

Zur wechselseitigen Löslichkeitsbeeinflussung von Polymeren mit verschiedenen Molekulargewichten, 2. Mitt.:

Mischlösungsmittel mit präferentieller Fällungsmitteladsorption durch das Polymere

Von

B. A. Wolf*, J. W. Breitenbach und H. Senftl

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Oktober 1969)

Für das System $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}/\text{Polystyrol}$ wurde die Trübungskurve einer Mischung aus gleichen Gewichtsteilen zweier Polystyrole mit verschiedenen Molekulargewichten mit den Trübungskurven der Komponenten verglichen.

Das untersuchte Mischlösungsmittel, aus dem die Fällungsmittelkomponente bevorzugt ins Polymerknäuel aufgenommen wird, zeigt eine ähnliche wechselseitige Löslichkeitsbeeinflussung der Polymeren wie das Cyclohexan—Polystyrolsystem (Einkomponentenlösungsmittel). Der Temperaturbereich, über den sich die Trübungskurve erstreckt, nimmt mit steigender Uneinheitlichkeit der Polymeren stark zu. Die Änderung im Typ der Trübungskurve, verglichen mit Einkomponentenlösungsmitteln (Abnahme der Trübungstemperatur für die untersuchten polymolekularen Proben mit steigender Polymerkonzentration über den gesamten Bereich), wird zurückgeführt auf die Änderung der „effektiven Lösungsmittelgüte“ mit der Polymerkonzentration.

Für die untersuchte Probe mit „wahrscheinlichster“ Molekulargewichtsverteilung fällt der kritische Punkt mit dem Wendepunkt der Trübungskurve zusammen.

Aus den gemessenen kritischen Konzentrationen können auf der Grundlage der *Flory—Huggins*-Theorie keine physikalisch sinnvollen Wechselwirkungsparameter berechnet werden; dieser Befund wird auf die Nichtberücksichtigung des Struktureffekts durch die obige Theorie zurückgeführt.

Mutual Influence of Polymers of Different Molecular Weights on Solubility, II: Mixed Solvent Systems with Preferential Adsorption of Precipitant by the Polymer

The cloud-point curve for a solution containing equal amounts of two polystyrene samples of different molecular weight has been

* Derzeitige Anschrift: Inst. für physikal. Chemie der Universität Mainz.

compared with the cloud-point curves of the components for the system CHCl_3 /acetone/polystyrene. In the mixed solvent under investigation the non-solvent is preferentially adsorbed into the interior of the polymer coil. As far as the mutual influence of the polymers on the solubility is concerned the system behaves like the single solvent system cyclohexane—polystyrene. The temperature range covered by the cloud-point curve on the other hand strongly increases with the non-uniformity of the polymer. The variation of the type of the cloud-point curve as compared with single solvents (decrease in the precipitation temperature with increasing polymer concentration over the entire range in the case of the polymolecular samples studied) is explained by the variation of the "effective solvent power" with the polymer concentration.

For the sample with a "most probable" molecular weight distribution the critical point coincides with the inflection point of the cloud-point curve. The evaluation of physically significant pair interaction constants from the measured critical concentrations on the basis of the *Flory—Huggins* theory is not possible; this finding is explained by the fact, that also a structure effect has to be considered.

Für Lösungen von hochmolekularen Fadenmolekülen in Mischlösungsmitteln, in denen die Lösungsmittelkomponente bevorzugt ins Knäuel aufgenommen wird, resultiert, verglichen mit den Ergebnissen in einem Einkomponentenlösungsmittel, eine völlig andersartige Trübungskurve (TK)¹: die Trübungstemperaturen nehmen mit steigender Polymerkonzentration wesentlich stärker und über den gesamten experimentell zugänglichen Konzentrationsbereich zu, das Maximum der TK ist von der polymerärmeren Seite her nicht zu erreichen.

Der Vergleich der TK für Polymermischungen mit den TK der Komponenten ergab, daß im Einkomponentenlösungsmittel die langkettigen Komponenten für nicht zu niedrige Polymerkonzentrationen ($> 1\%$) durch die kurz-kettigen in Lösung gehalten werden, während bei höheren Konzentrationen die hochmolekularen Anteile auf die niedrigmolekularen löslichkeitsvermittelnd wirken. In Mischlösungsmitteln des in der vorangehenden Mitteilung untersuchten Typs wirkt dagegen jeder Polymerzusatz löslichkeitsvermindernd.

Die beobachteten Unterschiede zwischen Ein- und Zweikomponentenlösungsmitteln wurden zurückgeführt auf die Veränderung der „effektiven Lösungsmittelgüte“ infolge der bevorzugten Aufnahme der *Lösungsmittelkomponente* des Mischlösungsmittels ins Polymerknäuel.

Zur Überprüfung der entwickelten Vorstellungen schien es interessant ein System zu untersuchen, in dem die *Fällungsmittelkomponente* bevorzugt „adsorbiert“ wird, da in diesem Fall durch Polymerzugabe die

¹ J. W. Breitenbach und B. A. Wolf, Makromolek. Chem. 117, 163 (1968).

„effektive Lösungsmittelgüte“ zunehmen und die TK über einen weiteren Konzentrationsbereich als in Einkomponentenlösungsmitteln negativen Anstieg haben sollte.

Entscheidend dafür, welche Komponente des Mischlösungsmittels bevorzugt ins Polymerknäuel aufgenommen wird, sind die Wechselwirkungskonstanten χ_{ij} (1 = Lösungsmittel, 2 = Fällungsmittel, 3 = Polymeres) und die Volumsbrüche v_1 und v_2 im verwendeten Mischlösungsmittel ($v_1 + v_2 = 1$). Nach *Shultz* und *Flory*² gilt für den Unterschied zwischen dem auf die flüchtigen Anteile bezogenen Volumsbruch der Lösungsmittelkomponente im Polymerknäuel und v_1 die Beziehung

$$\varepsilon = \frac{v_1'}{v_1' + v_2'} - v_1 = -v_3' v_1 v_2 AB^{-1} + \text{höhere Glieder einer Reihenentwicklung}$$

v_i' sind die Volumsbrüche von 1, 2 und 3 im Polymerknäuel,

$$A \equiv (v_1 - v_2) \chi_{12} + \chi_{13} - l \chi_{23} + (l - 1)$$

$$B \equiv l v_1 + v_2 - 2 \chi_{12} v_1 v_2; \quad l = V_1/V_2 = \text{Verhältnis der Molvolumina.}$$

$A < 0$ bedeutet Anreicherung der Lösungsmittelkomponente

$A > 0$ Anreicherung der Fällungsmittelkomponente im Polymerknäuel.

Die Abschätzung von A für das System Chloroform/Aceton/Polystyrol* läßt präferentielle Solvation durch Aceton erwarten.

Die folgenden Untersuchungen wurden daher an diesem System ausgeführt.

Experimenteller Teil

Auch in der vorliegenden Arbeit wurde als hochmolekulare Komponente wieder ein thermisch hergestelltes Polystyrol ($PS 1'$) mit „wahrscheinlichster“ Molekulargewichtsverteilung untersucht; das Molekulargewicht mußte jedoch niedriger ($M_n = 103\,000$) gewählt werden, da sonst wegen der großen Abhängigkeit der Trübungstemperaturen vom Molekulargewicht die TK für das durch anionische Polymerisation hergestellte Polymere $PS 2^1$ ($M_n = 83\,000$) nicht im selben Mischlösungsmittel zu vermessen gewesen wären.

Die Lösungsmittel waren p. a. Präparate von Merck. Aus dem $CHCl_3$ wurde der Alkohol vor der Verwendung durch „Molekularsieb Merck 4 Å“ entfernt. Die TK für stabilisiertes $CHCl_3$ unterscheidet sich von der für

* $l = 1,09$; $\chi_{12} \sim -3$ berechnet aus ΔH^3 (in χ_{12} ist also der entropische Beitrag nicht berücksichtigt); $0,2 \leq \chi_{13} \leq 0,4$ nach Messungen von *Bawn*⁴ und $\chi_{23} > 0,5$ aus der Tatsache, daß 2 für 3 ein Fällungsmittel darstellt.

² *A. R. Shultz* und *P. J. Flory*, *J. Polymer Sci.* **15**, 231 (1955).

³ *Landolt—Börnstein*, Physik.-chem. Tabellen, Springer-Verlag, Berlin 1931, Zweiter Erg. Bd., II. Teil, S. 1561.

⁴ *C. E. H. Bawn* und *M. A. Wajid*, *J. Polymer Sci.* **12**, 109 (1954).

unstabilisiertes lediglich durch eine geringfügige Parallelverschiebung zu höheren Temperaturen.

Das molare Verhältnis $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}$ lag zwischen 0,23 und 0,30.

Die Bestimmung der Trübungstemperaturen erfolgte wie in der 1. Mitteilung¹.

Zur Überprüfung der bevorzugten Aufnahme der Fällungsmittelkomponente ins Knäuelinnere wurden Sol- und Gelphasen nach *Patat* und *Träzler*⁵ durch Abdestillieren der flüchtigen Anteile untersucht; die Messung des Lösungsmittel- und Fällungsmittelgehaltes erfolgte differentialrefraktometrisch und zeigte, daß in der polymerreicheren Phase stets mehr Aceton vorhanden war als in der Ausgangslösung. Zu einer quantitat. Auswertung und zum Vergleich der beobachteten Konzentrationsunterschiede mit den berechneten ϵ -Werten reichte die Meßgenauigkeit jedoch nicht aus.

Es wurde daher versucht, mit Hilfe des kritischen Punktes das experimentelle und das berechnete Verhalten zu vergleichen. Die Bestimmung der kritischen Konzentration erfolgte durch die Untersuchung der Änderung der Polymerkonzentration in den koexistierenden Phasen mit der Ausgangskonzentration bei konstanter Temperatur⁶.

Ergebnisse und Diskussion

Abb. 1 gibt die Abhängigkeit der Trübungstemperatur für *PS 1'* (Kurve 1), *PS 2* (Kurve 2) und ein Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen von *PS 1'* und *PS 2* (Kurve 3) vom Grundmolarbruch x_P des Polymeren an; für Kurve 3 ist x_P die Partialkonzentration an *PS 1'* und *PS 2*.

Der Verlauf der TK läßt sich wiederum durch die Änderung der „effektiven Lösungsmittelgüte“ (Zusammensetzung des Mischlösungsmittels in den polymerfreien Bereichen der Lösung) mit der Polymerkonzentration erklären: Im untersuchten System nimmt sie mit steigender Polymerkonzentration infolge der bevorzugten Aufnahme des Acetons ins Knäuelinnere zu und führt daher zu einer Zunahme des Existenzbereiches der homogenen Lösung, verglichen mit einem Einkomponentenlösungsmittel, dessen Güte dieselbe ist wie die des Mischlösungsmittels bei verschwindender Polymerkonzentration.

Wurde das Lösungsmittel—Fällungsmittel-Verhältnis so gewählt, daß man mit der Trübungstemperatur bei hohen Polymerkonzentrationen im meßbaren Bereich liegt, so kann es, wie die Kurven 1 und 3 zeigen, vorkommen, daß bei niedrigen Konzentrationen die „effektive Lösungsmittelgüte“ so schlecht wird, daß der homogene Bereich der Mischung unterhalb der Siedetemperatur des Mischlösungsmittels nicht mehr erreicht werden kann*.

* Nach letzten Ergebnissen am System Butanon/Aceton/Polystyrol, in dem die Trübungskurve ähnlich verläuft, reicht die präferentielle Solvation allein zur Erklärung allerdings nicht völlig aus.

⁵ *F. Patat* und *G. Träzler*, Makromolek. Chem. **33**, 113 (1959).

⁶ *B. A. Wolf*, Makromolek. Chem., im Druck.

Für das relativ niedrigmolekulare *PS 2* ist die „effektive Lösungsmittelgüte“ offensichtlich auch bei niedrigen Konzentrationen noch so groß, daß das Maximum der *TK* im meßbaren Bereich verbleibt. Das liegt wahrscheinlich daran, daß es sich bei dem Polymeren *PS 2* um ein recht einheitliches Produkt handelt, so daß sich am Molekulargewicht

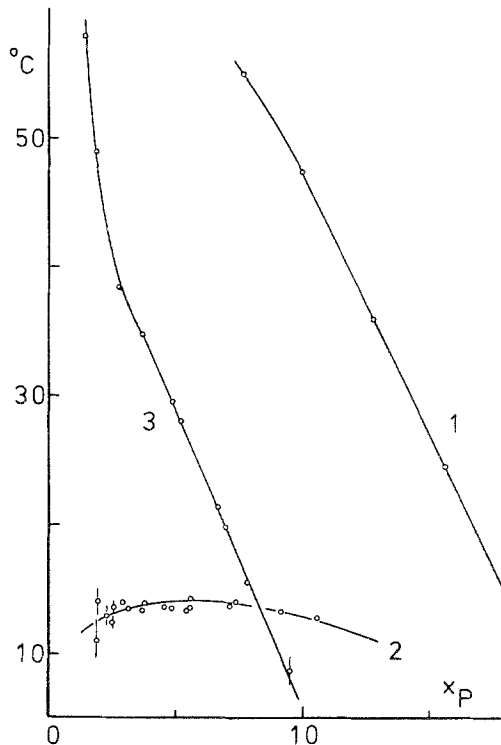


Abb. 1. Trübungstemperaturen im Mischlösungsmittel $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}$ (Volumsverhältnis 3:13) für Polystyrol *PS 1'* (Kurve 1), *PS 2* (Kurve 2) und eine Mischung aus gleichen Gewichtsanteilen dieser Polymeren (Kurve 3) als Funktion des Grundmolenbruches x_P von *PS 1'* bzw. *PS 2*; für Kurve 3 ist $w_P = x_{PS 1'} = x_{PS 2}$

des Polymeren in abgeschiedenen polymerreicheren Phasen (Gel) mit zunehmender Verdünnung wenig ändert, während im Falle von *PS 1'* und der Mischung aus *PS 1'* und *PS 2* dieses Molekulargewicht stark ansteigt und die Entmischung schon bei höheren Temperaturen eintritt.

Den ausgeprägten Einfluß des Molekulargewichts auf die Entmischungstemperaturen ersieht man aus dem Vergleich der Kurven 1 und 2 in Abb. 1: Bei Temperaturen über 15°C ist *PS 2* vollständig löslich, während für *PS 1'* das Maximum der *TK* weit über 55°C liegt.

Ob diese Tatsache eine besondere Eignung dieses Systems für die Fraktionierung von Polymeren zur Folge hat, wird zur Zeit noch untersucht.

Die Verhältnisse bezüglich der Löslichkeitsbeeinflussung sind qualitativ die gleichen wie in Einkomponentenlösungsmitteln (vgl.¹, u. zw. Abb. 2): Bei niedrigen Polymerkonzentrationen werden die langkettigen Anteile durch die kurzkettigen in Lösung gehalten, bei hohen Konzentrationen die niedrigmolekularen durch die hochmolekularen.

Das Temperaturgebiet, über das sich die *TK* erstrecken, ist dagegen für Proben mit Uneinheitlichkeiten im Bereiche von 1 etwa so groß wie in Mischlösungsmitteln bei bevorzugter Aufnahme der Lösungsmittelkomponente; der Anstieg der *TK* ist jedoch negativ.

Abb. 2 zeigt am Beispiel des Polymeren *PS 1'*, wie die Löslichkeit von der Zusammensetzung des Mischlösungsmittels abhängt.

In keinem Fall konnte der linke Ast der *TK* realisiert werden. Die Bestimmung des in Kurve 5 eingezeichneten kritischen Punktes erfolgte durch Messung der in Abb. 3 wiedergegebenen isothermen Änderung der Polymerkonzentration in den koexistenten Phasen mit der Ausgangskonzentration⁶. Für das Polymere *PS 1'* fällt der kritische Punkt mit dem Wendepunkt der *TK* zusammen. Zum Vergleich: In Einkomponentenlösungsmitteln wurde von *Koningsveld* und *Staverman*⁷ für verschiedene Polymere ein Abweichen der *TK* vom glatten Verlauf („depression“) am kritischen Punkt gefunden; in Mischlösungsmitteln, in denen die Lösungsmittelkomponente bevorzugt ins Polymerknäuel aufgenommen wird, ist bisher keine Besonderheit im Kurvenverlauf am kritischen Punkt festgestellt worden.

Aus der *Flory—Huggins*-Theorie resultieren die folgenden thermodynamischen Bedingungen für den kritischen Punkt⁸:

$$\sum \psi_i = 0; \sum m_i \psi_i (1 + 2 \chi_i \psi_i)^2 = 0$$

$$\psi_i = \frac{m_i \varphi_i}{1 - 2 \chi_i m_i \varphi_i}$$

$$m_i = \frac{V_i}{V_1} \quad V = \text{Molvolumen}$$

φ_i = Volumbruch der Komponente *i* am kritischen Punkt;

$2 \chi_1 = \chi_{12} + \chi_{13} - \chi_{23}$, die Definitionsgleichung für χ_2 und χ_3 erhält man durch cyclische Vertauschung der Indices.

⁷ *R. Koningsveld* und *A. J. Staverman*, *Kolloid-Z. und Z. Polymere* **218**, 114 (1967).

⁸ *H. Tompa*, *Polymer Solutions*, Butterworth, London 1956, S. 185.

Bei Kenntnis eines χ_{ij} -Wertes kann man aus den gemessenen φ_i -Werten und den bekannten m_i -Werten mit Hilfe der obigen Gleichungen die beiden anderen Wechselwirkungsparameter berechnen.

Gibt man χ_{13} ⁴ vor, das über den gesamten Konzentrationsbereich gemessen wurde, so erhält man für χ_{12} und χ_{23} keine physikalisch sinn-

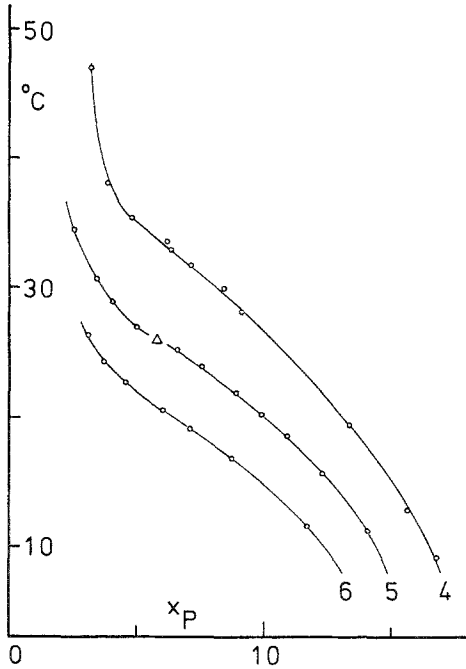


Abb. 2

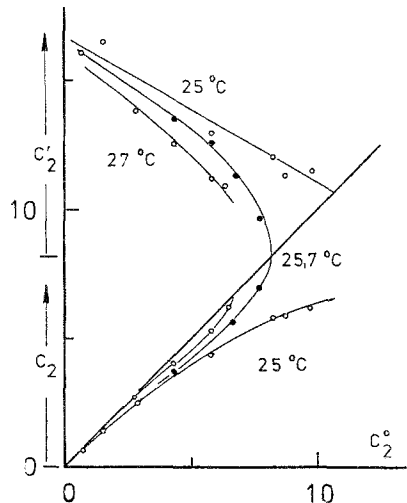


Abb. 3

Abb. 2. Trübungskurven für Polystyrol *PS 1'* in Abhängigkeit vom Volumsverhältnis $\text{CHCl}_3/\text{Aceton}$ im Mischlösungsmittel. Für Kurve 4 ist dieses Verhältnis 3 : 11; 3 : 10,5 für Kurve 5 und 3 : 10 für Kurve 6. x_P = Grundmolenbruch des Polymeren. Die Bestimmung des in Kurve 5 eingezeichneten kritischen Punktes (Δ) ist aus Abb. 3 ersichtlich

Abb. 3. Bestimmung der kritischen Konzentration⁶ für Polystyrol *PS 1'* in einem Mischlösungsmittel aus CHCl_3 und Aceton (Volumsverhältnis 3 : 10,5). c_2^0 = Ausgangskonzentration des Polymeren in Gew.%, c_2 = Polymerkonzentration in der verdünnten Phase (Sol), c_2^* = Polymerkonzentration in der konzentrierteren Phase (Gel)

vollen Lösungen, auch wenn man beträchtliche Fehlergrenzen für χ_{13} annimmt und bei der Beurteilung der Ergebnisse eine mögliche ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit von χ_{12} und χ_{23} berücksichtigt.

Das Versagen der Quasigittertheorie erscheint im Lichte der neueren Vorstellungen über das freie Volumen von Flüssigkeiten verständlich: Anstelle des starren, volumskonstanten Gitters, das der Berechnung der oben angeführten thermodynamischen Bedingungen zugrunde liegt, tritt ein Gitter von Zellen, deren Volumen sich mit Druck, Temperatur und *Zusammensetzung* ändert⁹. Zum Unterschied von der Quasigittertheorie kann somit die Theorie des freien Volumens die für das thermodynamische Verhalten manchmal entscheidenden Einflüsse der Nicht-additivität der Komponentenvolumina und die damit verbundenen entropischen Effekte erfassen. Mit Hilfe der Theorie der übereinstimmenden Zustände läßt sich nämlich der nicht-kombinatorische Anteil der *Gibbs*schen Mischungsenergie und daraus wiederum für binäre Systeme ein Parameter berechnen, der formal der *Flory—Huggins*-Konstanten entspricht, dessen physikalische Bedeutung sich jedoch geändert hat.

Dieser Parameter enthält nämlich einen, aus den Charakteristika der reinen Flüssigkeiten theoretisch berechenbaren Ausdruck für die entropisch bedingte Abweichung vom Idealverhalten (Strukturbeitrag)¹⁰.

Die Beurteilung, ob die aus den kritischen Daten von Polymerlösungen erhältlichen χ_{ij} -Werte mit Hilfe der Theorien vom freien Volumen und von den übereinstimmenden Zuständen physikalisch verständlich werden, ist zur Zeit infolge des für quasiternäre Systeme mangelhaften theoretischen und experimentellen Materials noch nicht möglich.

⁹ I. Prigogine (zusammen mit A. Bellemans und V. Mathot), „The Molecular Theory of Solutions“, North-Holland Publ. Co., Interscience, 1957.

¹⁰ D. Patterson, J. Pol. Sci. C 16, 3379 (1968).