
0,4005	0,5213	0,7484	0,5125	0,7722	0,5343	0,7712
0,4505	0,5617	0,6970	0,5561	0,7302	0,5763	0,7272
0,4998	0,6019	0,6733	0,5992	0,6908	0,6134	0,6794
0,5509	0,6466	0,6319	0,6435	0,6655	0,6474	0,6461

φ_{MEK}	$\vartheta = 30,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 40,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 50,0^\circ\text{C}$	
	$P_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$P_{\text{red}}^{\text{PropOH}}$	$P_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$P_{\text{red}}^{\text{PropOH}}$	$P_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$P_{\text{red}}^{\text{PropOH}}$
0,6008	0,6756	0,5758	0,6821	0,6171	0,6946	0,5948
0,6532	0,7200	0,5424	0,7182	0,5650	0,7288	0,5610
0,6998	0,7489	0,4860	0,7514	0,5176	0,7558	0,5143
0,7333	0,7786	0,4539	0,7815	0,4798	0,7898	0,4766
0,8004	0,8294	0,3605	0,8262	0,3910	0,8436	0,4042
0,8503	0,8582	0,2870	0,8678	0,3154	0,8786	0,3338
0,9005	0,9091	0,2114	0,9035	0,2249	0,9193	0,2351
0,9389	0,9391	0,1442	0,9396	0,1537	0,9491	0,1613
1	1	0	1	0	1	0

Tab. 7.23. Reduzierte Dampfdrücke der MEK/n-PentOH-Mischungen.

φ_{MEK}	$\vartheta = 30,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 40,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 50,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 60,0^\circ\text{C}$	
	$P_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$P_{\text{red}}^{\text{PentOH}}$	$P_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$P_{\text{red}}^{\text{PentOH}}$	$P_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$P_{\text{red}}^{\text{PentOH}}$	$P_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$P_{\text{red}}^{\text{PentOH}}$
0	0	1	0	1	0	1	0	1
0,0511			0,0858	0,9058	0,0748	0,9513	0,0627	0,9548
0,1018			0,1592	0,8242	0,1395	0,9071	0,1188	0,9221
0,1527			0,2228	0,8183	0,1997	0,9338	0,1706	0,8728
0,2035			0,2799	0,7701	0,2513	0,8019	0,2195	0,8507
0,2533			0,3299	0,6928	0,3004	0,7966	0,2651	0,7685
0,3035			0,3804	0,7007	0,3496	0,7054	0,3119	0,7707
0,3547			0,4270	0,6463	0,3923	0,6727	0,3558	0,7065
0,4049			0,4656	0,6083	0,4360	0,6359	0,3978	0,6745
0,4551			0,5087	0,5818	0,4754	0,6498	0,4397	0,6503
0,5054			0,5473	0,5140	0,5128	0,5490	0,4888	0,5663
0,5540			0,5832	0,5013	0,5480	0,5165	0,5211	0,5600
0,6053			0,6240	0,4438	0,5941	0,4674	0,5659	0,4986
0,6552			0,6624	0,4119	0,6389	0,4297	0,6136	0,4642
0,7050			0,7077	0,3418	0,6901	0,3891	0,6605	0,4126
0,7542			0,7499	0,3188	0,7251	0,3394	0,7010	0,3895
0,8031			0,7856	0,2487	0,7806	0,2664	0,7580	0,2963
0,8530			0,8176	0,2063	0,7908	0,2220	0,7589	0,2702
0,9022			0,8855	0,1453	0,8748	0,1498	0,8597	0,1672
0,9517			0,9320	0,0846	0,9104	0,0796	0,9074	0,0922
1	1	0	1	0	1	0	1	0

Tab. 7.24. Reduzierte Dampfdrücke der TL/EtOH-Mischungen.

φ_{TL}	$\vartheta = 30,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 40,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 50,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 60,0^\circ\text{C}$	
	$p_{\text{red}}^{\text{TL}}$	$p_{\text{red}}^{\text{EtOH}}$	$p_{\text{red}}^{\text{TL}}$	$p_{\text{red}}^{\text{EtOH}}$	$p_{\text{red}}^{\text{TL}}$	$p_{\text{red}}^{\text{EtOH}}$	$p_{\text{red}}^{\text{TL}}$	$p_{\text{red}}^{\text{EtOH}}$
0	0	1	0	1	0	1	0	1
0,0439			0,1248	0,9481	0,1219	0,9758	0,1173	0,9754
0,0910			0,2362	0,9379	0,2419	0,9488	0,2279	0,9469
0,1382			0,3365	0,9156	0,3454	0,9307	0,3295	0,9043
0,1858			0,4349	0,9046	0,4473	0,9148	0,4230	0,9043
0,2336			0,5033	0,8865	0,5266	0,9016	0,5237	0,8986
0,2807			0,5646	0,8625	0,5740	0,8589	0,5614	0,8427
0,3287			0,6347	0,8406	0,6434	0,8500	0,6357	0,8054
0,3764			0,7335	0,8129	0,7045	0,8428	0,6883	0,8129
0,4271			0,739	0,8142	0,7564	0,8313	0,7472	0,7975
0,4766			0,7612	0,8020	0,7945	0,8227	0,8068	0,7939
0,5284			0,7749	0,7780	0,8203	0,7971	0,8023	0,7284
0,5784			0,7861	0,7574	0,8552	0,7735	0,8306	0,7026
0,6282			0,8124	0,7409	0,8781	0,7574	0,8953	0,6952
0,6805			0,8384	0,7109	0,9022	0,7210	0,9106	0,6730
0,7327			0,8625	0,6775	0,9202	0,6871	0,9472	0,6534
0,7855			0,8826	0,6306	0,9258	0,6378	0,9517	0,5637
0,8384			0,8983	0,6026	0,9614	0,6049	0,9817	0,5415
0,8865			0,9177	0,5458	0,9585	0,5263	0,9850	0,4787
0,9461			0,9916	0,4322	0,9690	0,3960	0,9981	0,3324
1	1	0	1	0	1	0	1	0

Tab. 7.25. Reduzierte Dampfdrücke und differentieller Wechselwirkungsparameter χ der MEK/PS 133n-Mischungen. χ_0 aus Lichtstreuungsmessungen, χ_∞ aus IGC-Messungen (Lit.), sonst HS-GC-Messungen.

$\vartheta = 30,0^\circ\text{C}$			$\vartheta = 40,0^\circ\text{C}$			$\vartheta = 50,0^\circ\text{C}$		
φ_{PS}	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	χ	φ_{PS}	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	χ	φ_{PS}	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	χ
0	1	0,480	0	1	0,479	0	1	0,479
0,4715	0,8846	0,2105	0,426	0,9425	0,3875	0,4715	0,8846	0,2105
0,6311	0,7592	0,2423	0,4742	0,933	0,4437	0,6311	0,7592	0,2423
0,6861	0,7117	0,2959	0,5272	0,9010	0,4252	0,6861	0,7117	0,2959
0,7453	0,6448	0,3447	0,578	0,8700	0,4374	0,7453	0,6448	0,3447
0,8056	0,5399	0,3480	0,6318	0,8425	0,4925	0,8056	0,5399	0,3480
0,8651	0,4378	0,4325	0,6884	0,8023	0,5447	0,8651	0,4378	0,4325
0,9325	0,2566	0,5412	0,7477	0,7416	0,5925	0,9325	0,2566	0,5412
			0,8057	0,6399	0,5968			
			0,8703	0,5224	0,6920			
1	0		1	0		1	0	

Tab. 7.26. Reduzierte Dampfdrücke und differentieller Wechselwirkungsparameter χ der TL/PDMS 50n-Mischungen. χ_0 aus Osmosemessungen (Lit.), χ_∞ aus IGC-Messungen (Lit.), sonst HS-GC-Messungen.

$\vartheta = 30,0^\circ\text{C}$			$\vartheta = 40,0^\circ\text{C}$			$\vartheta = 50,0^\circ\text{C}$			$\vartheta = 60,0^\circ\text{C}$		
φ_{PDMS}	$p_{\text{red}}^{\text{TL}}$	χ	φ_{PDMS}	$p_{\text{red}}^{\text{TL}}$	χ	φ_{PDMS}	$p_{\text{red}}^{\text{TL}}$	χ	φ_{PDMS}	$p_{\text{red}}^{\text{TL}}$	χ
0	1	0,433	0	1	0,439	0	1	0,446	0	1	0,452
0,507	0,941	0,548	0,542	0,915	0,513	0,541	0,901	0,461	0,519	0,895	0,382
0,542	0,941	0,609	0,571	0,899	0,521	0,571	0,878	0,448	0,575	0,840	--
0,572	0,920	0,594	0,507	0,931	0,503	0,507	0,916	0,440	0,621	0,824	0,408
0,658	0,865	0,625	0,657	0,835	0,544	0,657	0,809	0,468	0,673	0,769	0,403
0,700	0,828	0,645	0,699	0,791	0,550	0,699	0,765	0,481	0,725	0,710	0,430
0,745	0,769	0,648	0,744	0,738	0,572	0,744	0,717	0,521	0,781	0,623	0,438
0,793	0,694	0,664	0,792	0,668	0,601	0,792	0,647	0,550	0,834	0,541	0,503
0,842	0,596	0,688	0,842	0,567	0,616	0,841	0,547	0,563	0,885	0,430	0,560
0,945	0,279	0,765	0,890	0,438	0,625	0,890	0,422	0,576	0,941	0,264	0,623
			0,945	0,265	0,705	0,945	0,258	0,673			
1	0	0,835	1	0	0,805	1	0	0,775	1	0	0,745

Tab. 7.27. Reduzierte Dampfdrücke der ternären Mischung MEK/MeOH/PS 133n mit $n_{\text{MEK}}^0 = 0,975$ ($\varphi_{\text{MEK}}^0 = 0,9846$).

φ_{PS}	$\vartheta = 30,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 40,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 50,0^\circ\text{C}$	
	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MeOH}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MeOH}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MeOH}}$
0	0,9732	0,1062	0,9913	0,1086	0,9991	0,1137
0,1553	0,9852	0,1113	0,9844	0,1115	0,9875	0,1159
0,1991	0,9764	0,1118	0,9818	0,1126	0,9891	0,1172
0,2411	0,9714	0,1119	0,9840	0,1135	0,9861	0,1184
0,2868	0,9964	0,1156	0,9833	0,1143	0,9902	0,1184
0,3305	0,9762	0,1160	0,9831	0,1150	0,9872	0,1199
0,3783	0,9890	0,1186	0,9643	0,1143	0,9724	0,1185
0,4269	0,9379	0,1150	0,9351	0,1111	0,9557	0,1150
0,4749	0,9622	0,1189	0,9470	0,1144	0,9646	0,1170
0,5282	0,9376	0,1181	0,9205	0,1107	0,9398	0,1123
0,5792	0,9122	0,1184	0,8957	0,1102	0,9155	0,1111
0,6327	0,8837	0,1165	0,8672	0,1065	0,8985	0,1092
0,6915	0,8597	0,1191	0,8444	0,1060	0,8735	0,1055
0,7490	0,8104	0,1169	0,7875	0,1015	0,8450	0,1031
0,8077	0,7049	0,1002	0,7027	0,0862	0,7362	0,0820
0,8694	0,6045	0,0949	0,6183	0,0811	0,6494	0,0767
0,9302	0,3417	0,0553	0,3998	0,0504	0,4672	0,0491
1	0	0	0	0	0	0

Tab. 7.28. Reduzierte Dampfdrücke der ternären Mischung MEK/MeOH/PS 133n mit $w^0_{\text{MEK}} = 0,950$ ($\varphi^0_{\text{MEK}} = 0,9493$).

φ_{PS}	$\vartheta = 30,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 40,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 50,0^\circ\text{C}$	
	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MeOH}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MeOH}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MeOH}}$
0	0,8973	0,1855	0,8599	0,1916	0,9135	0,2012
0,6054	0,8836	0,1886	0,8475	0,1944	0,9574	0,2022
0,1976	0,9799	0,1807	0,9139	0,1954	0,8604	0,2024
0,2365	0,8836	0,1941	0,9229	0,2004	0,9005	0,2005
0,2854	0,8856	0,1983	0,9354	0,2052	0,9770	0,2112
0,3309	0,8518	0,1969	0,9289	0,2043	0,8075	0,1979
0,3770	0,9052	0,1876	0,9969	0,2071	0,9744	0,2200
0,4255	0,8196	0,2002	0,8049	0,1973	0,9517	0,2345
0,4698	0,8104	0,2023	0,7936	0,1968	0,7332	0,1913
0,5248	0,8015	0,2062	0,7520	0,1963	0,7184	0,1903
0,5732	0,8605	0,1937	0,7982	0,1916	0,7372	0,1875
0,6336	0,7640	0,2099	0,7165	0,1958	0,6675	0,1868
0,6849	0,7415	0,2110	0,6926	0,1959	0,6437	0,1860
0,7418	0,6940	0,2080	0,6512	0,1867	0,6086	0,1768
0,8066	0,6670	0,2005	0,6236	0,1737	0,5772	0,1639
0,8680	0,5137	0,1884	0,4803	0,1646	0,4537	0,1543
0,9317	0,4120	0,1172	0,4119	0,1087	0,3801	0,1016
1	0	0	0	0	0	0

Tab. 7.29. Reduzierte Dampfdrücke der ternären Mischung MEK/MeOH/PS 133n mit $w^0_{\text{MEK}} = 0,900$ ($\varphi^0_{\text{MEK}} = 0,8988$).

φ_{PS}	$\vartheta = 30,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 40,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 50,0^\circ\text{C}$	
	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MeOH}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MeOH}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MeOH}}$
0	0,8761	0,3175	0,8860	0,3151	0,9129	0,3248
0,1577	0,8521	0,3235	0,8676	0,3189	0,8939	0,3276
0,1997	0,8537	0,3254	0,8708	0,3241	0,8985	0,3330
0,2432	0,8742	0,3355	0,8660	0,3292	0,8869	0,3367
0,2907	0,8714	0,3376	0,8662	0,3315	0,8903	0,3411
0,3294	0,8437	0,3338	0,8548	0,3318	0,8871	0,3407
0,3802	0,8447	0,3410	0,8438	0,3347	0,8761	0,3467
0,4271	0,8337	0,3472	0,8384	0,3355	0,8662	0,3456
0,4770	0,8116	0,3493	0,8188	0,3382	0,8448	0,3486
0,5277	0,7976	0,3529	0,7978	0,3333	0,8152	0,3394
0,5797	0,7825	0,3514	0,7545	0,3255	0,7803	0,3276
0,6347	0,7578	0,3507	0,7325	0,3235	0,7406	0,3184
0,6919	0,7244	0,3557	0,7018	0,3260	0,7094	0,3173
0,7493	0,6812	0,3603	0,6638	0,3238	0,6544	0,3019
0,8082	0,6201	0,3517	0,6011	0,2943	0,5660	0,2532
0,8670	0,5258	0,3374	0,5017	0,2850	0,4811	0,2390
0,9322	0,3461	0,2646	0,3789	0,2433	0,373	0,1916
1	0	0	0	0	0	0

Tab. 7.30. Reduzierte Dampfdrücke der ternären Mischung
MEK/n-PropOH/PS 133n mit $\nu^0_{\text{MEK}} = 0,95$ ($\varphi^0_{\text{MEK}} = 0,9501$).

φ_{PS}	$\vartheta = 30,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 40,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 50,0^\circ\text{C}$	
	$P_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$P_{\text{red}}^{\text{PropOH}}$	$P_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$P_{\text{red}}^{\text{PropOH}}$	$P_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$P_{\text{red}}^{\text{PropOH}}$
0	0,9734	0,136	0,9543	0,1306	0,9445	0,1342
0,1582	0,9475	0,1401	0,9461	0,1332	0,9444	0,1399
0,1983	0,9366	0,1393	0,9472	0,1349	0,9286	0,1364
0,2423	0,9368	0,1438	0,9344	0,1368	0,9396	0,1464
0,2866	0,9225	0,1459	0,9342	0,1397	0,9381	0,1492
0,3324	0,9206	0,1528	0,9224	0,1409	0,9342	0,1515
0,3790	0,9060	0,1438	0,9130	0,1431	0,9071	0,1491
0,4275	0,9032	0,1535	0,8883	0,1458	0,8934	0,1516
0,4761	0,8895	0,1612	0,8970	0,1566	0,8802	0,1623
0,5282	0,8886	0,1701	0,9101	0,1650	0,8791	0,1638
0,5818	0,8496	0,1670	0,8210	0,1577	0,7856	0,1519
0,6344	0,8301	0,1798	0,7996	0,1658	0,7650	0,1540
0,6909	0,7907	0,1905	0,7671	0,1790	0,7305	0,1647
0,7508	0,7222	0,2139	0,6935	0,1852	0,6548	0,1611
0,8058	0,6381	0,2278	0,5972	0,1865	0,5563	0,1517
0,8704	0,5082	0,2575	0,4920	0,2007	0,4660	0,1574
0,9333	0,2616	0,2295	0,2803	0,1747	0,2970	0,1345
1	0	0	0	0	0	0

Tab. 7.31. Reduzierte Dampfdrücke der ternären Mischung
MEK/n-PropOH/PS 133n mit $\nu^0_{\text{MEK}} = 0,90$ ($\varphi^0_{\text{MEK}} = 0,9008$).

φ_{PS}	$\vartheta = 30,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 40,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 50,0^\circ\text{C}$	
	$P_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$P_{\text{red}}^{\text{PropOH}}$	$P_{\text{red}}^{\text{PropOH}}$	$P_{\text{red}}^{\text{MeOH}}$	$P_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$P_{\text{red}}^{\text{PropOH}}$
0	0,9124	0,2113	0,9658	0,2774	0,9687	0,3279
0,1579	0,9143	0,2197	0,9491	0,2805	0,9652	0,3404
0,1982	0,9095	0,2249	0,9588	0,292	0,9827	0,3693
0,2419	0,9078	0,2255	0,9476	0,2905	0,9588	0,3483
0,2876	0,9014	0,2292	0,9178	0,2899	0,9617	0,3598
0,3322	0,8944	0,2328	0,9373	0,3030	0,9647	0,3742
0,3784	0,8942	0,2417	0,9389	0,3138	0,9591	0,3780
0,4279	0,8789	0,2434	0,9151	0,3098	0,9483	0,3792
0,4761	0,8618	0,2484	0,8542	0,2730	0,9025	0,3432
0,5291	0,8528	0,2596	0,8641	0,3133	0,9017	0,3759
0,5808	0,8327	0,269	0,8332	0,3157	0,8641	0,3680
0,6349	0,8082	0,2803	0,8045	0,3177	0,8336	0,3612
0,6871	0,7754	0,2930	0,7698	0,3216	0,8036	0,3577
0,7492	0,7186	0,3086	0,6985	0,3136	0,7388	0,3502
0,8068	0,6428	0,3288	0,6071	0,3104	0,6345	0,3272
0,8701	0,5280	0,3533	0,5021	0,3051	0,5377	0,3128
0,9263	0,3241	0,3197	0,3336	0,2522	0,3904	0,2706
1	0	0	0	0	0	0

Tab. 7.32. Reduzierte Dampfdrücke der ternären Mischung
MEK/n-PropOH/PS 133n mit $n^0_{\text{MEK}} = 0,85$ ($\varphi^0_{\text{MEK}} = 0,8363$).

φ_{PS}	$\vartheta = 30,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 40,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 50,0^\circ\text{C}$	
	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{PropOH}}$	$p_{\text{red}}^{\text{PropOH}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MeOH}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{PropOH}}$
0	0,9716	0,1359	0,8809	0,2968	0,8167	0,3044
0,1591	0,9440	0,1400	0,8709	0,3032	0,8022	0,3176
0,1974	0,9324	0,1393	0,8901	0,3081	0,8149	0,3226
0,2412	0,9327	0,1438	0,8736	0,3076	0,7926	0,3231
0,2870	0,9175	0,1458	0,8467	0,3130	0,7910	0,3296
0,3304	0,9154	0,1527	0,8244	0,3170	0,7807	0,3341
0,3779	0,9000	0,1438	0,8210	0,3301	0,6597	0,3389
0,4275	0,8971	0,1534	0,7951	0,3333	0,7622	0,3498
0,4764	0,8827	0,1611	0,7864	0,3405	0,7248	0,3386
0,5273	0,8817	0,1700	0,7804	0,3463	0,7260	0,3541
0,5799	0,8407	0,1669	0,7340	0,3400	0,6506	0,3343
0,6352	0,8204	0,1797	--	--	--	--
0,6907	0,7794	0,1904	0,6563	0,3570	0,5715	0,3365
0,7486	0,7086	0,2138	0,5997	0,3636	0,5275	0,3334
0,8079	0,6226	0,2277	0,5546	0,3555	0,4357	0,3152
0,8695	0,4917	0,2574	0,5053	0,3654	0,3685	0,3082
0,9330	0,2492	0,2294	0,4960	0,3096	0,2487	0,2609
1	0	0	0	0	0	0

Tab. 7.33. Reduzierte Dampfdrücke der ternären Mischung
MEK/n-PropOH/PS 133n mit $n^0_{\text{MEK}} = 0,80$ ($\varphi^0_{\text{MEK}} = 0,8002$).

φ_{PS}	$\vartheta = 30,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 40,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 50,0^\circ\text{C}$	
	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{PropOH}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{PropOH}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{PropOH}}$
0	0,8022	0,3712	0,8093	0,3526	0,7549	0,3544
0,1584	0,7884	0,3783	0,7927	0,3660	0,7766	0,3650
0,1989	0,7865	0,3848	0,7876	0,3706	0,7840	0,3691
0,2422	0,7801	0,3881	0,7880	0,3798	0,8014	0,3747
0,2886	0,7742	0,3948	0,7790	0,3803	0,7881	0,3757
0,333	0,7717	0,4019	0,7698	0,3804	0,7423	0,3905
0,3786	0,7547	0,4041	0,7754	0,3858	0,7270	0,3961
0,4275	0,7406	0,4168	0,7470	0,4026	0,7344	0,4099
0,4798	0,7301	0,4191	0,7390	0,4080	0,7219	0,4156
0,5267	0,7015	0,4218	0,7052	0,4192	0,7072	0,4238
0,5803	0,6850	0,4324	0,6890	0,4115	0,6586	0,4264
0,6340	0,6544	0,4399	0,6411	0,4178	0,6185	0,4237
0,6839	0,6209	0,4571	0,6037	0,4290	0,5899	0,4357
0,7505	0,5699	0,4855	0,5414	0,4371	0,5200	0,4355
0,8015	0,5011	0,4829	0,4623	0,4181	0,4384	0,4036
0,8646	0,4075	0,4908	0,3816	0,4176	0,3672	0,3981
0,9246	0,3854	0,1487	0,0258	0,1109	0,0264	0,0994
1	0	0	0	0	0	0

Tab. 7.34. Reduzierte Dampfdrücke der ternären Mischung
MEK/n-PentOH/PS 133n mit $n^0_{\text{MEK}} = 0,95$ ($\varphi^0_{\text{MEK}} = 0,9508$).

φ_{PS}	$\vartheta = 40,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 50,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 60,0^\circ\text{C}$	
	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{PentOH}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{PentOH}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{PentOH}}$
0	0,8972	0,0775	0,9196	0,0759	0,0934	0,0934
0,1573	0,8701	0,0740	0,8888	0,0741	0,0941	0,0941
0,1979	0,8545	0,0776	0,8769	0,0681	0,0829	0,0829
0,2402	0,8585	0,0769	0,8816	0,0809	0,0978	0,0978
0,2864	0,8416	0,0822	0,8730	0,0866	0,0817	0,0817
0,3321	0,8279	0,0878	0,8520	0,0770	0,0723	0,0723
0,3785	0,8452	0,1192	0,8555	0,0799	0,0726	0,0726
0,4267	0,8209	0,1036	0,8437	0,0881	0,0732	0,0732
0,4763	0,8496	0,1133	0,8250	0,0878	0,0700	0,0700
0,5283	0,8225	0,0935	0,7753	0,0819	0,0703	0,0703
0,5798	0,7435	0,0789	0,7415	0,0753	0,0700	0,0700
0,6340	0,7041	0,0733	0,7097	0,0746	0,0700	0,0700
0,6892	0,6550	0,0731	0,6550	0,0746	0,0709	0,0709
0,7504	0,6169	0,0758	0,5974	0,0778	0,0713	0,0713
0,8070	0,4868	0,1453	0,4576	0,1451	0,1240	0,1240
0,8696	0,3781	0,1272	0,3659	0,1242	0,1140	0,1140
0,9313	0,1903	0,0910	0,1863	0,0793	0,0728	0,0728
1	0	0	0	0	0	0

Tab. 7.35. Reduzierte Dampfdrücke der ternären Mischung
MEK/n-PentOH/PS 133n mit $n^0_{\text{MEK}} = 0,90$ ($\varphi^0_{\text{MEK}} = 0,8927$).

φ_{PS}	$\vartheta = 40,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 50,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 60,0^\circ\text{C}$	
	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{PentOH}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{PentOH}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{PentOH}}$
0	0,8651	0,1627	0,8718	0,1883	0,8549	0,176
0,1585	0,8447	0,1737	0,8473	0,2028	0,8223	0,1761
0,1990	0,8418	0,2111	0,8357	0,2085	0,7797	0,2633
0,2415	0,8323	0,2099	0,8278	0,2077	0,7949	0,1999
0,2869	0,8356	0,2096	0,8132	0,2097	0,7751	0,2046
0,3322	0,8217	0,2155	0,8129	0,2159	0,7697	0,2139
0,3787	0,8050	0,2358	0,7861	0,2283	0,7391	0,1711
0,4303	0,7857	0,2195	0,7629	0,1978	0,6425	0,1447
0,4777	0,7702	0,2381	0,7125	0,1652	0,6561	0,1521
0,5288	0,7566	0,2620	0,6879	0,1794	0,5816	0,1367
0,5810	0,7100	0,2116	0,6675	0,1558	0,5817	0,1393
0,6355	0,6720	0,2170	0,6301	0,1565	0,6007	0,1568
0,6910	0,6241	0,1563	0,5925	0,1525	0,5476	0,1452
0,7491	0,5711	0,1508	0,5278	0,1513	0,4790	0,1438
0,8081	0,4970	0,0754	0,1584	0,0780	0,0643	0,0126
0,8703	0,4108	0,0617	0,3752	0,0624	0,3015	0,0594
0,9350	0,2223	0,0442	0,1919	0,0424	0,1197	0,0320
1	0	0	0	0	0	0

Tab. 7.36. Reduzierte Dampfdrücke der ternären Mischung
MEK/n-PentOH/PS 133n mit $w^0_{\text{MEK}} = 0,85$ ($\varphi^0_{\text{MEK}} = 0,8522$).

φ_{PS}	$\vartheta = 40,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 50,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 60,0^\circ\text{C}$	
	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{PentOH}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{PentOH}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{PentOH}}$
0	0,8469	0,1993	0,8462	0,2307	0,8734	0,2555
0,1588	0,8016	0,2073	0,8203	0,2298	0,8443	0,2587
0,1982	0,8022	0,2250	0,8258	0,2487	0,8419	0,2519
0,2422	0,7990	0,2249	0,8210	0,2466	0,8493	0,2853
0,2878	0,8005	0,2395	0,8133	0,2500	0,8395	0,2594
0,3307	0,7872	0,2294	0,808	0,2628	0,8357	0,2810
0,3789	0,7737	0,2411	0,7929	0,2614	0,8213	0,2667
0,4267	0,7583	0,2442	0,7913	0,2703	0,7962	0,2828
0,4768	0,7438	0,2546	0,7598	0,2722	0,7349	0,2243
0,5286	0,7305	0,2768	0,7456	0,2965	0,7114	0,2445
0,5790	0,6910	0,2683	0,6960	0,2534	0,6571	0,2167
0,6346	0,6457	0,2673	0,6351	0,2351	0,6450	0,2170
0,6876	0,5957	0,2299	0,5884	0,2294	0,6006	0,2148
0,7483	0,5380	0,2368	0,5231	0,2331	0,4986	0,2080
0,8075	0,4598	0,2242	0,4260	0,2247	0,4025	0,2000
0,8707	0,3522	0,1878	0,3837	0,1820	0,3480	0,1709
0,9326	0,2129	0,1513	0,2129	0,1552	0,2111	0,1345
1	0	0	0	0	0	0

Tab. 7.37. Reduzierte Dampfdrücke der ternären Mischung
MEK/n-PentOH/PS 133n mit $w^0_{\text{MEK}} = 0,80$ ($\varphi^0_{\text{MEK}} = 0,8028$).

φ_{PS}	$\vartheta = 40,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 50,0^\circ\text{C}$		$\vartheta = 60,0^\circ\text{C}$	
	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{PentOH}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{PentOH}}$	$p_{\text{red}}^{\text{MEK}}$	$p_{\text{red}}^{\text{PentOH}}$
0	0,7994	0,2754	0,8055	0,281	0,7871	0,2596
0,4452	0,7712	0,2888	0,7706	0,2797	0,7642	0,2900
0,1974	0,7689	0,2856	0,7787	0,2785	0,7430	0,2671
0,2425	0,7644	0,2858	0,7709	0,2999	0,7433	0,2684
0,2854	0,7592	0,2879	0,7748	0,3141	0,7425	0,2751
0,3320	0,7460	0,3062	0,7523	0,3154	0,7388	0,2985
0,3799	0,7353	0,3125	0,7363	0,322	0,7233	0,3011
0,4280	0,7134	0,3244	0,7144	0,3235	0,7004	0,3275
0,4765	0,6897	0,3204	0,6938	0,3306	0,6977	0,3234
0,5262	0,6757	0,3347	0,6712	0,3430	0,6736	0,2946
0,5806	0,6343	0,3489	0,6360	0,3371	0,6263	0,2892
0,6335	0,5694	0,3457	0,5598	0,3168	0,1407	0,2547
0,6908	0,5420	0,2913	0,5400	0,2859	0,5365	0,2827
0,7487	0,4877	0,2954	0,4775	0,2885	0,4774	0,2860
0,8085	0,1765	0,2269	0,1762	0,2084	0,4649	0,2799
0,8698	0,2355	0,2724	0,1937	0,2552	0,0627	0,0842
0,9345	0,1722	0,1811	0,1648	0,1801	0,1093	0,1361
1	0	0	0	0	0	0

Tab. 7.40. Kenngrößen zur Bestimmung der Scaling-Parameter für das System MEK/MeOH/PS 133n.

$\Delta\varphi$	$\frac{\Delta\rho}{\text{g/cm}^{-1}}$	$\frac{\sigma}{\text{mN/m}}$	$10^5 \cdot \varepsilon$	δ/δ_{\max}
$\vartheta = 30, 0^\circ\text{C}$				
0,3337	0,0651	0,0246	19,64	0,0342
0,2759	0,0384	0,0055	8,224	0,0224
0,2499	0,0465	0,0065	5,854	0,0171
0,2944	0,0575	0,0215	15,17	0,0269
0,3211	0,0612	0,0135	19,14	0,0315
0,3518	0,0694	0,0167	27,69	0,0381
$\vartheta = 40, 0^\circ\text{C}$				
0,2672	0,0277	0,0012	3,256	0,0251
0,2859	0,0326	0,0018	7,873	0,0313
0,2740	0,0237	0,0010	5,751	0,0274
0,2984	0,0430	0,0052	12,13	0,0340
0,3118	0,0470	0,0138	24,09	0,0395
0,3430	0,0554	0,0081	38,68	0,0477
0,3844	0,0613	0,0156	65,78	0,0593
$\vartheta = 50, 0^\circ\text{C}$				
0,2164	0,0000	0,0000	9,913	0,1671
0,2839	0,0344	0,0012	33,07	0,2065
0,3045	0,0347	0,0035	39,60	0,2025
0,3245	0,0553	0,0106	78,49	0,2340
0,3573	0,0642	0,0115	106,9	0,2649

Tab. 7.41. Kenngrößen zur Bestimmung der Scaling-Parameter für das System MEK/n-PropOH/PS 133n.

$\Delta\varphi$	$\frac{\Delta\rho}{\text{g/cm}^{-1}}$	$\frac{\sigma}{\text{mN/m}}$	$10^5 \cdot \varepsilon$	δ/δ_{\max}
$\vartheta = 30, 0^\circ\text{C}$				
0,4067	0,0282	0,0012	10,21	0,1922
0,4297	0,0343	0,0015	17,26	0,1976
0,4472	0,0326	0,0019	20,57	0,2011
0,5212	0,0585	0,0052	58,28	0,2277
0,5492	0,0619	0,0085	66,23	0,2326
0,5903	0,0697	0,0116	10,28	0,2484
0,3846	0,0045	0,0005	7,456	0,1868

$\Delta\varphi$	$\frac{\Delta\rho}{\text{g/cm}^{-1}}$	$\frac{\sigma}{\text{mN/m}}$	$10^5 \cdot \varepsilon$	$\delta/\delta_{\text{max}}$
$\vartheta = 40,0^\circ\text{C}$				
0,2958	0,0294	0,0006	62,43	0,2366
0,2958	0,0219	0,0010	64,91	0,2366
0,2958	0,0270	0,0010	72,96	0,2366
0,3477	0,0368	0,0026	105,0	0,2490
0,3783	0,0414	0,0050	147,1	0,2592
0,4094	0,0487	0,0067	--	0,2772
0,4409	0,0677	0,0178	--	0,2925
0,4823	0,0780	0,0214	--	0,3046
$\vartheta = 50,0^\circ\text{C}$				
0,2981	0,0382	0,0029	112,5	0,2661
0,3138	0,0425	0,0045	146,4	0,2747
0,3138	0,0175	0,0007	146,3	0,2747
0,3546	0,0514	0,0033	218,8	0,2946
0,3916	0,0663	0,0152	326,3	0,3187
0,4249	0,0760	0,0319	423,8	0,3372
0,4713	0,0871	0,0492	544,7	0,3571
0,5102	0,0853	0,0538	673,6	0,3745
0,3138	0,0458	0,0019	146,3	0,2747

Tab. 7.42. Kenngrößen zur Bestimmung der Scaling-Parameter für das System MEK/n-PentOH/PS 133n.

$\Delta\varphi$	$\frac{\Delta\rho}{\text{g/cm}^{-1}}$	$\frac{\sigma}{\text{mN/m}}$	$10^5 \cdot \varepsilon$	$\delta/\delta_{\text{max}}$
$\vartheta = 30,0^\circ\text{C}$				
0,2703	0,0314	0,0018	9,684	0,0381
0,3515	0,0459	0,0066	27,14	0,0617
0,2166	0,0219	0,0004	6,888	0,0316
0,2765	0,0350	0,0019	13,65	0,0424
0,3137	0,0429	0,0033	24,73	0,0526
0,3515	0,0473	0,0080	35,04	0,0617
0,4045	0,0516	0,0120	50,18	0,0784
0,4215	0,0557	0,0140	64,34	0,0835
0,4606	0,0534	0,0159	--	0,1101

$\Delta\varphi$	$\frac{\Delta\rho}{\text{g/cm}^{-1}}$	$\frac{\sigma}{\text{mN/m}}$	$10^5 \cdot \varepsilon$	δ/δ_{\max}
$\vartheta = 40,0^\circ\text{C}$				
0,4358	0,0382	0,0005	--	0,0151
0,4358	0,0375	0,0025	--	0,0151
0,4358	0,0036	0,0004	--	0,0151
0,4358	0,0342	0,0006	--	0,0151
0,4576	0,0441	0,0061	2,187	0,0258
0,3889	0,0248	0,0006	--	0,0026
0,4576	0,0347	0,0027	1,971	0,0258
0,4600	0,0380	0,0065	5,638	0,0338
0,4961	0,0387	0,0048	2,451	0,0580
0,5147	0,0552	0,0190	36,59	0,0737
0,5276	0,0478	0,0132	47,04	0,0860
$\vartheta = 50,0^\circ\text{C}$				
0,4718	0,0308	0,0003	--	0,0267
0,4718	0,0293	0,0006	--	0,0267
0,4718	0,0307	0,0019	1,027	0,0267
0,4718	0,0347	0,0006	0,5694	0,0267
0,4057	0,0285	0,0004	--	0,0073
0,4452	0,0392	0,0015	--	0,0127
0,4831	0,0312	0,0026	--	0,0316
0,5136	0,0347	0,0061	18,04	0,0531
0,5434	0,0550	0,0166	35,04	0,0707
0,5534	0,0584	0,0200	48,79	0,0859
0,5825	0,0671	0,0186	68,92	0,0997
0,5825	0,0634	0,0157	72,34	0,0997
0,6056	0,0755	0,0406	85,87	0,1117

Tab. 7.43. Kenngrößen zur Bestimmung der Scaling-Parameter für das System TL/EtOH/PDMS 50n.

$\Delta\varphi$	$\frac{\Delta\rho}{\text{g/cm}^{-1}}$	$\frac{\sigma}{\text{mN/m}}$	$10^4 \cdot \varepsilon$	δ/δ_{\max}
$\vartheta = 30,0^\circ\text{C}$				
0,2068	0,0233	0,0059	--	0,0119
0,2562	0,0351	0,0091	4,069	0,0393
0,2974	0,0427	0,0280	6,310	0,0698
0,3323	0,0507	0,0240	9,576	0,1033
0,3588	0,0566	0,0634	12,38	0,1264
0,3854	0,0619	0,0543	16,05	0,1551

$\Delta\varphi$	$\frac{\Delta\rho}{\text{g/cm}^{-1}}$	$\frac{\sigma}{\text{mN/m}}$	$10^4 \cdot \varepsilon$	δ/δ_{\max}
0,4157	0,0687	0,0917	22,77	0,1977
0,1452	0,0217	0,0012	--	0,0134
0,2024	0,0343	0,0114	3,983	0,0410
0,2555	0,0433	0,0080	6,463	0,0682
0,3025	0,0512	0,0280	9,242	0,1006
0,3363	0,0618	0,0402	12,68	0,1248
0,3664	0,0612	0,0606	16,43	0,1547
$\vartheta = 40,0^\circ\text{C}$				
0,1959	0,0455	0,0238	--	0,0749
0,2325	0,0474	0,0317	3,224	0,0981
0,3056	0,0582	0,0192	6,493	0,1491
0,3469	0,0621	0,0752	9,327	0,1814
0,3748	0,0654	0,0575	11,55	0,2043
0,4086	0,0740	0,1087	15,31	0,2442
0,4378	0,0787	0,1078	19,24	0,2794
0,4671	0,0812	0,1555	22,68	0,3093
$\vartheta = 50,0^\circ\text{C}$				
0,1248	0,0300	0,0071	1,327	0,0634
0,2376	0,0520	0,0285	4,999	0,1248
0,3189	0,0640	0,0163	10,26	0,1805
0,3600	0,0689	0,0731	14,66	0,2230
0,4137	0,0753	0,0999	23,66	0,2885
0,3271	0,0714	0,0368	10,33	0,1900
0,4636	0,0762	0,1317	31,05	0,3384
$\vartheta = 60,0^\circ\text{C}$				
0,1850	0,0477	0,0153	3,118	0,0656
0,2634	0,0574	0,0207	6,958	0,1385
0,3038	0,0622	0,0498	11,54	0,1886
0,3524	0,0658	0,0676	15,43	0,2416
0,3944	0,0702	0,0921	22,17	0,2909
0,4441	0,0783	0,1234	30,46	0,3588
0,4879	0,0881	0,1887	--	0,4265

Tab. 7.44. Ergebnisse aus den Korrelationen zwischen der Grenzflächenspannung und der Konodenlänge.

Systembezeichnung	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\Delta\varphi}$	μ/β
MEK/MeOH/PS 133n	30,0	72,579	7,405
	40,0	17,036	7,250
	50,0	26,072	7,508
MEK/n-PropOH/PS 133n	30,0	0,491	6,929
	40,0	3,752	6,884
	50,0	5,619	6,210
MEK/n-PentOH/PS 133n	30,0	1,031	4,951
	40,0	10,967	10,176
	50,0	24,723	12,538
TL/EtOH/PDMS 50n	30,0	3,398	4,153
	40,0	0,593	2,008
	50,0	0,711	2,221
	60,0	0,984	2,495

Tab. 7.45. Ergebnisse aus den Korrelationen zwischen der Grenzflächenspannung und der Konodenlänge bzw. dem gewichtsmittleren Molekulargewicht ($a = 0,5$).

Systembezeichnung	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	C	b	
MEK/MeOH/PS 133n	30,0	0,1397	7,405	
	$\bar{M}_w^a = 270100 \text{ g/mol}$	40,0	0,0328	7,250
		50,0	0,0502	7,509
MEK/n-PropOH/PS 133n	30,0	0,00095	6,929	
	$\bar{M}_w^a = 270100 \text{ g/mol}$	40,0	0,0072	6,884
		50,0	0,0110	6,209
MEK/n-PentOH/PS 133n	30,0	0,002	4,951	
	$\bar{M}_w^a = 270100 \text{ g/mol}$	40,0	0,192	12,637
		50,0	0,018	12,538
TL/EtOH/PDMS 50n	30,0	0,0130	4,154	
	$\bar{M}_w^a = 74000 \text{ g/mol}$	40,0	0,0022	2,008
		50,0	0,0026	2,221
		60,0	0,0041	2,680

Tab. 7.46. Ergebnisse aus den Korrelationen zwischen Hump-Energie und der Konodenlänge.

Systembezeichnung	$\vartheta/^\circ\text{C}$	$\varepsilon_{\Delta\varphi}$	ξ/β
MEK/MeOH/PS 133n	30,0	0,192	4,948
	40,0	0,446	5,168
	50,0	0,934	5,012
MEK/n-PropOH/PS 133n	30,0	0,665	5,624
	40,0	0,014	2,246
	50,0	0,275	4,417
MEK/n-PentOH/PS 133n	30,0	0,218	5,023
	40,0	0,159	4,994
	50,0	0,139	4,803
TL/EtOH/PDMS 50n	30,0	0,092	3,801
	40,0	0,173	5,505
	50,0	0,123	5,345
	60,0	0,043	3,890

Tab. 7.47. Ergebnisse aus den Korrelationen zwischen der Grenzflächenspannung und der Hump-Energie.

Systembezeichnung	$\vartheta/^\circ\text{C}$	σ_ε	φ
MEK/MeOH/PS 133n	30,0	41,205	0,947
	40,0	27,974	1,016
	50,0	82,904	1,280
MEK/n-PropOH/PS 133n	30,0	25,113	1,116
	40,0	15282	2,283
	50,0	349816	2,992
MEK/n-PentOH/PS 133n	30,0	796,51	1,462
	40,0	0,534	0,452
	50,0	2,270	0,629
TL/EtOH/PDMS 50n	30,0	152,770	1,219
	40,0	13,786	0,762
	50,0	26,900	0,915
	60,0	36,615	0,984

Tab. 7.48. Ergebnisse aus den Korrelationen zwischen der Grenzflächenspannung und dem normierten Abstand der Konoden zum kritischen Punkt.

Systembezeichnung	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	a	b
MEK/MeOH/PS 133n	30,0	40,539	2,556
	40,0	144,690	3,202
	50,0	918,460	3,971
MEK/n-PropOH/PS 133n	30,0	5300	9,288
	40,0	45389	12,117
	50,0	57076	13,402
MEK/n-PentOH/PS 133n	30,0	72,875	3,371
	40,0	8,548	2,195
	50,0	0,793	1,604
TL/EtOH/PDMS 50n	30,0	0,673	1,303
	40,0	0,649	1,369
	50,0	0,837	1,713
	60,0	0,888	1,834