

Über den gegenwärtigen Stand der Thermodynamik von Polymerlösungen auf Grundlage statistisch-mechanischer Theorien. Vergleich von Experiment und Theorie*.

Von
H. Tompa.

Aus den Laboratorien der *Courtaulds Limited*, Maidenhead, Berkshire, England.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 15. Aug. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

1. Es ist in den letzten Jahren über eine beträchtliche Anzahl experimenteller Arbeiten berichtet worden, aus denen Schlüsse über den Gültigkeitsbereich der verschiedenen statistisch-mechanischen Theorien von Polymerlösungen gezogen werden können. Im folgenden sei zunächst ein ganz kurzer Überblick über diese Theorien gegeben; hierauf sei eine Auswahl experimenteller Daten besprochen, gewonnen teils an Lösungen von Molekülen kleiner, aber doch verschiedener Größe, teils an Lösungen echter Hochpolymerer, die am besten geeignet zu sein scheinen, die Erfolge und Mißerfolge der Theorien aufzuzeigen; einer solchen Diskussion dürfte zu entnehmen sein, in welcher Richtung einerseits eine *Weiterentwicklung der Theorien* stattfinden könnte, und andererseits, *welche weiteren experimentellen Befunde* erwünscht wären.

2. Wir beginnen mit einigen ganz allgemeinen Bemerkungen über die Nützlichkeit *statistischer Modelle* und der auf sie basierten Rechnungen. Der Zweck solcher Rechnungen ist im allgemeinen der folgende: Es wird vermutet, daß das charakteristische Verhalten eines Systems auf eine bestimmte spezifische Eigenschaft des letzteren zurückzuführen ist — so wurde z. B. die Vermutung ausgesprochen, zum ersten Male von *K. H. Meyer*¹, daß das charakteristische Verhalten von Polymerlösungen auf der *Größe* der Polymermoleküle beruhe. Man konstruiert sich nun ein

* Nach einem Vortrag auf dem 12. Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie, New York, September 1951.

¹ *K. H. Meyer*, *Helv. chim. Acta* **23**, 1063 (1940).

einfaches, idealisiertes System, das die betreffende Eigenschaft besitzt, und berechnet das Verhalten eines solchen Systems, eventuell unter gewissen, für die Durchführung der Rechnung unerläßlichen Annahmen. Der Vergleich der Ergebnisse solcher Rechnungen mit dem experimentellen Verhalten wirklicher physikalischer Systeme hat hierauf zunächst nach qualitativer und erst weiterhin nach quantitativer Richtung zu erfolgen; doch wird man sich meiner Meinung nach oft mit qualitativer Übereinstimmung zufrieden geben müssen. Immerhin ist es unter Umständen möglich, mit einem verbesserten Modell zahlenmäßige Übereinstimmung zu erzielen, doch treten Unstimmigkeiten fast immer wieder auf, sobald die experimentelle Genauigkeit erhöht wird; die Diskrepanz als Hinweis zur weiteren Verfeinerung des Modells zu verwenden, ist unter Umständen verlockend.

Das bekannte System „Gas“ mag als Illustration dienen. Modell des idealen Gases ist eine Ansammlung unabhängiger materieller Punkte, ohne Wechselwirkung, mit all den üblichen, für ideale Gase gültigen Annahmen; ein solches Modell gibt die Grundlage zur Berechnung sowohl seiner thermodynamischen Eigenschaften, wie z. B. des Drucks, als auch seiner kinetischen Eigenschaften, wie z. B. der Viskosität. Trotz der recht guten Übereinstimmung zwischen dieser Idealisierung und dem Experiment tut man gut, sich die wenn auch nur geringfügigen Abweichungen zunutze zu machen, um ein verbessertes Modell zu konstruieren, indem man z. B. die endliche Größe und die Wechselwirkungen der Moleküle in Betracht zieht (*van der Waalssches Gas*); Wiederholung der Rechnungen mit diesem verbesserten Modell führt zu weit besserer numerischer Übereinstimmung, falls den in den Formeln vorkommenden Parametern entsprechende Werte zugeschrieben werden.

Diese Bemerkungen scheinen mir durchaus in Bezug auf den gegenwärtigen Stand der Theorien der Polymerlösungen am Platze zu sein. Wir sind meiner Meinung nach an einem Punkte angelangt, wo die statistischen Theorien wohl ein plausibles Allgemeinbild des Verhaltens von Polymerlösungen geben, bei exakter Prüfung tritt jedoch eine Reihe von Unstimmigkeiten zutage. Diskussion neuerer experimenteller Daten zeigt dies offensichtlich.

3. Die meisten *statistischen Theorien* der Polymerlösungen beruhen auf dem *Gittermodell der Flüssigkeiten*; bis jetzt hat sich kein anderes Modell als der quantitativen Behandlung im gleichen Maße zugänglich erwiesen. Ausdrücke für die freie Mischungsenergie und die Aktivitäten der Komponenten wurden an Hand eines solchen Modells seitens mehrerer Autoren erhalten, insbesondere von *P. J. Flory*², *M. L. Huggins*³,

² *P. J. Flory*, J. chem. Physics 10, 51 (1942).

³ *M. L. Huggins*, Ann. New York Acad. Sci. 43, 1 (1942).

*W. J. C. Orr*⁴ und *E. A. Guggenheim*⁵. Die Konzentrationen der Komponenten werden nach diesen Theorien primär ausgedrückt als Bruchteile der Zahl der Gitterplätze, die von den einzelnen Komponenten besetzt sind; unter der Annahme, daß die Volumina der Polymersegmente und der Lösungsmittelmoleküle gleich groß sind, gehen diese Brüche in Volumsbrüche über. Die in die Theorien eingehenden Parameter sind die Zahlen der pro Molekül der Komponenten besetzten Gitterplätze (die Kettenlängen) oder die Molvolumina, weiterhin die Koordinationszahl des Gitters, die angibt, wie viele nächste Nachbarn jedes Polymersegment und Lösungsmittelmolekül hat, und schließlich die Wechselwirkungsenergien der Moleküle und Segmente, oft als die Wechselwirkungskonstanten ausgedrückt. Die Kettenlänge der Moleküle ist offenbar kein frei verfügbarer Parameter und die Rechnungen ergeben in weitem Umfange Unabhängigkeit von der Koordinationszahl, sofern für letztere ein Wert nicht unterhalb von etwa sechs gewählt wird. Mithin bleiben die Wechselwirkungsenergien oder -konstanten als die einzigen in erster Linie frei verfügbaren Parameter übrig.

Der meist verwendete Ausdruck für die Aktivität a_1 des Lösungsmittels in einer einheitlichen Polymerlösung ist

$$\ln a_1 = \ln \varphi_1 + (m - 1)/m \cdot \varphi_2 + \mu \varphi_2^2, \quad (1)$$

wo φ_1 und φ_2 die Volumsbrüche des Lösungsmittels bzw. des Polymeren, m das Verhältnis der Molvolumina und μ die Wechselwirkungskonstante bedeuten. Die verschiedenen Theorien ergeben nicht allzu verschiedene Resultate; die von *Orr* und *Guggenheim* erhaltenen Ausdrücke sind insofern die umfassendsten, als aus ihnen *Florys* Formeln erhalten werden können, indem man die Koordinationszahl gegen Unendlich wachsen läßt; sie gehen in *Huggins'* Formeln über, wenn die Wechselwirkungsenergie klein gegen kT ist. Für kleine Werte der Polymerkonzentration ergibt sich Gl. (1) für die Aktivität des Lösungsmittels.

In der ursprünglichen Entwicklung der Theorien betrachtete man die Wechselwirkungsenergie als charakteristisch für ein gegebenes Lösungsmittel-Polymerpaar, unabhängig von Kettenlänge, Temperatur, Konzentration und die innere Beweglichkeit oder Steifheit des Polymermoleküls. Die Bedeutung einer etwaigen Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungsenergie und ihres Einflusses auf die Mischungswärme und die Mischungsentropie sind von *Guggenheim* diskutiert worden⁶. *Münster* hat versucht, einen Einfluß der Kettenlänge auf μ durch eine

⁴ *W. J. C. Orr*, Trans. Faraday Soc. **40**, 320 (1944).

⁵ *E. A. Guggenheim*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **183**, 203, 213 (1944).

⁶ *E. A. Guggenheim*, Trans. Faraday Soc. **44**, 1007 (1948); Nuovo Cimento **6** (Suppl.) 181 (1949).

Erweiterung seiner Methode der „virtuellen Moleküle“⁷ in Betracht zu ziehen⁸.

Die Annahme, daß die Konzentration der Polymersegmente innerhalb der ganzen Lösung eine gleichmäßige ist, ist implizit in allen erwähnten Theorien enthalten; in sehr verdünnten Lösungen kann diese Annahme offenkundig nicht mehr richtig sein; *P. J. Flory*⁹ hat die Theorie auch auf diesen Fall auszudehnen versucht.

Die einzige außer dem Gittermodell verwendete Methode ist die des „ausgeschlossenen Volumens“¹⁰, doch ergab sie wenig quantitative Information, außer für den Fall sphärischer Moleküle¹¹. *Florys* Behandlung der verdünnten Lösungen⁹ kann vielleicht als unter diesen Punkt fallend angesehen werden.

4. Im folgenden soll nun eine Anzahl der wichtigsten *experimentellen Befunde* besprochen werden. Wir beginnen mit Systemen, die zwar nicht Hochpolymere enthalten, in denen aber die *Molvolumina der Komponenten erheblich voneinander verschieden* sind, so daß die erwähnten Theorien Anwendung finden können.

J. H. Baxendale und Mitarbeiter¹² haben das thermodynamische Verhalten des Systems Benzol—Biphenyl untersucht, *D. H. Everett* und *M. F. Penney*¹³ das der Systeme Benzol—Biphenyl, Benzol—Diphenylmethan und Benzol—Bibenzyl. In beiden Untersuchungen wurden die Dampfdrücke des Lösungsmittels über Lösungen verschiedener Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen gemessen und daraus Aktivitäten gerechnet. Die Ergebnisse am System Benzol—Biphenyl stimmen mit denen einer früheren, weniger weitläufigen Arbeit des Verfassers¹⁴ überein. *Everett* und *Penney* fanden, daß das Verhalten ihrer Systeme durch *Guggenheims* Formeln zufriedenstellend wiedergegeben werden, falls man annimmt, daß die Moleküle des Lösungsmittels je einen Platz und die des Gelösten je zwei Plätze im Gitter einnehmen; die Wechselwirkungsenergie ergab sich als temperaturunabhängig. *Baxendales* Auswertung seiner Messungen ist beeinträchtigt durch die Verwendung ungeeigneter Werte für die Virialkoeffizienten des Benzoldampfes, doch

⁷ *A. Münster*, Kolloid-Z. **105**, 1 (1943); Z. Naturforschg. **1**, 311 (1946).

⁸ *A. Münster*, Makromol. Chem. **2**, 227 (1948).

⁹ *P. J. Flory*, J. chem. Physics **13**, 453 (1945); **17**, 1347 (1949). — *P. J. Flory* und *W. R. Krigbaum*, *ibid.* **18**, 1086 (1950).

¹⁰ *B. H. Zimm*, J. chem. Physics **14**, 164 (1946).

¹¹ *M. L. Huggins*, J. phys. Chem. **52**, 248 (1948).

¹² *J. H. Baxendale*, *B. V. Enüstün* und *J. Stern*, Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A **243**, 169 (1951).

¹³ *D. H. Everett* und *M. F. Penney*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **212**, 164 (1952).

¹⁴ *H. Tompa*, J. chem. Physics **16**, 292 (1948).

auf Grund einer Neuauswertung seitens *Everetts* und *Penneys* besteht gute Übereinstimmung zwischen den beiden Arbeiten.

Diese Systeme weichen nun in mehrerer Beziehung vom Modell, das zur statistisch-mechanischen Berechnung verwendet wurde, ab: Am bemerkenswertesten ist, daß die Molvolumina der gelösten Substanzen nicht genau das Doppelte des Molvolumens des Lösungsmittels betragen und daß die Annahme, daß die Benzolmoleküle und die Phenylgruppen sphärische Symmetrie und Kraftfelder mit sphärischer Symmetrie besitzen, sicherlich nicht ganz zutrifft. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment muß daher als besonders zufriedenstellend betrachtet werden.

Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß alle die erwähnten Messungen primär nur die *freien Mischungsenergien* ergaben; Mischungsenergien und Mischungsentropien müssen indirekt aus der Temperaturabhängigkeit der freien Mischungsenergie erhalten werden, und dies gibt bekanntlich viel weniger genaue Werte als direkte kalorimetrische Bestimmung der Mischungswärme. Andererseits sind genaue Werte für die Mischungsenergien und Mischungsentropien besonders wünschenswert, da sie eine bessere Überprüfung der Theorien ermöglichen als die freie Mischungsenergie — *Hildebrand* und *Scott*¹⁵ haben ganz allgemeingültige Gründe hierfür gegeben. Messungen der Verdünnungswärmen von Benzol-Biphenyl-Lösungen seitens des Verfassers¹⁶ weisen tatsächlich einige Diskrepanzen auf.

Nach *Everett* und *Penney* ist die Mischungswärme in diesem System temperaturunabhängig; die Wärmetönung Q , wenn eine Lösung von n_2 Molen Biphenyl in n_1' Molen Benzol zu einer Lösung von n_2 Molen Biphenyl in n_1'' Molen Benzol verdünnt wird, beträgt unter diesen Umständen nach *Guggenheims* Formeln⁵

$$Q = z w \cdot \frac{q n_2}{n_1' + q n_2} \cdot \frac{q n_2}{n_1'' + q n_2} \cdot (n_1'' - n_1') = z w \cdot k \quad (2)$$

[vgl. Gl. (8) der Anm. 14], wobei z die Koordinationszahl des Gitters, w die entsprechend definierte Wechselwirkungsenergie und $q = 2(z - 1)/z$ ist. Die Verdünnungswärmen wurden in einem vom Verfasser früher beschriebenen¹⁷ kleinen Kalorimeter ohne Dampfraum über den Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen bei 25° C und 50° C gemessen und die erhaltenen Werte gegen den Koeffizienten k von $z w$ in Gl. (2) für $z = 6$ in Abb. 1 aufgetragen. Nach Gl. (2) sollten die Punkte auf einer geraden Linie durch den Ursprung liegen. In der gleichen Abbildung sind auch die Ergebnisse einer früheren, viel weniger genauen Messung des Ver-

¹⁵ *J. H. Hildebrand* und *R. L. Scott*, Solubility of Non-electrolytes, 3. Aufl., S. 135, New York: Reinhold Publ. Corp. 1950.

¹⁶ *H. Tompa*, unveröffentlichte Messungen.

¹⁷ *H. Tompa*, *J. Polymer Sci.* 8, 51 (1952).

fassers¹⁴ und die den Messungen von *Everett* und *Penney* entsprechende Linie aufgetragen. Die Abbildung zeigt, daß die direkten kalorimetrischen Werte unterhalb der von *Everett* und *Penney* erhaltenen Linie liegen und daß die Verdünnungswärme temperaturabhängig ist; auch ist die Konzentrationsabhängigkeit nicht die von Gl. (2) verlangte, indem die Abweichungen von einer geraden Linie durch den Ursprung die Meßgenauigkeit übersteigen. Fast alle Messungen wurden zweimal bei nahe anein-

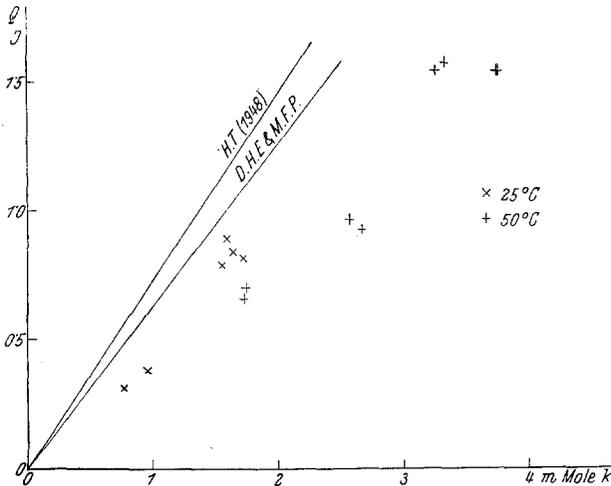


Abb. 1. Verdünnungswärmen Q gegen $k = \frac{q n_2}{n_1' + q n_2} \cdot \frac{q n_2}{n_1'' + q n_2} \cdot (n_1'' - n_1')$, für $z = 6$.

ander liegenden Konzentrationen ausgeführt, und die Differenzen solcher Punktepaare in Abb. 1 sind ein Maß der Meßgenauigkeit. Es ist aber interessant, daß die Übereinstimmung mit Gl. (2) viel besser wird, wenn die erhaltenen Werte von Q in derselben Weise, aber für $z = 2$, aufgetragen werden, wie dies in der Abb. 2 geschehen ist; insbesondere fallen zwei Punktepaare, die zu verschiedenen Konzentrationen gehören, aber zufällig fast das gleiche Q ergaben und die in der Abb. 1 ziemlich weit auseinanderliegen, nunmehr nahezu zusammen. Die physikalische Bedeutung eines solchen Wertes für z ist schwer zu verstehen; im allgemeinen gehen die Formeln der Gittertheorie in die Formeln für Mischungen von Molekülen gleicher Größe über, wenn $z = 2$ gesetzt wird. Die wahrscheinlichste Erklärung dieser Diskrepanz ist, daß sie durch Orientierungseffekte verursacht wird, die auf der Abhängigkeit der Wechselwirkungsenergien der Benzolmoleküle und der Phenylgruppen von ihrer gegenseitigen Stellung beruhen. Der Verfasser hat gezeigt¹⁸,

¹⁸ *H. Tompa*, 12. Int. Kongr. f. reine u. angew. Chem. New York, September 1951. *J. chem. Physics*, im Druck.

daß solche Orientierungseffekte bei Lösungen von Molekülen gleicher Größe die Gestalt der Kurve für die Mischungsenergie und die Mischungsentropie viel mehr verzerren als für die freie Mischungsenergie, so daß die letztere noch durch eine einfachere Theorie, ohne Berücksichtigung von Orientierungseffekten, gut wiedergegeben wird, während das gleiche für die ersteren nicht mehr gilt — dies ist im Einklang mit der oben erwähnten Bemerkung von *Hildebrand* und *Scott*. Es ist zu erwarten, daß eine Ausdehnung dieser Rechnungen auf Lösungen von Molekülen verschiedener Größe ein ähnliches Bild ergeben wird und die oben er-

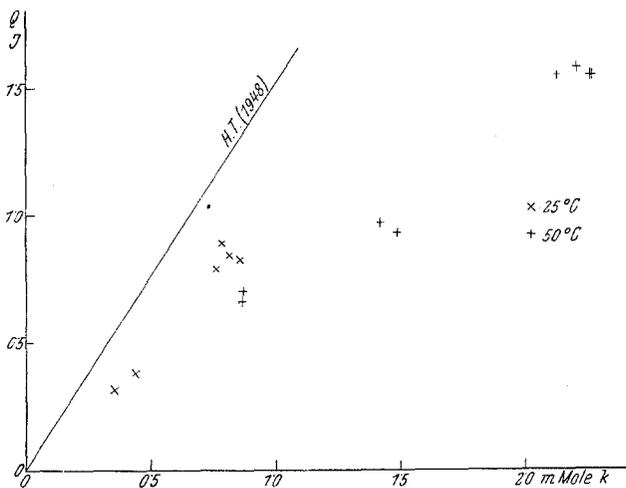


Abb. 2. Verdünnungswärmen Q gegen $k = \frac{q n_2}{n_1' + q n_2} \cdot \frac{q n_2}{n_1'' + q n_2} \cdot (n_1'' - n_1')$, für $z = 2$.

wähnte Diskrepanz beseitigen könnte. Weitere theoretische und experimentelle Arbeit ist hier notwendig.

5. *J. J. Hermans* und *J. H. van der Waals*¹⁹ haben die Mischungswärmen von *Paraffinen verschiedener Kettenlängen* gemessen. Aus den erhaltenen Werten sowie aus Werten für die freien Mischungsenergien, die teils aus ihren eigenen Messungen, teils aus denen von *J. N. Brønsted* und *J. Koefoed*²⁰ entstammen, berechneten sie die Mischungsentropien. Bei Systemen, in denen beide Komponenten normale Paraffine waren, fanden sie, daß die erhaltenen Werte bei einer bestimmten Temperatur gut mit den aus *Guggenheims* Gittertheorie berechneten Werten der athermalen Mischungsentropie übereinstimmen. Da jedoch die ge-

¹⁹ *J. H. van der Waals* und *J. J. Hermans*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 69, 949, 971 (1950). — *J. H. van der Waals*, ibid. 70, 101 (1951).

²⁰ *J. N. Brønsted* und *J. Koefoed*, Kgl. Danske Vid. Selskab. 22, 1 (1946).

messenen Mischungswärmen stark temperaturabhängig sind, müssen auch die Mischungsentropien temperaturabhängig sein, so daß die Übereinstimmung nur bei einer bestimmten Temperatur bestehen kann; diese Temperatur scheint von der Natur der weniger flüchtigen Komponente bestimmt zu sein. Wenn nun die Mischungswärme von der Temperatur abhängt, enthält die Mischungsentropie außer der athermalen Entropie der einfachen Gittertheorie noch ein Zusatzglied⁶; es ist schwer einzusehen, warum dieses Glied bei einer bestimmten Temperatur verschwinden soll, doch kann man andererseits wohl kaum annehmen, daß die Übereinstimmung eine zufällige ist. Eine vollständige theoretische Behandlung steht hier noch aus; die gehinderte Rotation um die C—C-Bindungen und ein eventueller Weiterbestand der kristallinen Ordnung bei Temperaturen nur wenig über dem Schmelzpunkt werden in Betracht gezogen werden müssen, gemeinsam mit all den Faktoren, die die Wechselwirkungsenergie der einfachen Gittertheorie in die von *Guggenheim* so genannte „kooperative freie Energie“ überführen. Es müssen auch hier weitere theoretische und experimentelle Arbeiten abgewartet werden.

Wenn einer der Komponenten kein normales Paraffin ist, wie z. B. das ebenfalls von *van der Waals* und *Hermans* vermessene Trimethylpentan, dann werden die Abweichungen von den Formeln der Gittertheorie viel beträchtlicher. *V. Mathot*²¹ hat Mischungswärmen und -entropien von Paraffinmolekülen gleicher Größe, aber verschiedener Gestalt gemessen und hat Werte erhalten, die mit der einfachen Gittertheorie unerklärbar sind. Für das System n-Oktan und Tetraäthylmethan ist die Mischungswärme sogar exotherm, d. h. es wird Wärme beim Vermischen frei, was für Systeme mit nichtpolaren Komponenten sehr ungewöhnlich ist. Hier sind wiederum weitere experimentelle Daten erforderlich sowie weitere theoretische Untersuchungen über den Einfluß der Molekülform. Ein erster Schritt in dieser Richtung ist *E. A. Guggenheims* und *M. F. McGlashans* Anwendung der Methoden der Gittertheorie auf Lösungen von Molekülen dreieckiger, quadratischer und tetraedraler Form²²; es ergeben sich hierbei kleine, aber doch deutliche Unterschiede gegenüber den für lineare Moleküle gleicher Größe gültigen Formeln.

Es möge auch darauf hingewiesen werden, daß sowohl die freien Mischungsentropien als auch die Mischungsentropien normaler Paraffine *Brønstedts* „Prinzipien der kongruenten Lösungen“ auffallend gut gehorchen; Lösungen werden kongruent genannt²⁰, wenn sie CH₃- und CH₂-Segmente im gleichen Verhältnis enthalten. Das Prinzip der kongruenten Lösungen sagt, daß die chemischen Potentiale einer Komponente in

²¹ *V. Mathot*, Bull. Soc. chim. Belg. **59**, 111 (1950).

²² *E. A. Guggenheim* und *M. F. McGlashan*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **203**, 435 (1950).

kongruenten Lösungen bei gleicher Temperatur gleich groß sind: Es ist schwer, einen Zusammenhang zwischen diesem Prinzip und der Gittertheorie zu finden.

6. Wir wenden uns nun zur Besprechung von *Polymerlösungen*. Eine große Anzahl experimenteller Arbeiten wurde in den letzten Jahren in der Literatur beschrieben, ein großer Teil davon an Polystyrollösungen. Das Polymer, das am meisten geeignet wäre, zur Verifizierung der statistisch-mechanischen Theorien zu dienen, wäre ein lineares Polyäthylen, da es keine Seitengruppen enthält, die zu unerwünschten Komplikationen führen können; leider ist Polythen bei Zimmertemp. unlöslich und löst sich nur in wenigen Lösungsmitteln knapp unterhalb seines Schmelzpunktes. Dies erschwert die experimentelle Arbeit sehr, und außerdem ist bekannt, daß im Polythen die Moleküle mehr oder weniger verzweigt sind. Die schönen Messungen von *van der Waals* und *Hermans*¹⁹ des Dampfdruckes von Heptan über Polythenlösungen bei 108,9° C müssen hier erwähnt werden. Die Ergebnisse lassen sich mit sehr großer Genauigkeit durch Gl. (1) der *Flory-Hugginsschen* Theorie wiedergeben, wenn $\mu = 0,345$ gesetzt wird; diese Übereinstimmung ist um so bemerkenswerter, als sie für Polymerkonzentrationen von 0 bis 80% gültig ist; sie ist im Zusammenhalt mit den Annäherungen, die zur Ableitung der theoretischen Formeln gemacht worden sind, besonders erstaunlich.

Im Bereiche hoher Polymerkonzentrationen müssen ferner *Florys* Versuche²³ über die Erniedrigung der Kristallisationstemp. von Hochpolymeren durch Verdünnungsmittel Erwähnung finden. Hier lassen sich die Versuchsergebnisse gleichfalls durch die *Flory-Hugginssche* Gittertheorie gut wiedergeben. Mit Hinblick auf den Erfolg dieser Formeln unter Umständen, unter denen sie nach der ursprünglichen Auffassung der Theorie nicht verwendet werden sollten, besteht großer Bedarf zu einer Erweiterung ihrer theoretischen Grundlagen. Es ist bedauerlich, daß in keinem der beiden letztgenannten Fälle kalorimetrische Werte der Mischungswärme zur Verfügung stehen.

7. Polystyrol ist von vielen Gesichtspunkten aus ein geeignetes Polymer für einen Vergleich mit den Theorien. Immerhin muß man sich auch hier die im Abschnitt 2 gemachten Bemerkungen im Auge behalten. Erstens ist es bekannt, daß das gelöste Polystyrolmolekül weit mehr gestreckt ist, als einem statistischen Knäuel zukäme: Es wurde berechnet, daß der mittlere Abstand der zwei Enden eines Moleküls in einer Lösung, in der der zweite Virialkoeffizient verschwindet, etwa $2^{1/2}$ mal so groß ist wie der eines statistischen Knäuels^{24, 25}. In einer solchen Lösung sind Lösungs-

²³ *R. D. Evans, C. J. Mighton und P. J. Flory*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2018 (1950). — *P. J. Flory, L. Mandelkern und H. K. Hall*, ibid. **73**, 2532 (1951).

²⁴ *P. Outer, C. I. Carr und B. H. Zimm*, J. chem. Physics **18**, 830 (1950).

²⁵ *E. D. Kunst*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **69**, 125 (1950).

mittel-Polymerkontakte energetisch weder bevorzugt noch benachteiligt, so daß die Länge des Polymermoleküls von der Wechselwirkungsenergie des Polymers mit dem Lösungsmittel nicht beeinflußt wird. Der Grund für diese größere Länge ist, daß die großen Phenylgruppen freie Drehung um die C—C-Bindungen verhindern und dadurch das Molekül in gestreckten Konfigurationen halten. Dies ließ sich leicht an einem Modell des Polystyrolmoleküls veranschaulichen, das aus Atommodellen, die in unseren Laboratorien entworfen worden sind²⁶, aufgebaut war. Ein zweiter, für das Polystyrol charakteristischer Punkt ist, daß die Wechselwirkungsenergie der Phenylgruppen mit anderen Molekülen, insbesondere mit anderen Phenylgruppen, von deren gegenseitiger Orientierung abhängt. *Münster*²⁷ hat als erster den Einfluß solcher Orientierungseffekte in Polymerlösungen in Rechnung zu ziehen versucht.

Im großen und ganzen werden die experimentellen Daten an Polystyrollösungen im konzentrierteren Bereiche durch die *Flory-Hugginssche* Formel mit guter Genauigkeit wiedergegeben; dies ergibt sich sowohl aus Lichtstreuungsmessungen von *P. Debye* und *A. M. Bueche*²⁸ als auch aus Dampfdruckmessungen von *C. E. H. Bawn* und seinen Mitarbeitern²⁹ und des Verfassers¹⁷. Jedoch weisen sowohl *Debyes* und *Bueches* Messungen an Lösungen von Polystyrol in Benzol, als auch Lichtstreuungsmessungen von *W. M. Cashin*³⁰ an Lösungen von Polystyrol in Cyclohexan auf eine Konzentrationsabhängigkeit von μ hin; eine solche Konzentrationsabhängigkeit von μ bedeutet, daß, wenn die Aktivität in eine Potenzreihe nach dem Volumsbruch entwickelt wird, diese Reihe nicht wie in Gl. (1) mit dem quadratischen Gliede abgebrochen werden darf. *Bawns* Messungen an Lösungen von Polystyrol in Butanon sind vereinbar mit konstantem $\mu = 0,66$ im Konzentrationsbereich von 40% bis 70% Polymer; aber da in verdünnten Lösungen der höchste Wert von μ , bei welchem das Polymere aus der Lösung nicht ausfällt, sehr wenig über 0,5 liegt, und da ferner Butanon mit Polystyrol im ganzen Konzentrationsbereich homogene Lösungen gibt, muß μ beim Übergang zu niedrigeren Konzentrationen abnehmen. Konzentrationsabhängigkeit von μ muß auch angenommen werden, um die Ergebnisse der Versuche von *P. J. Flory* und *A. R. Shultz*³¹ über die Phasengleichgewichte im System Polystyrol—Cyclohexan mit Gl. (1) in Einklang zu bringen: *Flory* und

²⁶ *G. S. Hartley* und *C. Robinson*, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 841 (1952).

²⁷ *A. Münster*, *J. Chim. phys.* **49**, 128 (1952).

²⁸ *P. Debye* und *A. M. Bueche*, *J. chem. Physics* **18**, 1423 (1950).

²⁹ *C. E. H. Bawn*, *R. F. J. Freeman* und *A. R. Kamaliddin*, *Trans. Faraday Soc.* **46**, 677, 862 (1950).

³⁰ *W. M. Cashin*, Privatmitteilung.

³¹ *P. J. Flory* und *A. R. Shultz*, im Druck. — *P. J. Flory* und *W. R. Krigbaum*, *Ann. Rev. physic. Chem.* **2**, 383 (1951).

Shultz fanden, daß die kritischen Werte von μ durch die Theorie gut erklärt werden, aber die kritischen Konzentrationen bis zu zweimal so groß sind wie jene, die von der Theorie gegeben werden. Der Verfasser hat gezeigt³², daß eine Erweiterung der Theorie durch Zulassung einer Konzentrationsabhängigkeit von μ diese Diskrepanz formal beseitigen kann. Ferner versagt die *Flory-Hugginssche* Theorie ganz bei Anwendung auf Lösungen von Polystyrol in einigen anderen Lösungsmitteln, insbesondere in Chloroform³³. Dies ist um so erstaunlicher, als die Annahmen des Gittermodells für Chloroform mindestens ebenso gut erfüllt sind wie für irgendein anderes Lösungsmittel.

Eine Anzahl experimenteller Daten stehen an verdünnten Polystyrol-lösungen zur Verfügung, gewonnen sowohl aus Messungen osmotischer Drucke als auch der Lichtstreuung^{24, 25, 33^a, 34}. Zwei Punkte verdienen besondere Erwähnung: Erstens hängt μ merklich vom Molgewicht ab und zweitens liegt die partielle molare Mischungsentropie des Lösungsmittels in einer Anzahl Lösungen viel näher dem idealen Wert, als man von der Theorie erwarten sollte. Beide Punkte finden Bestätigung in den Versuchen des Verfassers mit Polystyrol niedrigen Molgewichtes¹⁷. Die Abhängigkeit von μ von der Kettenlänge ist außerhalb des Rahmens der ursprünglichen Gittertheorie, außer in *Florys* Theorie der sehr verdünnten Polymerlösungen⁹, doch müssen vorerst vergleichbare Versuchsergebnisse an anderen Polymeren zur Verfügung stehen, um entscheiden zu können, ob dies eine Eigentümlichkeit des Polystyrols oder eine allen Polymeren gemeinsame Eigenschaft ist, bevor man die theoretischen Auswirkungen dieser Abhängigkeit erwägen kann. Für die partielle molare Mischungsentropie wurden Werte aus der Temperaturabhängigkeit der freien Energie erhalten^{24, 34}; es ist bemerkenswert, daß die Mischungswärme, die in guten Lösungsmitteln, wie Toluol, exotherm ist, in schlechten Lösungsmitteln, wie Butanon, fast Null ist. Aus den Werten der Mischungsentropien und der freien Mischungsentropien ergeben sich Werte für die partiellen molaren Mischungsentropien, die nahe dem idealen Werte liegen. Auch dies wird bestätigt, durch direkte kalorimetrische Messung der Verdünnungswärme niedrigmolekularen Polystyrols in Benzol- und Toluollösungen¹⁷. Hier wiederum wären Messungen an anderen Polymeren sehr erwünscht, um zu wissen, ob dies charakteristisch für Polystyrol ist oder nicht, da dies den Weg für die theoretische Behandlung weisen würde. Jedenfalls scheint es unwahrscheinlich, daß die partielle

³² *H. Tompa*, *J. Chim. phys.*, im Druck.

³³ *C. E. H. Bawn*, Privatmitteilung.

^{33a} *J. W. Breitenbach* und *H. P. Frank*, *Mh. Chem.* **79**, 531 (1948).

³⁴ *M. J. Schick*, *P. M. Doty* und *B. H. Zimm*, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 530 (1950).

molare Mischungsentropie des Lösungsmittels rein zufälligerweise so nahe dem idealen Werte liegt, da dies sowohl für hochmolekulare als auch niedermolekulare Polystyrole zutrifft. Es folgt übrigens, daß, wenn man das dritte Glied der *Flory-Hugginsschen* Formel Gl. (1) in den von der Energie herrührenden Teil $\mu_H \varphi_2^2$ und den von der Entropie herrührenden Teil $\mu_S \varphi_2^2$ zerlegt, so daß $\mu = \mu_H + \mu_S$, dann μ_H mit μ von der Kettenlänge abhängen muß.

Es scheint mir auch von Bedeutung zu sein, daß fast alle in der Literatur beschriebenen Werte von μ über 0,4 liegen. Abgesehen von etwaigen Fällen verhältnismäßig großer endothermer Werte der Mischungswärme liegt daher die Mischungsentropie immer viel näher dem idealen Werte, als nach der Gittertheorie zu erwarten wäre. Nach der Gittertheorie ist μ_S ungefähr gleich $1/z$, so daß Werte um 0,12 bis 0,17 plausibel wären. Mit Rücksicht auf die bis jetzt bekannten Daten erscheint es unwahrscheinlich, daß auch nur eine Mehrzahl der Werte von μ durch die Mischungsentropie bedingt ist; auch diesbezüglich muß man weitere experimentelle Befunde abwarten, bevor man mehr darüber aussagen kann. Im Rahmen der Gittertheorien bedeutet ein Wert von μ_S nahe 0,5, daß die Koordinationszahl des Gitters zwei ist, was an sich physikalisch wenig Sinn hat. Ferner folgt aus dem Umstande, daß die partielle molare Mischungsentropie des Lösungsmittels ideal ist, keineswegs, daß die totale molare Mischungsentropie ideal ist: Aus $\Delta \bar{S}_1 = \partial \Delta S / \partial n_1 = \Delta \bar{S}_1^i$ folgt nur $\Delta S = \Delta S^i + C n_1$. Am besten wird die weitere Diskussion dieses Punktes aufgeschoben, bis mehr experimentelle Ergebnisse zur Verfügung stehen.

8. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Gittertheorie, wie sie durch *Florys*, *Huggins'* und *Guggenheims* Formeln zum Ausdruck kommt, in vielen Fällen gute Bestätigung gefunden hat, daß aber anderseits eine Reihe von Diskrepanzen vorliegen. Am bemerkenswertesten sind die Abhängigkeit der Werte von μ von Kettenlänge und Konzentration, und insbesondere die Größen der partiellen molaren Mischungsentropien des Lösungsmittels, die, wenigstens in Polystyrollösungen, den Idealwerten viel näher gelegen sind, als nach den Gittertheorien erwartet werden könnte. Weitere experimentelle Untersuchungen sind erforderlich, insbesondere solche, die vergleichbare Werte über große Konzentrationsbereiche, für Polymere hohen und niedrigen Molgewichtes und für verschiedene Polymere und verschiedene Lösungsmittel geben können. Eine der wichtigsten Aufgaben ist die Zerlegung der freien Energie in Energie und Entropie; außer der Temperaturabhängigkeit der freien Energie sind direkte kalorimetrische Messungen von Mischungswärmen

³⁵ *J. G. Kirkwood* und *F. P. Buff*, *J. chem. Physics* **19**, 774 (1951).

1368 Tompa: Gegenwärtiger Stand d. Thermodynamik v. Polymerlösungen.

erforderlich, wo nur immer möglich. Weitere theoretische Untersuchungen sind notwendig, vielleicht auf dem von *J. G. Kirkwood* und *F. P. Buff*³⁵ angezeigten Wege.

Zusammenfassung.

Die im Laufe der letzten Jahre erhaltenen experimentellen Ergebnisse thermodynamischer Natur an Lösungen von Molekülen ungleicher Größe werden vom Standpunkte der vorliegenden statistisch-mechanischen Theorien kritisch besprochen; wünschenswerte Richtungen weiterer Entwicklung werden angedeutet.