

Über osmotische und Quellungsgleichgewichte von Polystyrol.

Von

J. W. Breitenbach und H. P. Frank.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. März 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 15. April 1948.)

Die begrenzte Mischbarkeit zweier niedrigmolekularer Flüssigkeiten ist eine energetisch bedingte Erscheinung. Die Entmischung ist hier ein Extremfall für endotherme Mischungen. Aus den gleichen Gründen kann es auch bei Systemen, deren eine Komponente ein hochmolekularer Stoff ist, zur Entmischung kommen. Für einen solchen Fall ist es charakteristisch, daß die Konzentration des Polymeren in einer Phase sehr gering ist, die Aktivität der Flüssigkeit in der Phase, die das Polymere enthält, also praktisch gleich eins wird.

Außer dieser energetisch bedingten beschränkten Mischbarkeit ist bei den Hochmolekularen noch eine ganz andersartige möglich, und zwar dann, wenn zwischen den Fadenmolekeln des Hochpolymeren eine gewisse Anzahl von chemischen Bindungen vorhanden ist. Solche vernetzte Hochpolymere können sich auch bei günstigen energetischen Bedingungen in einer Flüssigkeit nicht vollständig lösen, sondern entsprechend ihrer inneren Struktur — ihrem Vernetzungsgrad — nur eine beschränkte Menge Flüssigkeit unter Beibehaltung ihrer Gestalt aufnehmen. Diese Erscheinung wird als begrenzte Quellbarkeit bezeichnet. Da es sich hier um ein Gleichgewicht mit der reinen Flüssigkeit handelt, erreicht die Aktivität der Flüssigkeit im Polymeren im Gleichgewicht streng den Wert eins.

Quellungssysteme von der zuletzt beschriebenen Art, oder, wie wir kurz sagen wollen „Quellungen“, sind in vielen Beziehungen wichtig, z. B. bilden sie das Milieu, in dem sich ein großer Teil der Lebensvorgänge abspielen. Abgesehen davon ist die Behandlung von Systemen, in denen für eine Komponente der Begriff des Molekulargewichts seine Bedeutung verliert, grundsätzlich interessant.

Wir haben als chemisch möglichst gut definierte Modellsubstanz für unsere Untersuchungen Mischpolymerisate von Styrol mit wenig p-Divinylbenzol verwendet,¹ welches wir nach Entfernung der noch löslichen Anteile durch Extraktion mit Benzol in verschiedenen organischen Flüssigkeiten quellen ließen.

Es schien uns wichtig, an diesem homöopolaren System, bei dem sich die Vernetzungsstellen chemisch fast nicht von den Kettengliedern unterscheiden, die für die Quellung charakteristischen thermodynamischen Funktionen zu ermitteln und einen Vergleich mit den entsprechenden Funktionen für Lösungen löslicher unvernetzter Polystyrole durchzuführen.

I. Verwendete Substanzen.

Polystyrol 1: Eine Fraktion eines durch Polymerisation während 48 Stdn. bei 100° C rein thermisch polymerisierten Styrols. Verwendet für osmotische Messungen und Entquellungsmessungen. $[\eta]$ in Toluol = 0,0845.

Polystyrol 2: Eine Fraktion eines unter den gleichen Bedingungen wie Polystyrol 1, aber bei 150° C hergestellten Polymerisates. Verwendet für osmotische Messungen. $[\eta]$ in Toluol = 0,0468.

Polystyrol 3: Mischpolymerisat aus Styrol und 0,09% p-Divinylbenzol. Polymerisiert mit 0,5% Benzoylperoxyd während 24 Stdn. bei 65° C. Extrahiert mit Benzol. Ein unter den gleichen Bedingungen, aber ohne p-Divinylbenzol hergestelltes Polymerisat ergibt $[\eta]$ in Toluol = 0,078.

Polystyrol 4: Ebenso wie Polystyrol 3, aber mit 0,12% p-Divinylbenzol.

Polystyrol 5: Ebenso wie Polystyrol 3, aber mit 0,15% p-Divinylbenzol.

Polystyrol 6: Ebenso wie Polystyrol 3, aber mit 0,3% p-Divinylbenzol.

Die verwendeten Flüssigkeiten Benzol, Toluol, Methyläthylketon, Chloroform, Dioxan, Aceton, Cyclohexan und Methanol wurden in bestmöglich erhältlichem Reinheitsgrad verwendet, getrocknet und durchwegs einmal fraktioniert.

Tabelle I.

Nr.	p-Divinylbenzol- gehalt in Ge- wichtsprozenten	Benzollösliche Anteile in Ge- wichtsprozenten	Gleichgewichts- quellung in Benzol, 20° C, Gewichts- bruch Polystyrol
3	0,09	29,7	0,0290
4	0,12	18,7	0,0460
5	0,15	14,2	0,0690
6	0,3	1,6	0,1365

In Tabelle I soll ein kurzer vorläufiger Überblick über das Quellungsverhalten der von uns verwendeten vernetzten Polystyrole 3 bis 6 gegeben werden. Im Mischungsbereich unterhalb ungefähr 0,05% p-Divinyl-

¹ H. Staudinger und W. Heuer, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1164 (1935).

benzol entstehen bei den gewählten Polymerisationsbedingungen lösliche Polymerisate, deren Grundviskosität allerdings gegenüber unter gleichen Bedingungen polymerisiertem reinem Styrol erhöht ist. Oberhalb 0,3% p-Divinylbenzol entstehen sogenannte inhomogene Polymerisate,² die für unsere Zwecke nicht verwendbar sind.

II. Versuchsmethodik.

Das erste Ziel unserer Untersuchungen war die Bestimmung der partiellen molaren freien Verdünnungsenthalpie ΔG_1 sowie deren Temperaturabhängigkeit bei begrenzt quellbaren und bei löslichen Polystyrolen, woraus sich die partielle molare Verdünnungsentropie ΔS_1 und die partielle molare Verdünnungsenthalpie ΔH_1 berechnen lassen.

ΔG_1 ist durch die Beziehung

$$\Delta G_1 = -\pi \cdot V_1 \quad (1)$$

gegeben, wobei π den osmotischen Druck bzw. den Quellungsdruck und V_1 das partielle Molvolumen der Flüssigkeitskomponente in der Lösung bzw. Quellung von bestimmter Zusammensetzung bedeutet. Diese beiden Größen sind also experimentell zu ermitteln.

1. *Messung des osmotischen Druckes.* Es wurde im wesentlichen die von G. V. Schulz beschriebene Methode und Apparatur angewendet.³ Die verwendeten Osmometer hatten einen Fassungsraum von ungefähr 5 ccm. Nach Einfüllen der Lösung und Aufsetzen der Kapillare wurde unter Berücksichtigung der kapillaren Steighöhe der Flüssigkeit diejenige Niveaudifferenz gegenüber dem äußeren Flüssigkeitsniveau eingestellt, die etwa zu erwarten war. Die Messungen wurden bei 20,00° C ($\pm 0,03$) in einem Wasserthermostaten durchgeführt. Es wurde nun die Gleichgewichtseinstellung des Meniskus abgewartet und erst nach mindestens zwölfstündiger Konstanz derselben die Messung unterbrochen. Hierauf wurde das gesamte Osmometer, ohne die osmotische Zelle aus der umgebenden Flüssigkeit zu entfernen, in einen zweiten Thermostaten von 40,00° C ($\pm 0,05$) eingebracht. Infolge thermischer Ausdehnung der Lösung stieg der Meniskus innerhalb kurzer Zeit stark an, wobei sich natürlich das Volumen der Lösung beträchtlich ändert. Nachdem die thermische Ausdehnung zum Stillstand gekommen war, wurde wieder durch Änderung des äußeren Flüssigkeitsniveaus der bei 40,0° C zu erwartende Wert eingestellt und die Gleichgewichtseinstellung in der gleichen Weise wie oben abgewartet. Anschließend wurde nochmals bei 20,0° C gemessen, und falls die beiden Messungen bei 20,0° C nicht innerhalb $\pm 1\%$ übereinstimmten, wurde die Meßreihe verworfen. Die Messungen bei 20 und 40° wurden schließlich rechnerisch auf konstantes Volumen bezogen, was bei Kenntnis des Zellvolumens, des Kapillarradius sowie der Art der Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration leicht möglich ist.

Als Membranen wurden zum Teil Ultracellafilter fein, zum Teil feinst verwendet. Ein Unterschied zwischen diesen beiden Typen hinsichtlich

² J. W. Breitenbach und H. P. Frank, Mh. Chem. 78, 293 (1948).

³ G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. A 176, 317 (1936).

des osmotischen Gleichgewichtes war nicht festzustellen. Die Undurchlässigkeit der Membranen für Polymermolekel wurde in der Weise geprüft, daß die Gesamtmenge der äußeren Flüssigkeit (ungefähr 300 ccm) auf wenige Kubikzentimeter eingedampft wurde und durch ausreichende Zugabe von Äthanol das eventuell aus der Zelle ausgetretene Polystyrol gefällt wurde. Diese Prüfung verlief durchwegs negativ, d. h. es traten höchstens minimale Trübungen auf. Die Membranen wurden in der von *G. V. Schulz* angegebenen

Weise für die Messung in entsprechenden Lösungsmitteln vorbereitet.

Als Dichtungsmittel für den Schliffaufsatz wurde in Benzol und Toluol ein Gemisch aus Glycerin, Mannit und Dextrin⁴ und für Methyläthylketon Apiezonfett R (Leybold) verwendet.

Gemessen wurde, wie bereits erwähnt, in Benzol, Toluol und Methyläthylketon bei 20,0 und 40,0° C (in einem Fall auch bei 60,0° C), die Konzentration an Polystyrol wurde zwischen 10 g und 30 g pro Liter Lösung variiert.

2. *Messung des Quellungsdruckes.* Wir versuchten zuerst den Quellungsdruck nach der von *Posnjak*⁵ angegebenen Methode zu messen. Wir mußten die *Posnjaksche* Apparatur in einigen Punkten abändern, da uns Quellungsdrucke in der Nähe des Quellungs-gleichgewichtes, also sehr wenig von Null verschieden, interessierten. Wir verzichten hier auf eine nähere Beschreibung unserer Apparatur und der damit erhaltenen Ergebnisse, die zwar größenordnungsmäßig richtig, aber doch nicht genau genug für eine quantitative thermodynamische Auswertung waren.

Zur exakten Bestimmung des Quellungsdruckes verwendeten wir schließlich die von *Boyer*⁶ angegebene Entquellungsmethode. Sie beruht darauf,

daß die Aktivität der im Gleichgewicht mit der Quellung befindlichen Flüssigkeit durch Auflösen eines Stoffes erniedrigt wird, der infolge seiner Molekülgröße nicht in das Gel eindringen kann. Im Gleichgewicht ist dann der Quellungsdruck des Gels gleich dem osmotischen Druck der Lösung. Da wir zu dem eingangs erwähnten Vergleich sowieso osmotische Messungen an löslichen Polystyrolen durchführen mußten, verwendeten wir auch für die Entquellungsmessungen Polystyrollösungen von gemessenen osmotischen Drucken.

Die Messungen wurden in der Weise durchgeführt, daß zylindrische Scheibchen von Polystyrol 3, 4 und 5 in der entsprechenden Flüssigkeit gequollen wurden. Die Proben wurden dann an einem Draht aufgespießt und durch eine Stellschraube fixiert in die Quellungsfüssigkeit eingebracht (s. Abb. 1). Die Versuchsgefäße waren oben mit einem Kühlmantel und mit einem Rückflußrohr versehen, um Verdampfung von Flüssigkeit zu verhindern. In dieser Form wurden die Proben bis zur Gleichgewichtseinstellung

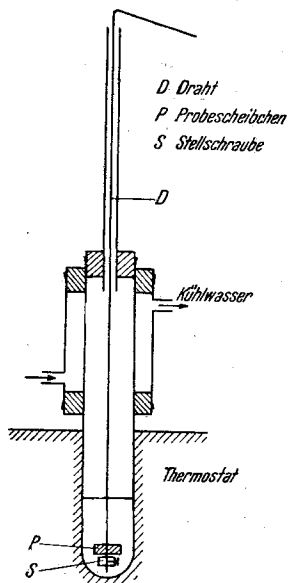


Abb. 1. Gerät für Quellungs- bzw. Entquellungsmessungen.

⁴ *Meloche* und *Frederich*, *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 3265 (1932).

⁵ *E. Posnjak*, *Kolloid-Beih.* **12**, 417 (1912).

⁶ *R. F. Boyer*, *J. chem. Physics* **13**, 363 (1945).

im Wasserthermostaten bei 20,0° C belassen. Die Probe wurde dann mit Hilfe des Drahtes herausgezogen, die Stellschraube gelöst, die Probe vorsichtig von anhaftender Flüssigkeit befreit und gewogen. Bei Quellen in relativ konzentrierten Lösungen, die dementsprechend viskos waren, wurde das Scheibchen nach der Gleichgewichtseinstellung rasch mit dem entsprechenden Lösungsmittel abgespült, um anhaftende Flüssigkeit zu entfernen, vorsichtig von anhaftendem Lösungsmittel befreit und wie oben gewogen.

Bei den Messungen bei hoher Temperatur (60,0°) wurde, um ein Verdampfen von Lösungsmittel beim Öffnen des Gefäßes nach Möglichkeit zu verhindern, vor dem Öffnen das Gleichgewicht durch kurzwährendes Abkühlen in Eiswasser eingefroren und dann wie oben weiterbehandelt.

Eine derartige kurze Abschreckung ändert den Gleichgewichtswert des Quellungsgrades nicht in meßbarem Ausmaß, wie experimentell überprüft wurde. Dies ist begreiflich, wenn man die Langsamkeit der Gleichgewichtseinstellung in derartigen Fällen in Erwägung zieht.

Die Flüssigkeitsmenge war in Bezug auf das Gewicht der gequollenen Probe so gewählt, daß die beim Entquellen aus der Probe austretende Flüssigkeit praktisch keine Konzentrationsänderung in der flüssigen Phase verursachte.

Es wurde jeweils an einer Probe mehrmals hintereinander bei 20,0 und 60,0° C gemessen, um die reversible Gleichgewichtseinstellung zu kontrollieren.

Nach Durchführung einer Versuchsreihe, d. h. Entquellungsmessungen bei steigender Konzentration der Lösung bei 20,0 und 60,0° C an ein und demselben Scheibchen, wurde dieses zuerst in Alkohol entquellen und hierauf bei etwa 100° C im Vakuum getrocknet und gewogen. Trotz der verhältnismäßig primitiven Versuchsmethodik sind die Meßergebnisse recht gut reproduzierbar.

3. *Volumänderung beim Mischen.* Um V_1 bzw. die Differenz zwischen V_1 und V_0 zu bestimmen, wurde folgende Methode angewendet: In einem Dilatometer wurde die Volumänderung gemessen, die beim Quellen von Polystyrol 4 bei 20,0° C in verschiedenen Flüssigkeiten auftritt. Diese Methode hat gegenüber den sonst in solchen Fällen üblichen Dichtemessungen den Vorteil einer sehr wesentlich erhöhten Empfindlichkeit.

III. Ergebnisse.

1. *Osmotischer Druck.* Die Ergebnisse unserer osmotischen Messungen sind in Abb. 2, 3, 4 und in Tabelle 2 zusammengefaßt.

In dem von uns untersuchten Konzentrationsbereich nehmen sowohl bei 20,0 als auch bei 40,0° C die π/c -Werte linear mit c zu. Die Neigung der π/c -Geraden ist für Polystyrol 1 und 2 in Toluol innerhalb der Meßgenauigkeit identisch. Bei linearer Extrapolation $\lim_{c \rightarrow 0} \pi/c$, wie von einigen

Autoren vorgeschlagen wurde, ergeben sich in verschiedenen Lösungsmitteln sehr verschiedene Grenzwerte (Abb. 3, 4), das heißt verschiedene Molekulargewichte. Wenn man nun das Molekulargewicht des Polystyrols für die Grenze $c \rightarrow 0$ als lösungsmittelunabhängig ansehen will, so ist man gezwungen, eine Krümmung der π/c -Funktion im Bereich sehr kleiner Konzentrationen anzunehmen. Diese Ansicht wird durch

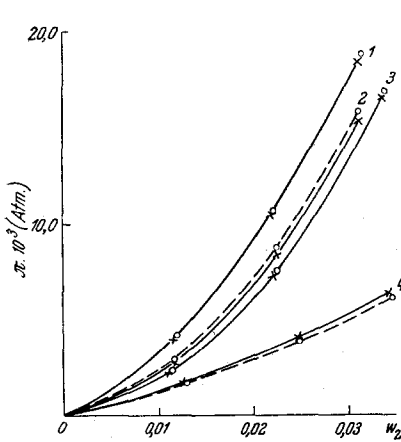


Abb. 2. Osmotischer Druck π in Abhängigkeit vom Gewichtsbruch des Polystyrols in der Lösung w_2 bei 20,0 und 40,0° C.

1. Polystyrol 2 in Toluol
20,0° - x -, 40,0° - o -
2. Polystyrol 1 in Benzol
20,0° - x -, 40,0° - o -
3. Polystyrol 1 in Toluol
20,0° - x -, 40,0° - o -
4. Polystyrol 1 in Methyläthylketon
20,0° - x -, 40,0° - o -

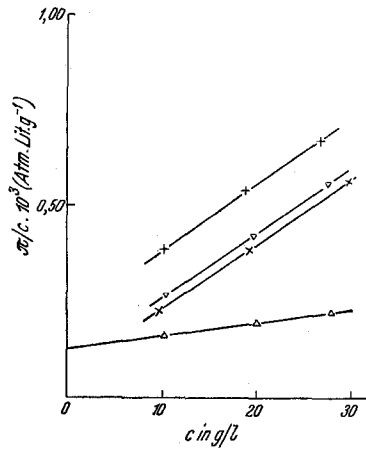


Abb. 3. π/c in Abhängigkeit von der Konzentration des Polystyrols in g/l bei 20,0° C.

- Polystyrol 2 in Toluol - + -,
Polystyrol 1 in Toluol - x -,
Polystyrol 1 in Methyläthylketon - Δ -,
Polystyrol 1 in Benzol - ▽ -.

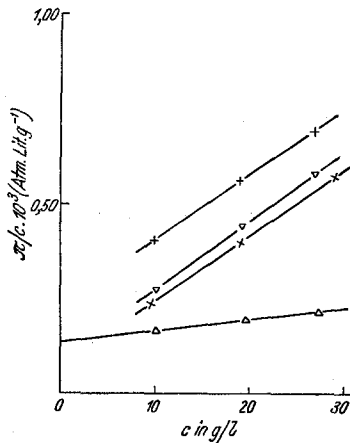


Abb. 4. π/c in Abhängigkeit von der Konzentration des Polystyrols in g/l bei 40,0° C.

- Polystyrol 2 in Toluol - + -, Polystyrol 1 in Toluol - x -,
" 1 " Methyläthylketon - Δ -, " 1 " Benzol - ▽ -.

⁷ A. Dobry und M. Quang Chou-Hwin, J. Chim. physique **36**, 296 (1939).
— P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. **65**, 372 (1943).

osmotische Messungen bei sehr kleinen Konzentrationen⁷ gestützt. Das von uns für Polystyrol 1 verwendete Molekulargewicht von 192000 wurde allerdings durch lineare Extrapolation $\lim_{c \rightarrow 0} \pi/c$ in Methyläthylketonlösungen ermittelt. Aus Abb. 3 und 4 ergibt sich aber, daß infolge des flachen Vorlaufs der π/c -Funktion in diesem Fall der in Kauf genommene Fehler jedenfalls sehr klein wird.

Die Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes in Toluol ist so gering, daß man beim Auftragen des osmotischen Druckes gegen w_2 , den Gewichtsbruch des Polymeren in der Lösung (Abb. 2), eine Kurve erhält, auf der sowohl die Meßpunkte bei 20,0 als auch die bei 40,0° liegen (auch der einzelne Meßpunkt bei 60,0° kommt auf diese Kurve zu liegen). In Benzol

Tabelle 2. Messung osmotischer Drucke.

Temperatur °C	Konzentration		$\pi \cdot 10^3$ (Atm.)	$\pi/c \cdot 10^3$
	c; g/l	w_2 ; Gew.-Bruch		
Polystyrol 1 in Toluol.				
20,0	9,65	0,0112	2,19	0,227
40,0	9,50	0,0110	2,25	0,237
20,0	19,40	,0223	7,39	0,380
40,0	19,06	,0225	7,48	0,392
20,0	29,7	,0341	16,54	0,557
40,0	29,0	,0341	16,70	0,576
60,0	29,0	,0349	17,45	0,610
Polystyrol 2 in Toluol.				
20,0	10,10	0,0116	3,91	0,387
40,0	9,95	0,0117	4,05	0,407
20,0	19,15	0,0221	10,38	0,542
40,0	18,75	0,0221	10,58	0,564
20,0	27,2	0,0313	18,30	0,6725
40,0	26,9	0,0316	18,76	0,697
Polystyrol 1 in Benzol.				
20,0	10,40	0,0118	2,77	0,267
40,0	10,12	0,0118	2,83	0,279
20,0	19,80	0,0225	8,32	0,420
40,0	19,50	0,0226	8,67	0,4445
20,0	27,6	0,0313	15,32	0,555
40,0	27,0	0,0313	15,68	0,581
Polystyrol 1 in Methyläthylketon.				
20,0	10,14	0,0126	1,65	0,163
40,0	10,00	0,0127	1,67	0,167
20,0	20,0	0,0247	3,97	0,199
40,0	19,6	0,0248	3,86	0,197
20,0	28,0	0,0345	6,29	0,225
40,0	27,5	0,0347	6,09	0,221

Tabelle 3. Entquellungsmessungen. Als lösliches Polymeres wurde in allen Fällen Polystyrol I verwendet.

Temperatur 20,0° C			Temperatur 60,0° C		
Lösung Konz. g/l	Quellung Konz. w_2	Quellungs- druck $\pi \cdot 10^3$ (Atm.)	Lösung Konz. g/l	Quellung Konz. w_2	Quellungs- druck $\pi \cdot 10^3$ (Atm.)
Polystyrol 3 in Benzol.					
0	0,0271	0	0	0,0282	0
9,47	0,0306	2,4	9,09	0,0320	2,6
28,37	0,0427	16,2	27,30	0,0452	17,2
45,5	0,0589	39,5	43,9	0,0608	42,3
Polystyrol 4 in Benzol.					
0	0,0468	0	0	0,0500	0
4,82	0,0480	0,8			
9,83	0,0495	2,5	9,55	0,0527	2,8
20,03	0,0531	8,6			
28,85	0,0596	16,8	28,07	0,0630	18,1
39,40	0,0673	30,0			
49,55	0,0762	46,4	48,40	0,0784	49,9
Polystyrol 5 in Benzol.					
0	0,0656	0	0	0,0685	0
9,47	0,0666	2,4	9,09	0,0700	2,6
28,37	0,0724	16,2	27,30	0,0764	17,2
45,5	0,0822	39,5	43,9	0,0859	42,3
Polystyrol 4 in Toluol (Gleichgewichtsquellung 20,0° in Benzol $w_2 = 0,0504$).					
0	0,0534	0	0	0,0559	0
10,18	0,0556	2,4	9,75	0,0577	2,5
29,05	0,0632	16,0	27,86	0,0656	16,3
48,65	0,0769	42,8	46,65	0,0795	43,4
Polystyrol 4 in Methyläthylketon (Gleichgewichtsquellung 20,0° in Benzol $w_2 = 0,0428$).					
0	0,1104	0	0	0,1196	0
10,00	0,1123	1,6	9,50	0,1212	1,6
29,5	0,1172	6,8	28,2	0,1249	6,3
48,0	0,1254	14,1	45,5	0,1321	12,2

und Methyläthylketon ist die Temperaturabhängigkeit etwas größer; die entsprechenden Kurven fallen daher etwas mehr auseinander. Zur Temperaturabhängigkeit von ΔG_1 trägt natürlich sowohl die Temperaturabhängigkeit von π als auch die von V_1 bei.

2. *Quellungsdruck.* In Tabelle 3 und Abb. 5 sind die Ergebnisse der Entquellungsmessungen bei 20,0 und 60,0° C in Benzol, Toluol und Methyläthylketon zusammengefaßt.

In Tabelle 4 sind außerdem die Temperaturkoeffizienten der Quellungsgrades in reinen Flüssigkeiten angegeben, darunter auch in solchen, in

denen keine Entquellungsmessungen gemacht wurden. Da es sich in den meisten Fällen um eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit handelt, sind die Zahlenwerte der Temperaturkoeffizienten natürlich nicht sehr genau (etwa $\pm 20\%$). Über die Bedeutung der Temperaturkoeffizienten wird später zu sprechen sein.

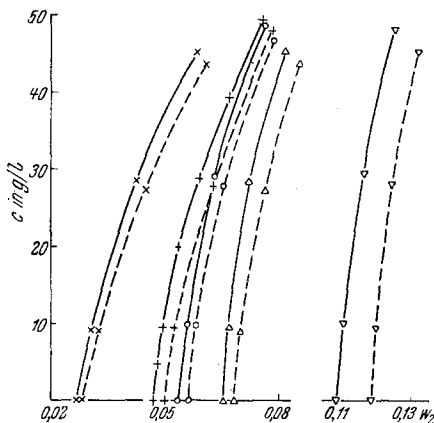


Abb. 5. Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration der Lösung in g/l vom Gewichtsbruch des Polystyrols in der Quellung w_2 .

Polystyrol 3 in Benzol bei 20,0°	- x -	60,0°	--- x ---
„ 4 „ „ „ 20,0°	- + -	60,0°	--- + ---
„ 5 „ „ „ 20,0°	- Δ -	60,0°	--- Δ ---
„ 4 „ Toluol „ 20,0°	- ○ -	60,0°	--- ○ ---
„ 4 „ Methyläthylketon bei 20,0°	- ∇ -	60,0°	--- ∇ ---

Tabelle 4. Temperaturkoeffizient des Quellungsgrades in verschiedenen Flüssigkeiten. Quellungsmessungen bei 20,0 und 60,0° C.

	w_2 bei 20,0°	w_2 bei 60,0°	$(\Delta w_2 / \Delta T) \cdot 10^5$
Polystyrol 3 in Benzol	0,0267	0,0281	— 3,5
„ 4 „ „	0,0510	0,0536	— 9,0
„ 5 „ „	0,0650	0,0686	— 9,0
„ 6 „ „	0,1365	0,1445	— 20,0
„ 4 „ Toluol	0,0541	0,0571	— 7,5
„ 4 „ Methyläthylketon ..	0,1080	0,1170	— 22,5
„ 4 „ Dioxan	0,0459	0,0476	— 4,3
„ 4 „ Chloroform	0,0269	0,0307	— 9,5
„ 4 „ Aceton	0,590	0,579 ⁸	+ 30,5
„ 4 „ Cyclohexan	0,351	0,145	+ 515
„ 4 „ Methanol	0,940	0,893	+ 117

Wie aus den Tabellen 3 und 4 zu ersehen ist, sind die Eigenschaften von verschiedenen Stücken einer einheitlich polymerisierten Probe nicht

⁸ In diesem Fall Messung nicht bei 60,0° C, sondern bei Kp. 56,0° C.

völlig identisch, das heißt es kann z. B. der Quellungsgrad bis zu etwa 20% verschieden sein. Diese Erscheinung, die an den gleichen Systemen schon von *Boyer*⁶ beobachtet wurde, ist offenbar durch den statistischen Charakter der Vernetzung bedingt. Wir haben diese Fehlerquelle dadurch ausgeschaltet, daß wir die zu einer Meßreihe gehörigen Messungen jeweils an ein und demselben Probescheibchen durchführten.

Die Auswertung der Entquellungsmessungen geschah auf die Weise, daß wir den Quellungsdruck der Quellung gleich dem osmotischen Druck der mit dieser im Gleichgewicht stehenden Lösung setzten. Der charakteristische Unterschied zwischen Quellungsdruck und osmotischem Druck ist der, daß ersterer schon bei endlicher Konzentration an Polymerem in der Quellung Null wird, während letzterer natürlich erst bei der Konzentration Null verschwindet.

Für die Entquellungsmessungen wurden Lösungen verwendet, deren maximale Konzentration etwa 50 g/l betrug. Die entsprechenden osmotischen Messungen reichten allerdings bloß bis zu Konzentrationen von etwa 30 g/l, da osmotische Messungen oberhalb dieser Konzentration in der von uns verwendeten Apparatur kaum mehr durchzuführen sind. Wir haben daher den osmotischen Druck für höhere Konzentrationen durch lineare Extrapolation der π/c -Kurve bis zur Konzentration von 50 g/l bestimmt. Wir glauben, im Hinblick auf das umfangreiche Versuchsmaterial osmotischer Messungen an hochpolymeren Lösungen in diesem Konzentrationsbereich⁹ zu einer derartigen linearen Extrapolation innerhalb relativ enger Grenzen (zwischen 30 und 50 g/l) berechtigt zu sein. Jedenfalls stellt eine derartige Auswertung eine Näherungslösung dar, deren Fehler zweifellos recht unbedeutend ist.

Um die Entquellungsmessungen bei 60,0° auswerten zu können, waren wir gezwungen, eine weitere Extrapolation durchzuführen. Da Messungen des osmotischen Druckes bei 60,0° unter den gegebenen apparativen Verhältnissen mit großen Schwierigkeiten verbunden waren, haben wir uns auf Messungen bei 20,0 und 40,0° beschränkt und für den osmotischen Druck bei 60,0° unter Annahme eines temperaturunabhängigen ΔH_1 extrapoliert. Den Nachweis für die Berechtigung einer solchen Extrapolation erbrachten wir durch Durchführung einer Meßreihe bei 20, 40 und 60°, die tatsächlich ergab, daß ΔH_1 innerhalb der Versuchsgenauigkeit temperaturunabhängig ist. Hätten wir uns bei den Entquellungsmessungen auf ein Temperaturintervall von bloß 20° beschränkt, nämlich zwischen 20,0 und 40,0° C, so wären die Messungen infolge der geringen Temperaturabhängigkeit des Quellungsgrades zu ungenau geworden, um eine thermodynamische Auswertung zu gestatten.

Die auf diese Weise ermittelten Werte des Quellungsdruckes sind bereits in Tabelle 3 angegeben worden und sind graphisch auf Abb. 6 dargestellt.

3. *Volumänderung beim Mischen.* Nach der vorne beschriebenen Methode wurden folgende in Tabelle 5 zusammengefaßte Ergebnisse erhalten.

⁹ *W. A. Caspari*, J. chem. Soc. London **105**, 2139 (1914). — *J. Duclaux* und *E. Wollmann*, C. R. Acad. Sci. Paris **152**, 1580 (1911).

Aus Tabelle 5 ist zu entnehmen, daß die Volumänderung ΔV minimal ist. Um aber auch die Abweichung des V_1 von V_0 zu messen, wurde folgender Versuch gemacht: Ein Probescheibchen von Polystyrol 4

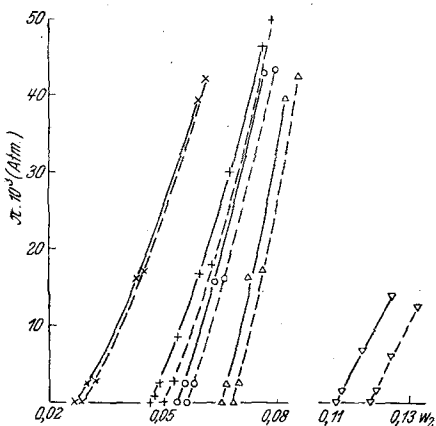


Abb. 6. Abhängigkeit des Quellungsdruckes vom Gewichtsbruch des Polystyrols in der Quellung.
 Polystyrol 3 in Benzol bei 20,0° — × —, 60,0° --- × ---,
 " 4 " " " 20,0° — + —, 60,0° --- + ---,
 " 5 " " " 20,0° — △ —, 60,0° --- △ ---,
 " 4 " Toluol " 20,0° — ○ —, 60,0° --- ○ ---,
 " 4 " Methyläthylketon bei 20,0° — ∇ —, 60,0° --- ∇ ---.

Tabelle 5. Messung der Volumänderung beim Quellen von Polystyrol 4 in verschiedenen Flüssigkeiten bei 20,0°C.

Flüssigkeit	Gleichgewichtskonzentration der Quellung w_2	Volumänderung in Prozenten des aufgenommenen Gesamtvolumens
Benzol	0,0459	— 0,035
Methyläthylketon	0,1275	— 0,03
Chloroform	0,0300	— 0,26
Cyclohexan	0,397	+ 0,17

wurde in Benzol verquollen, bis zu $w_2 = 0,124$; das vorgequollene Scheibchen wurde nun ins Dilatometer eingebracht, um die Volumänderung bis zur Erreichung der Gleichgewichtskonzentration $w_2 = 0,0487$ zu messen. Es trat innerhalb der Meßgenauigkeit der Methode keine Volumänderung auf. Insbesondere aus dieser letzten Messung ergibt sich, daß in dem für uns interessanten Konzentrationsbereich $V_1 = V_0$ mit großer Genauigkeit gilt.

Aus Tabelle 5 ergibt sich weiters, daß die Volumkontraktion in Chloroform, einem sogenannten „guten“ Lösungsmittel, wesentlich größer ist als in Benzol oder Methyläthylketon. Andererseits erfolgt in Cyclo-

hexan, das ein so „schlechtes“ Lösungsmittel ist, daß es auch auf un- vernetzte Polystyrole nicht mehr lösend, sondern nur schwach quellend wirkt, eine deutliche Volumsvergrößerung.

Die Tatsache, daß die angeführten Messungen an einem Polystyrol mit nur 0,12% p-Divinylbenzol durchgeführt wurden, erlaubt ohne weiteres die Übertragung der Ergebnisse auch auf lösliche Polystyrole.

IV. Thermodynamik der Polystyrollösungen.

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der thermodynamischen Auswertung der osmotischen Messungen zusammengefaßt.

ΔG_1 wurde bei konstanter Zusammensetzung der Lösung bei 20,0 und 40,0° C berechnet. Die notwendigen π -Werte wurden durch graphische Interpolation auf Abb. 2 gewonnen.

Aus der Temperaturabhängigkeit von ΔG_1

$$\frac{\Delta(\Delta G_1)}{\Delta T} = -\Delta S_{1\text{real}} \quad (2)$$

ergibt sich die partiell molare Verdünnungsentropie $\Delta S_{1\text{real}}$ für eine mittlere Temperatur von 30,0° C bzw. 303° K. Schließlich ergibt sich die partiell molare Verdünnungsenthalpie für die gleiche Temperatur

$$\Delta H_1 = \Delta G_1 + T \cdot \Delta S_{1\text{real}}, \quad (3)$$

wenn man für ΔG_1 das arithmetische Mittel der für die Temperaturen 293 und 313° K bestimmten Werte und für $T = 303°$ K einsetzt.

Ferner sind in Tabelle 6 die sogenannten idealen Mischungsentropien $\Delta S_{1\text{id}}$ angegeben, die durch

$$\Delta S_{1\text{id}} = -R \cdot \ln x_1 \approx R \cdot x_2 \quad (4)$$

gegeben ist, wobei x_1 den Molenbruch des Lösungsmittels und x_2 den des gelösten Stoffes bedeutet.

Weiters enthält Tabelle 6 diejenigen Werte der Mischungsentropie $\Delta S_{1\text{stat}}$, die sich nach statistischen Überlegungen von *Flory* und *Huggins*¹⁰ ergeben sollte, auf die wir sogleich zu sprechen kommen werden.

Zur Darstellung der Abhängigkeit des ΔH_1 von der Konzentration an Polymerem wird besonders von amerikanischen Autoren eine Beziehung verwendet, die ursprünglich von *van Laar* für niedermolekulare reguläre Systeme abgeleitet wurde und die erfahrungsgemäß die Verhältnisse auch in hochpolymeren Lösungen mit einer gewissen Näherung wiedergibt:

$$\Delta H_1 = K \cdot V_0 \cdot v_2^2, \quad (5)$$

wo K eine Konstante ist, V_0 das Molvolumen des Lösungsmittels und v_2

¹⁰ *M. Huggins*, J. physic. Chem. **46**, 151 (1942); J. Amer. chem. Soc. **64**, 1712 (1942); Pol. Bull. **1**, 25 (1945). — *P. J. Flory*, J. chem. Physics **9**, 666 (1941); **10**, 51 (1942).

Tabelle 6. Thermodynamische Funktionen binärer Systeme: lösliches Polystyrol-Lösungsmittel.

System: Polystyrol I—Toluol. Mol.-Gew.: 192000.			
Konz., Gewichtsbruch w_2	0,0110	0,0219	0,0333
„ Molenbruch $x_2 \cdot 10^6$	5,32	10,73	16,50
„ Volumbruch $20^\circ v_2$	0,00912	0,01815	0,02765
„ „ $40^\circ v_2$	0,00891	0,01775	0,02700
$\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) bei 293° K	— 5,4	— 18,3	— 40,7
$\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) „ 313° K	— 5,7	— 18,8	— 41,8
$\Delta S_{1\text{real}} \cdot 10^5$ (cal/Grad) 303° K	+ 1,5	+ 2,5	+ 5,5
$\Delta S_{1\text{id}} \cdot 10^5$ (cal/Grad)	+ 1,06	+ 2,13	+ 3,28
$\Delta S_{1\text{stat}} \cdot 10^5$ (cal/Grad)	—	—	—
$\Delta H_1 \cdot 10^3$ (cal) 303° K	— 1,5	— 10,9	— 24,5
System: Polystyrol I—Benzol. Mol.-Gew.: 192000.			
Konz., Gewichtsbruch w_2	0,0115	0,0221	0,0307
„ Molenbruch $x_2 \cdot 10^6$	4,72	9,17	12,88
„ Volumbruch $20^\circ v_2$	0,00964	0,01855	0,02584
„ „ $40^\circ v_2$	0,00947	0,01820	0,02535
$\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) bei 293° K	— 5,7	— 17,5	— 31,7
$\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) „ 313° K	— 5,9	— 18,4	— 33,3
$\Delta S_{1\text{real}} \cdot 10^5$ (cal/Grad) 303° K	+ 1,0	+ 4,5	+ 8,0
$\Delta S_{1\text{id}} \cdot 10^5$ (cal/Grad)	+ 0,94	+ 1,82	+ 2,56
$\Delta S_{1\text{stat}} \cdot 10^5$ (cal/Grad)	+ 11,9	+ 33,7	+ 63,5
$\Delta H_1 \cdot 10^3$ (cal) 303° K	— 2,3	— 4,0	— 8,3
System: Polystyrol I—Methyläthylketon. Mol.-Gew.: 192000.			
Konz., Gewichtsbruch w_2	0,0124	0,0242	0,0338
„ Molenbruch $x_2 \cdot 10^6$	4,71	9,30	13,12
„ Volumbruch $20^\circ v_2$	0,00957	0,01870	0,02625
„ „ $40^\circ v_2$	0,00933	0,01825	0,02560
$\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) bei 293° K	— 3,5	— 8,35	— 13,2
$\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) „ 313° K	— 3,55	— 8,3	— 13,0
$\Delta S_{1\text{real}} \cdot 10^5$ (cal/Grad) 303° K	+ 0,25	— 0,25	— 1,0
$\Delta S_{1\text{id}} \cdot 10^5$ (cal/Grad)	+ 0,94	+ 1,85	+ 2,61
$\Delta S_{1\text{stat}} \cdot 10^5$ (cal/Grad)	—	—	—
$\Delta H_1 \cdot 10^3$ (cal)	— 2,5	— 9,2	— 16,4
System: Polystyrol 2—Toluol. Mol.-Gew.: 110000. ¹¹			
Konz., Gewichtsbruch w_2	0,0115	0,0216	0,0309
„ Molenbruch $x_2 \cdot 10^6$	10,32	18,46	29,40
„ Volumbruch $20^\circ v_2$	0,00948	0,01794	0,02690
„ „ $40^\circ v_2$	0,00928	0,01753	0,02630
$\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) bei 293° K	— 9,8	— 25,95	— 46,0
$\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) „ 313° K	— 10,25	— 26,7	— 47,1
$\Delta S_{1\text{real}} \cdot 10^5$ (cal/Grad) 303° K	+ 2,25	+ 3,75	+ 5,5
$\Delta S_{1\text{id}} \cdot 10^5$ (cal/Grad)	+ 2,05	+ 3,67	+ 5,84
$\Delta S_{1\text{stat}} \cdot 10^5$ (cal/Grad)	—	—	—
$\Delta H_1 \cdot 10^3$ (cal)	— 2,9	— 14,7	— 29,8

¹¹ Dieses Mol.-Gew. wurde durch die wahrscheinlich unkorrekte lineare Extrapolation von π/c in Toluollösungen gewonnen und ist daher vielleicht

die Konzentration des Polymeren als Volumbruchteil bedeutet. Anwendbar wird diese Beziehung allerdings bloß dort sein, wo die Unterschiede in der energetischen Wechselwirkung der beiden Komponenten A und B sehr gering sind ($AA \cong BB \cong AB$).

Von *Huggins*¹⁰ wurde auf Grund der von *K. H. Meyer*¹² entwickelten Vorstellungen eine quantitative statistische Theorie der Mischungsentropie hochpolymerer Lösungen aufgestellt. Der Grundgedanke dieser Theorie ist folgender: Die Lösung bestehe aus N_1 Lösungsmittelmolekeln und aus N_2 Kettenmolekeln, von denen jedes aus n Molekelsegmenten besteht, deren Größe den Lösungsmittelmolekeln entspricht. Die Lösung besteht nun aus

$$N = N_1 + n N_2 \quad (6)$$

äquivalenten Plätzen und es wird die Zahl der Möglichkeiten abgezählt, wie Lösungsmittelmolekeln und Molekelsegmente auf diesen Plätzen angeordnet werden können. Für das erste Molekelsegment bestehen offenbar N Möglichkeiten, für das zweite Molekelsegment z Möglichkeiten, wobei z als Koordinationszahl bezeichnet wird, das ist die Zahl der einem bestimmten Platz direkt benachbarten Plätze usw. Führt man diesen Gedankengang für sämtliche vorhandenen $n N_2$ Molekelsegmente sowie für N_1 Lösungsmittelmolekel durch, so ergibt sich die thermodynamische Wahrscheinlichkeit W des Systems und daraus gemäß der *Boltzmannschen* Beziehung

$$S = k \cdot \ln W \quad (7)$$

die Entropie eines Systems mit vollkommener statistischer Anordnung. Durch Berechnung der Mischungsentropie auf dieser Grundlage und durch Differentiation nach N_1 ergibt sich

$$\Delta S_{1\text{stat}} = -R \cdot \left[\ln v_1 + \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \cdot v_2 \right], \quad (8)$$

wobei v_1 und v_2 die Volumbrüche von Lösungsmittel und Polymerem darstellen, V_1/V_2 das Verhältnis der Molvolumina des Lösungsmittels und des Polymeren. Durch Berücksichtigung von

$$\Delta G_1 = R T \cdot \ln a_1 = -\pi \cdot V_1, \quad (9)$$

$$\Delta G_1 = \Delta H_1 - T \cdot \Delta S_1 \quad (10)$$

und Gl. (5) läßt sich $\ln a_1$, also die Aktivität des Lösungsmittels, und π berechnen. Wenn man die derart erhaltenen Gleichungen nach π/c auflöst, erhält man

etwas zu hoch, dementsprechend ist der errechnete Molenbruch x_p und ebenso $\Delta S_{1\text{id}}$ vielleicht etwas zu niedrig.

¹² *K. H. Meyer*, Z. physik. Chem., Abt. B 44, 383 (1939).

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + \frac{RT}{1000 \cdot V_0} \cdot \frac{1}{\varrho_2^2} \cdot (1/2 - \mu) \cdot c. \quad (11)^{13}$$

In Gl. (11) bedeutet M das Mol.-Gew. des Polymeren, ϱ_2 die Dichte des Polymeren und μ ist eine für die Steigung der π/c -Funktion verantwortliche Konstante, die für bestimmte Systeme Polymeres—Flüssigkeit charakteristische Werte annimmt. Es ergibt sich weiters aus der Theorie, daß für μ folgender Ansatz gelten muß:

$$\mu = \alpha + \frac{\beta}{T}, \quad (12)$$

wobei α im einfachsten Fall den reziproken Wert der Koordinationszahl darstellt, während β ein Maß für Größe und Vorzeichen von ΔH_1 ist.

$$\beta = \frac{K \cdot V_0}{R}. \quad (13)$$

Legt man eine *van Laarsche* Beziehung für ΔH_1 zugrunde, so kann man aus den experimentellen ΔH_1 -Werten die Konstanten K und β ermitteln. Die Zahlenwerte sind infolge der extrem niedrigen ΔH_1 -Werte natürlich nicht sehr genau; sie sind in Tabelle 7 wiedergegeben.

Anderseits können aus den π/c -Funktionen, die in dem von uns untersuchten Konzentrationsbereich tatsächlich entsprechend den Forderungen der Theorie linear verlaufen, unter Vernachlässigung der Verhältnisse bei sehr kleinen Konzentrationen, wo die Theorie offensichtlich noch mangelhaft ist, die entsprechenden μ -Werte berechnet werden und aus der Differenz zwischen μ und β/T kann α bestimmt werden. Die auf diese Weise erhaltenen Größen sind gleichfalls in Tabelle 7 angeführt. Man erkennt, daß für die Steigung der π/c -Funktionen bei unseren Systemen das energetische Glied β/T weniger maßgebend ist als α . Es ist daher ohne weiteres möglich, daß trotz ungefähr gleichen ΔH_1 -Werten, wie z. B. in Toluol und Methyläthylketon, die Steigung der π/c -Funktion eine sehr verschiedene ist, wofür offenbar eine relativ starke Verschiedenheit von α verantwortlich sein muß.

Tabelle 7. Zusammenstellung der berechneten K -, β -, μ - und α -Werte der untersuchten Systeme.

	Polystyrol 1			Polystyrol 2
	Toluol	Benzol	Methyl- äthylketon	Toluol
$K \cdot 10^2$	— 3,0	— 1,5	— 2,8	— 3,9
β	— 16,2	— 6,8	— 12,7	— 21,0
β/T	— 0,0535	— 0,0224	— 0,0419	— 0,0693
μ für 30,0° C.....	0,420	0,430	0,486	0,420
α	0,473	0,452	0,528	0,489

¹³ In der Gl. (11) sind höhere Terme, die bei relativ kleinen Konzentrationen vernachlässigbar sind, weggelassen.

Neben der zunächst unerwarteten Tatsache einer exothermen Verdünnungswärme in Methyläthylketon — einem schlechten Lösungsmittel — fällt in Tabelle 6 vor allem die Art der Abhängigkeit des $\Delta S_{1\text{real}}$ von der Konzentration im gleichen Lösungsmittel auf. Man kann diese Resultate möglicherweise folgendermaßen zumindest qualitativ deuten: Infolge der gemischt aliphatisch-aromatischen Natur des Polystyrols kann man dieses in bezug auf seine Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel nicht als einheitliches System auffassen. Man muß im Falle des Methyläthylketon annehmen, daß an gewissen Stellen der Molekelkette eine lokale Solvatation vorliegt, deren Energieeffekt für das Vorzeichen der gesamten Verdünnungswärme verantwortlich ist. Parallel mit dieser Solvatation geht eine Art Strukturierung des Lösungsmittels, das heißt statistisch ausgedrückt eine Verminderung der Zahl der Anordnungsmöglichkeiten der Lösungsmittelmolekel, was unter Umständen eine zunehmend negative Entropie bedingen kann und auch den Wert von α und damit auch von μ in Gl. (12) beeinflusst. Ganz analoge Verhältnisse wie beim System Polystyrol—Methyläthylketon treten hinsichtlich des Entropieverhaltens auch bei Triacetylcellulose—Tetrachloräthan auf.¹⁴

Man wird nun annehmen müssen, daß die Solvatation in Toluol und Benzol keinen so streng räumlichen Bedingungen unterworfen ist; dementsprechend steigen auch die gemessenen ΔS_1 -Werte, besonders in Benzol, sehr bedeutend über den idealen Wert an (s. Tabelle 6), wenn auch der Wert von $\Delta S_{1\text{stat}}$, den man bei Gültigkeit der statistischen Überlegungen für energetisch völlig ungestörte Vertauschbarkeit (athermische Lösung) erwarten könnte, bei weitem nicht erreicht wird.

Um diesem Solvatationsphänomen auch quantitativ näherzukommen, wäre es günstig, niedermolekulare Modellsubstanzen von ähnlich aliphatisch-aromatischem Charakter wie Polystyrol zu verwenden und die entsprechenden thermodynamischen Funktionen in Mischsystemen mit Benzol, Toluol und Methyläthylketon zu untersuchen. Andererseits wäre es vorteilhaft, ein in sich einheitlicheres Polymeres als das aliphatisch-aromatische Polystyrol zu verwenden, z. B. Polyisobutylene in Diisobutylene-Lösungen, so wie es *Flory* bereits getan hat, ohne allerdings die thermodynamischen Größen des Systems zu messen.⁷

Osmotische Messungen am System Polystyrol—Toluol wurden schon von *G. V. Schulz* durchgeführt.¹⁵ *Schulz* fand, daß in diesem System die Mischungsentropie sich praktisch ideal verhält. Im Anschluß an diese Ergebnisse entspann sich eine längere Auseinandersetzung mit

¹⁴ *O. Hagger* und *A. J. A. van der Wyk*, *Helv. chim. Acta* **23**, 484 (1940). — *K. H. Meyer* und *A. J. A. van der Wyk*, *Kolloid-Z.* **101**, 52 (1942).

¹⁵ *G. V. Schulz*, *Z. physik. Chem., Abt. A* **180**, 1 (1937); *Z. physik. Chem., Abt. B* **40**, 319 (1938); **45**, 110 (1940).

Boissonas und *K. H. Meyer*, die jedoch im wesentlichen ziemlich ergebnislos blieb.¹⁶ Unsere Versuche zeigen, daß die *Schulz*schen Ergebnisse tatsächlich auf Richtigkeit beruhen, wie aus einem Vergleich unseres Systems Polystyrol 2—Toluol mit dem von *Schulz* untersuchten System hervorgeht. Unser Polystyrol 2 entspricht in seinem Mol.-Gew. etwa dem von *Schulz* verwendeten. Allerdings dürfte die scheinbare Idealität von ΔS_1 in diesem Fall nichts weiter als ein Zufall sein, das heißt also eine zufällige ungefähre Kompensation des entropievergrößernden statistischen Verhaltens der Kette und des entropievermindernden Solvatationseffektes. Zu bedenken ist hier auch, daß die von *Schulz* auf Grund seiner Extrapolationsmethode verwendeten Mol.-Gew. sicher zu hoch sind und damit also auch sein Wert für ΔS_{1id} zu niedrig. Jedenfalls verhalten sich alle anderen von uns untersuchten Systeme absolut nicht ideal.

Wie schon gesagt wurde, sind die statistisch ermittelten Entropiewerte ΔS_{1stat} , die sich aus der *Hugginsschen* Theorie ergeben, wesentlich zu groß, zumindest in dem von uns untersuchten Konzentrationsbereich. Die Ursache hierfür dürfte doppelter Natur sein: erstens haben wir Grund zu der Annahme, daß infolge von Solvatationseffekten, die bei Methyläthylketon am stärksten ausgeprägt sind, die Vertauschbarkeit von Lösungsmittelmolekeln und Molekelsegmenten keine vollkommen freie und energetisch unbeeinflusste ist, so wie es die ursprüngliche Theorie erfordert. Das bedeutet aber nichts anderes als eine Verminderung der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit und damit der Entropie des Systems. Ein zweiter Grund ist der, daß die *Hugginssche* Theorie in ihrer ursprünglichen Form für verdünnte Lösungen nicht mehr volle Gültigkeit besitzt, wie von amerikanischen Forschern mehrfach festgestellt wurde.¹⁷

V. Thermodynamik der Quellungen.

Die thermodynamische Auswertung der durchgeführten Messungen ist in Tabelle 8 wiedergegeben.

¹⁶ *Ch. G. Boissonas* und *K. H. Meyer*, *Z. physik. Chem.*, Abt. B **44**, 392 (1939).

¹⁷ Nach einer neueren Arbeit von *Flory* (*J. chem. Physics* **13**, 453 (1945)) gelten die oben angegebenen statistischen Überlegungen nur für konzentrierte Systeme. Für extrem verdünnte Lösungen ergibt eine neue statistische Theorie *Florys* bedeutend geringere Entropiewerte, die mit der Erfahrung einigermaßen übereinstimmen. Eine quantitative Behandlung in dem von uns untersuchten Konzentrationsbereich ist auf Grund der neuen Theorie derzeit noch nicht möglich. Es ist aber wahrscheinlich, daß unsere geringen Entropiewerte außer durch die diskutierten energetischen Verhältnisse zum großen Teil auch durch die für sehr verdünnte Systeme charakteristischen statistischen Beschränkungen bedingt sind.

Tabelle 8. Thermodynamische Funktionen binärer Systeme: vernetztes Polystyrol—Flüssigkeit.

System: Polystyrol 3—Benzol.				
Konz., Gewichtsbruch w_2 .	0,0300	0,0400	0,0500	0,0600
„ Volumbruch $20^\circ v_2$	0,02515	0,0337	0,0422	0,0507
„ „ $60^\circ v_2$	0,0242	0,0324	0,0406	0,0488
$\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) 293° K . . .	— 4,7	— 27,1	— 56,0	— 88,2
$\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) 333° K . . .	— 3,1	— 25,5	— 55,4	— 91,0
$\Delta S_1 \cdot 10^5$ (cal/Grad) 313° K	— 4,0	— 4,0	— 1,5	+ 7,0
$\Delta H_1 \cdot 10^3$ (cal) 313° K . . .	— 16	— 39	— 60	— 68
System: Polystyrol 4—Benzol.				
Konz., Gewichtsbruch w_2 .	0,0500	0,0600	0,0700	0,0775
„ Volumbruch $20^\circ v_2$	0,0422	0,0507	0,0593	0,0657
„ „ $60^\circ v_2$	0,0406	0,0488	0,0571	0,0632
$\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) 293° K . . .	— 8,0	— 39,4	— 76,7	— 106,7
$\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) 333° K . . .	0	— 30,7	— 72,8	— 107,3
$\Delta S_1 \cdot 10^5$ (cal/Grad) 313° K	— 20,0	— 21,9	— 9,7	+ 2,3
$\Delta H_1 \cdot 10^3$ (cal) 313° K . . .	— 66	— 104	— 105	— 101
System: Polystyrol 5—Benzol.				
Konz., Gewichtsbruch w_2 .	0,0700	0,0750	0,0800	0,0850
„ Volumbruch $20^\circ v_2$	0,0593	0,0635	0,0678	0,0720
„ „ $60^\circ v_2$	0,0571	0,0612	0,0655	0,0694
$\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) 293° K . . .	— 22,4	— 48,1	— 73,4	— 99,5
$\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) 333° K . . .	— 6,7	— 31,8	— 59,3	— 89,2
$\Delta S_1 \cdot 10^5$ (cal/Grad) 313° K	— 39,3	— 40,8	— 35,3	— 25,7
$\Delta H_1 \cdot 10^3$ (cal) 313° K . . .	— 138	— 168	— 177	— 175
System: Polystyrol 4—Toluol.				
Konz., Gewichtsbruch w_2 .	0,0575	0,0650	0,0700	0,0775
„ Volumbruch $20^\circ v_2$	0,0479	0,0544	0,0585	0,0649
„ „ $60^\circ v_2$	0,0459	0,0521	0,0561	0,0621
$\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) 293° K . . .	— 14,9	— 48,0	— 73,2	— 114,2
$\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) 333° K . . .	— 5,9	— 39,5	— 64,1	— 106,1
$\Delta S_1 \cdot 10^5$ (cal/Grad) 313° K	— 22,5	— 21,2	— 22,7	— 20,2
$\Delta H_1 \cdot 10^3$ (cal) 313° K . . .	— 81	— 110	— 140	— 173
System: Polystyrol 4—Methyläthylketon.				
Konz., Gewichtsbruch w_2 .	0,120	0,125	0,130	
„ Volumbruch $20^\circ v_2$	0,0952	0,0990	0,1032	
„ „ $60^\circ v_2$	0,0908	0,0947	0,0984	
$\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) 293° K . . .	— 19,4	— 29,8	— 39,9	
$\Delta G_1 \cdot 10^3$ (cal) 333° K . . .	— 1,4	— 12,7	— 24,1	
$\Delta S_1 \cdot 10^5$ (cal/Grad) 313° K	— 45,0	— 42,7	— 39,5	
$\Delta H_1 \cdot 10^3$ (cal) 313° K . . .	— 151	— 155	— 156	

1. ΔH_1 -Werte. Eine Betrachtung der ΔH_1 -Werte zeigt, daß ΔH_1 in einer Reihe von Fällen (Polystyrol 3, 4, 5—Benzol), vom Quellungs-gleichgewicht ausgehend, mit steigender Konzentration des Polymeren

zuerst zunimmt, dann aber im untersuchten Bereich etwa konstant bleibt. Im Falle Polystyrol 4—Toluol nimmt ΔH_1 im ganzen Bereich gleichmäßig zu, im Falle Polystyrol 4—Methyläthylketon bleibt ΔH_1 im ganzen Bereich konstant. Man kann diese Verhältnisse durch folgende Darstellung deuten: In dem Maß als die vernetzte Probe gequollen wird, werden die Ketten zwischen zwei Vernetzungsstellen gestreckt und somit im Mittel voneinander entfernt und haben daher in zunehmendem Maße die Möglichkeit energetischer Wechselwirkung mit der Quellungsfähigkeit. Man muß nun annehmen, daß bei einer bestimmten Streckung bzw. Quellungsgrad diese Wechselwirkung den größtmöglichen Wert erreicht hat und durch weitere Erhöhung des Quellungsgrades nicht mehr vergrößert werden kann. In diesem Zustand ist die Abhängigkeit des ΔH_1 von der Konzentration durch eine Gleichung etwa von der Art der Gl. (5) gegeben. Trotzdem wird natürlich ΔH_1 für vernetzte Systeme nicht mit ΔH_1 für entsprechende lösliche Systeme bei gleicher Konzentration an Polymerem vergleichbar sein, da in letzterem Fall die mittlere Molekelgestalt durch die Auflösung infolge des Fehlens der durch die Vernetzung bedingten Spannung viel weniger verändert wird und daher der Grad der Wechselwirkung jedenfalls geringer sein wird als bei gequollenen vernetzten Systemen.

Im Falle unvollkommener Wechselwirkung bei relativ geringem Quellungsgrad überlagern sich zwei Effekte: einerseits nähert sich der Wechselwirkungsgrad mit abnehmender Konzentration (zunehmendem Quellungsgrad) seinem Grenzwert für vollkommene Wechselwirkung, das bedeutet also eine Zunahme von ΔH_1 , andererseits nimmt ΔH_1 infolge zunehmender Verdünnung etwa im Sinne der Gl. (5) ab. Durch Überlagerung dieser beiden Einflüsse kann sich zumindest in einem gewissen Konzentrationsbereich eine annähernde Konstanz von ΔH_1 ergeben. Im Falle Polystyrol 4—Toluol scheint im ganzen untersuchten Bereich die Wechselwirkung noch vollkommen zu sein, so daß also das Gebiet, wo ΔH_1 konstant werden sollte, von uns nicht erreicht wurde. Diese Tatsache ist grundsätzlich verständlich, wenn man bedenkt, daß Toluol, verglichen mit den anderen verwendeten Flüssigkeiten, die relativ stärksten Wechselwirkungen mit Polystyrol ergibt (s. ΔH_1 -Werte in Tabelle 6). Der andere Extremfall ist bei Polystyrol 4—Methyläthylketon realisiert, wo die Gleichgewichtskonzentration der Quellung auch in reiner Flüssigkeit offenbar zu groß ist, um volle Wechselwirkung zu erreichen.

Bei einer Steigerung des Vernetzergehaltes (Polystyrol 3, 4, 5) verschiebt sich dieses Übergangsgebiet zu höheren Konzentrationen, und zwar deshalb, weil ein bestimmter Streckungsgrad der Ketten, der für die Erreichung voller Wechselwirkung notwendig zu sein scheint, bei stärkerer Vernetzung schon bei höheren Konzentrationen erreicht wird.

2. *Temperaturabhängigkeit des Quellungsgleichgewichtes.* Gewisse Aussagen über die letzte Quellungswärme ΔH_1^L können aus der Temperaturabhängigkeit des Quellungsgleichgewichtes erhalten werden. Die zugrunde liegende thermodynamische Beziehung lautet

$$\Delta H_1^L = T \cdot \frac{\partial \Delta G_1}{\partial w_1} \cdot \frac{dw_1}{dT}. \quad (14)$$

Da das Vorzeichen von $\partial \Delta G_1 / \partial w_1$ in allen Fällen positiv sein muß, ist somit der Temperaturkoeffizient dw_1/dT maßgebend für das Vorzeichen und annähernd auch für die Größenordnung von ΔH_1^L . Tatsächlich erkennt man aus Tabelle 4, daß der Temperaturkoeffizient der Systeme Polystyrol 3, 4, 5—Benzol, Polystyrol 4—Toluol und Polystyrol 4—Methyläthylketon durchwegs negativ, entsprechend einem negativen ΔH_1^L ist. Das gleiche gilt für Polystyrol 4—Chloroform und Dioxan. In Aceton ist der Temperaturkoeffizient positiv, ebenso aber noch wesentlich stärker in Cyclohexan und Methanol, wobei im letzten Fall die zahlenmäßigen Ergebnisse wegen des minimalen Quellungsgrades sehr unsicher sind. Ähnliche experimentelle Ergebnisse wurden an analogen Systemen von *Boyer*¹⁸ gewonnen.

Um ΔH_1^L zahlenmäßig berechnen zu können, ist die Kenntnis von $\partial \Delta G_1 / \partial w_1$ nötig. Für die Systeme Polystyrol 3, 4, 5—Benzol, Polystyrol 4—Toluol und Methyläthylketon erhalten wir diesen Differentialquotienten aus Abb. 6 durch graphische Bestimmung der Neigung der Grenztangenten (für eine mittlere Temperatur von 313° K; Tabelle 9). Außerdem wurde in diese Tabelle auch das System Polystyrol 6—Benzol aufgenommen, an dem wohl der Temperaturkoeffizient des Quellungsgrades, nicht aber der Quellungsdruck gemessen wurde. Die Neigung der für ΔH_1^L wesentlichen Grenztangente wurde in diesem Fall durch Extrapolation der an Polystyrol 3, 4, 5 ermittelten Werte auf Polystyrol 6 (0,3% p-Divinylbenzol) abgeschätzt, was mit einiger Sicherheit möglich war, da die Abhängigkeit der Neigung vom Vernetzergehalt etwa linear zu sein scheint.

Tabelle 9. Letzte Quellungswärme ΔH_1^L der untersuchten Quellungssysteme.

System	$\Delta H_1^L \cdot 10^3$ (cal) 313° K
Polystyrol 3—Benzol	— 17
„ 4— „	— 74
„ 5— „	— 103
„ 6— „ (extrapoliert)	— 750
„ 4—Toluol	— 90
„ 4—Methyläthylketon	— 148

Letzten Endes stellt diese Berechnung des ΔH_1^L nichts als eine Extrapolation der in Tabelle 8 angegebenen ΔH_1 -Werte auf die Gleichgewichts-

¹⁸ *R. F. Boyer* und *R. S. Spencer*, *J. Pol. Sci.* **3**, 97 (1948). Wir sind Herrn *Boyer* für die Ermöglichung der Einsichtnahme in die noch unveröffentlichte Arbeit zu herzlichstem Dank verpflichtet.

konzentration im reinen Lösungsmittel dar. Wie ein Vergleich zeigt, stimmt das ΔH_1^L mit dem ΔH_1 für die niederste gemessene Konzentration weitgehend überein.

3. ΔS_1 -Werte. Die bisherige Betrachtung hat gezeigt, daß der Unterschied zwischen den löslichen und den vernetzten Systemen vor allem darin begründet ist, daß bei den letzteren bei Aufnahme von Flüssigkeit zugleich eine Dehnung der Netzmaschen stattfindet. Es erscheint daher gerechtfertigt, die Verdünnungsentropie in zwei Anteile, einen Netzanteil und einen Mischungsanteil, aufzuteilen.

$$\Delta S_1 = \Delta S_{1N} + \Delta S_{1M}. \quad (15)$$

Diese Aufteilung ist deshalb von Bedeutung, weil es möglich ist, den Netzanteil der Verdünnungsentropie auf Grund der statistischen Vorstellungen von *W. Kuhn*¹⁹ zu berechnen. Die theoretische Ableitung dieser Berechnung führen wir an anderer Stelle²⁰ durch und geben hier nur das zahlenmäßige Ergebnis, zu dem man durch Anwendung der dort angeführten Gl. (18) kommt, in Tabelle 10 wieder. Jedenfalls ist der negative Wert von ΔS_{1N} die Ursache des Auftretens negativer Werte für ΔS_1 und damit infolge Kompensation von $T \cdot \Delta S_1$ und ΔH_1 bei einer noch endlichen Konzentration an Polymerem in der Quellung der Grund für die Begrenztheit der Quellung (Gleichgewichtsquellung, $\Delta G_1 = 0$). Die Aufteilung von ΔS_1 in den Netzanteil und den Mischungsanteil ist in Tabelle 10 quantitativ durchgeführt, wobei sich der Mischungsanteil aus der Differenz von ΔS_1 und dem aus der Theorie berechneten Netzanteil ergibt.

Die experimentelle Grundlage dieser Berechnung bildet die Messung des Elastizitätsmoduls der Quellung. Diese Messungen²⁰ sind verhältnismäßig ungenau (etwa $\pm 10\%$) und ergeben innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches bei konstantem Vernetzergehalt (Polystyrol 4—Benzol) einen konstanten Wert des Netzanteiles der Verdünnungsentropie, während nach der Theorie ΔS_{1N} proportional $-v_2^{1/3}$ sein sollte. Um der mangelnden Genauigkeit der Elastizitätsmessungen Rechnung zu tragen, haben wir in Tabelle 10 die theoretisch zu erwartende geringe Konzentrationsabhängigkeit von ΔS_{1N} nicht berücksichtigt, sondern einen im untersuchten Konzentrationsbereich konstanten Wert eingesetzt, der sich aus den experimentell durchgeführten Bestimmungen des Elastizitätsmoduls ergibt.

Auch hier tritt analog wie bei den ΔH_1 -Werten die Bedeutung des für die Wechselwirkung kritischen Konzentrationsbereichs hervor. Wir glauben allerdings, daß wegen der Kompliziertheit der vorliegenden Verhältnisse und der sicherlich nicht genügenden Genauigkeit der Zahlen-

¹⁹ *W. Kuhn*, Kolloid-Z. 68, 2 (1934); 79, 259 (1936).

²⁰ *J. W. Breitenbach* und *H. P. Frank*, Mh. Chem. 79, 554 (1948).

Tabelle 10. Aufteilung von ΔS_1 in einen Netzanteil und einen Mischungsanteil.²¹

Konzentration Gewichtsbruch w_2	$\Delta S_1 N \cdot 10^5$	$\Delta S_1 Mi \cdot 10^5$	$\Delta S_1 \cdot 10^6$ (cal/Grad) 313° K
System: Polystyrol 3—Benzol.			
0,0300	— 7,1	+ 3,1	— 4,0
0,0400		+ 3,1	— 4,0
0,0500		+ 5,6	— 1,5
0,0600		+ 14,1	+ 7,0
System: Polystyrol 4—Benzol.			
0,0500	— 21,4	+ 1,4	— 20,0
0,0600		— 0,5	— 21,9
0,0700		+ 11,7	— 9,7
0,0775		+ 23,7	+ 2,3
System: Polystyrol 5—Benzol.			
0,0700	— 42,5	+ 2,8	— 39,3
0,0750		+ 1,7	— 40,8
0,0800		+ 7,2	— 35,3
0,0850		+ 16,8	— 25,7
System: Polystyrol 4—Toluol.			
0,0575	— 25,5	+ 3,0	— 22,5
0,0650		+ 4,3	— 21,2
0,0700		+ 2,8	— 22,7
0,0775		+ 4,3	— 20,2

werte eine eingehende Deutung der Verhältnisse verfrüht wäre und wollen uns auf den Hinweis beschränken, daß auch die Werte des Mischungsanteils nicht mit den entsprechenden Werten für lösliche Systeme vergleichbar sind, wieder wegen der verschiedenen Wechselwirkungsverhältnisse, die auch der Grund sein dürften, weswegen der Mischungsanteil auch im Falle der Quellungssysteme wesentlich unter den nach der statistischen Theorie zu erwartenden Werten für die Mischungsentropie bleibt.

VI. Zusammenfassung.

1. Es wurden osmotische Drucke von Polystyrollösungen in Benzol, Toluol und Methyläthylketon im Konzentrationsbereich von 10 bis 30 g/l bei 20,0 und 40,0° C und Quellungen drucke von Quellungen vernetzter Polystyrole in den gleichen Flüssigkeiten im Konzentrationsbereich zwischen 2,5 und 12,5 Gew.-% Polymeres bei 20,0 und 60,0° C gemessen.

2. Die π/c -Werte der Polystyrollösungen sind in allen untersuchten Systemen lineare Funktionen der Konzentration des Polymeren, doch

²¹ Für Methyläthylketon war es uns durch Mangel an Versuchsmaterial nicht möglich, eine Berechnung von $\Delta S_1 N$ durchzuführen.

muß bei sehr kleinen Konzentrationen unterhalb des untersuchten Bereiches notwendig eine Aufwärtskrümmung eintreten.

3. Infolge dieser Linearität läßt sich im untersuchten Bereich die Abhängigkeit des π/c von c durch die *Hugginssche* statistische Theorie darstellen. Die daraus folgenden Verdünnungsentropien sind aber viel größer als die experimentell aus der Temperaturabhängigkeit der freien Verdünnungsenthalpie erhaltenen.

4. Die Linearität der π/c -Funktion allein ist daher kein Beweis für das Zutreffen der einfachen *Hugginsschen* Theorie. Mögliche Ursachen für die beobachteten Abweichungen werden diskutiert.

5. Die Verdünnungsenthalpien sind durchwegs negativ und folgen bei den Lösungen angenähert der *van Laarschen* Beziehung; bei den Quellungen treten Abweichungen auf, für die eine Erklärung zu geben versucht wird.

6. Die begrenzte Quellbarkeit der Quellungen vernetzter Polystyrole ist thermodynamisch durch das Auftreten stark negativer Verdünnungsentropien bedingt. Dieses Verhalten entspricht der von *Flory* auf Grund der *Kuhnschen* statistischen Vorstellungen entwickelten Quellungstheorie.

7. Beim Quellen in Benzol und Methyläthylketon ändert sich das Gesamtvolumen sehr wenig: Es tritt eine schwache Volumkontraktion auf. Etwas stärkere Volumseffekte ergeben sich in Chloroform (Kontraktion) und Cyclohexan (Dilatation).

8. In Benzol, Toluol, Methyläthylketon, Chloroform und Dioxan nimmt der Quellungsgrad mit steigender Temperatur ab (exotherme Systeme), in Aceton, Cyclohexan und Methanol nimmt er zu (endotherme Systeme).