

Thermodynamik des Glasübergangs

zur Erlangung des akademischen Grades einer
DOKTORIN DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von

Margarete Roericht, M. Sc.
aus Lutherstadt Wittenberg

Tag der mündlichen Prüfung: 13.04.2021

Erstgutachterin: Prof. Dr. rer. nat. habil. Sabine Enders

Zweitgutachterin: Prof. Dr. rer. nat. habil. Gabriele Sadowski

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von September 2015 bis September 2019 im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin unter Frau Prof. Dr. habil. rer. nat. Sabine Enders am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik des Karlsruher Instituts für Technologie.

Mein größter Dank gilt meiner Doktormutter Frau Prof. Sabine Enders, welche mir bereits während des Studiums Einblicke in das spannende Aufgabenfeld der Polymerthermodynamik gab. In diesem interessanten Thema zu promovieren war mir eine große Freude. Auch wenn es hin und wieder gewisse Hürden zu überwinden galt, motivierte Prof. Enders mich stets und gab mir neue Anregungspunkte. Ich danke ihr, dass ich dieses Thema bearbeiten und vor nationalem und internationalem Fachpublikum vorstellen durfte.

Ganz herzlich möchte ich auch Frau Prof. Gabriele Sadowski für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Ein besonderer Dank gilt all meinen ehemaligen Institutskollegen, welche für eine gute Gemeinschaft sorgten, aber auch für die fachlichen und nichtfachlichen Gespräche und natürlich für die Unterstützung bei der Umsetzung der Lehre. Allen voran danke ich hierbei Julian Butz, meinem langjährigen Bürokollegen, der für jegliche Fragestellungen ein offenes Ohr hatte und mit dem die gute Laune im Büro nie verloren ging. Außerdem möchte ich noch besonders Annika Reinhardt und David Kruppa danken, welche nicht nur fachlich sondern auch darüber hinaus immer gute Gesprächspartner waren.

Ohne meine Familie und meinen Freunden, welche mir stets zur Seite standen, wäre diese Arbeit so nicht möglich gewesen. Vor allem danke ich Sebastian, dass er mich in der Endphase so uneingeschränkt unterstützt hat.

Dezember 2020

Margarete Roericht

Zusammenfassung

Die Glasübergangstemperatur T_G von Polymeren ist eine wichtige stoffspezifische Eigenschaft, welche nicht nur für die Herstellung, sondern auch für die spätere Verwendung der Polymere eine große Rolle spielt. Beispielsweise ist oberhalb der Glasübergangstemperatur ein Polymer flexibel und weich, unterhalb hingegen spröde und hart. Zwar kann die Glasübergangstemperatur meist experimentell bestimmt werden, aber dies ist oft zeitaufwändig und teuer, sodass eine theoretische Beschreibung sehr vorteilhaft ist. Die Verknüpfung der Entropie und der Dichte mit einem kinetischen Modell stellt einen vielversprechenden Ansatz dar, allerdings wurden bisher nur Modellsysteme betrachtet. Ein Vergleich mit Messdaten steht noch aus.

Das Ziel dieser Arbeit war es mithilfe einer auf Zustandsgleichungen (EOS) basierenden thermodynamischen Beschreibung den Glasübergang in Polymeren, Copolymeren und Polymermischungen vorherzusagen und mit experimentellen Daten aus der Literatur zu vergleichen. Hierfür wurde die häufig für Polymere genutzte EOS von Sanchez-Lacombe eingesetzt. Bei reinen Polymeren musste für die Bestimmung von der Glasübergangstemperatur eine Anpassung eines stoffspezifischen Parameters an experimentelle Daten durchgeführt werden. Die Berechnung für Copolymere gelang in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des betrachtenden Copolymers. Es zeigte sich eine gute Übereinstimmung mit Messdaten aus der Literatur. Für die Beschreibung der Glasübergangstemperaturen in Polymermischungen mussten Konzentrationsfluktuationen berücksichtigt werden. Diese wurden mit dem Kirkwood-Buff Formalismus aus partiellen Ableitungen des Volumens und des chemischen Potentials berechnet. In homogenen Polymerblends konnte durch die Anpassung von berechneten T_G s an experimentelle Daten der EOS-spezifische Wechselwirkungsparameter bestimmt werden, sodass dieser für weitere thermodynamische Berechnungen zur Verfügung steht. Bei heterogenen Mischungen wurde dieser Wechselwirkungsparameter an flüssig-flüssig Phasengleichgewichte angepasst, um so eine rein prädiktive Beschreibung von T_G über den gesamten Konzentrationsbereich zu ermöglichen. Auch hier zeigten die berechneten Werte eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Außerdem wurde gezeigt, dass auch die *PC-SAFT*-EOS geeignet ist die Glasübergangstemperatur vorherzusagen. Diese EOS findet bei vielen Stoffsystemen Anwendung und wurde hier erstmalig genutzt, um T_G bei reinen Polymeren und Copolymeren zu berechnen. Hierbei wurde der Idealanteil der Entropie aus gemessenen Wärmekapazitätsdaten bestimmt. Zusammen mit der residuellen Entropie, berechnet mit der *PC-SAFT*-EOS, konnte so eine Beschreibung der Gesamtentropie und des Glasübergangs erfolgen.

Abstract

The glass transition temperature T_G of polymers is an important property which influences mainly not only the production process but also the later application of the polymer. For example above the glass transition temperature a polymer is flexible and soft. Below T_G , the polymer is brittle and stiff. Although it is normally possible to measure the glass transition temperature, this is often time and cost-consuming. For this reason a theoretical description is very favourable. The combination of entropy, density and a kinetic approach seem to be a promising approach, but so far only model systems have been investigated. A comparison with experimental data is still pending. The aim of this work was to predict the glass transition temperature for polymers, copolymers and polymer blends by using equation of states (EOS) as thermodynamic descriptions and to compare these results with experimental data in the literature. Therefore, the Sanchez-Lacombe EOS, which is often used to describe polymers, was applied for the first time. In order to calculate the glass transition temperature in pure polymers an adaption of one material specific constant to experimental data was necessary. The calculation in copolymers succeeded as a function of the composition of the considered copolymer. There was a good agreement with measured data in the literature. In order to describe the glass transition temperature in polymer blends concentration fluctuations needed to be considered. These were calculated due to the Kirkwood-Buff formalism with partial derivatives of the volume and the chemical potential. In homogeneous polymer blends the EOS specific interaction parameter was adapted to experimental glass transition data so it is available for further thermodynamic calculations. In heterogeneous polymer blends this interaction parameter was adapted to liquid-liquid phase equilibria to allow a pure predictive description of the glass transition temperature over the entire concentration range. Again, the calculated values were in good agreement with the experimental data.

Moreover, it was shown that the *PC-SAFT-EOS* is also suitable to predict glass transition temperatures. This EOS is used for many material systems and it was used here for the first time to calculate the glass transition temperature from pure polymers and copolymers. The ideal entropy contribution was determined by experimental heat capacity data. Together with the residual entropy calculated with the *PC-SAFT-EOS*, a description of the total entropy and the glass transition was obtained.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Literatur	5
2.1	Polymereigenschaften	5
2.2	Experimentelle Bestimmung der Glasübergangstemperatur	7
2.2.1	Thermische Messverfahren	8
2.2.2	DMA - Dynamisch mechanische Analyse	10
2.3	Theoretische Beschreibung des Glasübergangs	10
2.3.1	Freie-Volumen Theorie	10
2.3.2	Entropiebasierte Betrachtung des Glasübergangs	12
2.3.3	Empirische Korrelationen zur Berechnung der Glasübergangs- temperatur in Polymerblends und Copolymeren	15
2.4	Thermodynamische Grundlagen und Zustandsgleichungen	17
3	Theoretische Grundlagen	21
3.1	Generalized Entropy Theory	21
3.1.1	Allgemeine Beschreibung der <i>GET</i>	21
3.1.2	<i>GET</i> in Polymerblends	24
3.2	Sanchez-Lacombe Zustandsgleichung	31
3.3	<i>PC-SAFT</i> Zustandsgleichung	35
4	Ergebnisse und Diskussion	43
4.1	Berechnung der Glasübergangstemperatur mit der <i>SL-EOS</i>	43
4.1.1	Glasübergang bei reinen Polymeren	45
4.1.2	Glasübergang in Copolymeren	51
4.1.3	Berechnung der Glasübergangstemperaturen in binären Poly- merblends	59

4.2	Berechnung der Glasübergangstemperatur mit der <i>PC-SAFT-EOS</i> . . .	74
4.2.1	Berechnung der Gesamtentropie	75
4.2.2	Entropiedichte im Homopolymer	78
4.2.3	Entropiedichte im Copolymer	83
4.2.4	Glasübergangstemperatur von Homopolymeren	86
4.2.5	Glasübergangstemperatur vom Copolymer	87
5	Zusammenfassung und Ausblick	93
	Literaturverzeichnis	97

1 Einleitung

Gläser sind zwar allgemein als transparente feste Werkstoffe im Haushalt, als Fenstermaterial etc. bekannt, aber dass auch Polymere oder organische Stoffe Gläser bilden, liegt an deren besonderen Struktur. Gläser sind amorphe Festkörper, welche im Gegensatz zu Kristallen keine regelmäßige Struktur aufweisen und einen geringeren Ordnungsgrad besitzen. Sie besitzen nur eine Nahordnung, aber keine Fernordnung [1]. Durch einen sehr schnellen Abkühlvorgang einer Schmelze wird die Kristallisation vermieden und es kommt zum Glasübergang [1]. Die Glasübergangstemperatur T_G charakterisiert diesen Übergang von fest, spröde zu flexibel, weich und ist eine stoffspezifische Größe. Obwohl die Menschheit Gläser seit ca. 3500 Jahren (Bronzezeit) herstellt [2] ist der Glasübergang noch nicht vollständig verstanden und P.W. Anderson (Nobelpreisträger der Physik) sagte 1995 über den Glasübergang: „*The deepest and most interesting unsolved problem in solid state theory is probably the theory of glass and glass transition.*“[3].

In dieser Arbeit wird der Glasübergang einer spezifischen Stoffgruppe, den Polymeren, untersucht. Aus dem alltäglichen Bereich sind Polymere nicht mehr wegzudenken und die weltweite Produktion wächst jährlich. Die Verwendung und Herstellung der jeweiligen Polymere hängt hierbei von deren Eigenschaften ab. Polymere bzw. Makromoleküle liegen immer als amorphe oder semi-kristalline Festkörper vor und besitzen somit eine Glasübergangstemperatur. Ob im medizinischen Bereich zur Bestimmung der Wirkstofffreigabe von Arzneimitteln [4] oder in der Lebensmittelindustrie sind Glasübergangstemperaturen von Bedeutung. Beispielsweise senkt der Wassergehalt die Glasübergangstemperatur von Stärken oder Maltodextrinen ab [5], sodass gerade bei gefrorenen Produkten die chemische und physikalische Stabilität beeinflusst wird [5]. In Lebensmittelpulvern kommt es infolge einer niedrigen Glasübergangstemperatur zum Beispiel zur unerwünschten verstärkten Agglomeration von Pulvern [6]. In Polymerschäumen senken gelöste Gase die Glasübergangstemperatur des Polymers stark ab und haben somit Einfluss auf die mechanische Beständigkeit [7]. Ein schlimmer Unfall ereignete sich als die NASA Raumfähre Challenger kurz nach dem Start explodierte, weil ein Polymerdichtungsring unterhalb seiner Glasübergangstemperatur eingesetzt wurde und somit seine Dichtwirkung versagte [8]. Die Glasübergangstemperatur kann zwar in den meisten Fällen experimentell bestimmt werden, aber gerade in Mischungen ist T_G von der Zusammensetzung abhängig, sodass eine theoretische Beschreibung zur Kenntnis der Glasübergangstemperatur wesentlich ökonomischer

und zeitsparender ist.

Bisherige theoretische Beschreibungen des Glasübergangs basieren auf zwei verschiedenen Annahmen. Zum einen auf einer thermodynamischen Betrachtung als Phasenübergang zweiter Ordnung und zum anderen als kinetischer Übergang. Die Verbindung dieser beiden Interpretationen stellt den aktuellen Kenntnisstand dar [1] und bildet die Grundlage dieser Arbeit. Die Thermodynamik liefert in Form von Zustandsgleichungen eine gute Beschreibungsmöglichkeit der Abhängigkeit von Zustandsgrößen zueinander. Ist dieser Zusammenhang in den Fundamentalvariablen eines Systems ausgedrückt, so können alle weiteren Zustandsgrößen daraus abgeleitet werden. Entropie und Energie sind nicht nur die Grundlagen für die Hauptsätze der Thermodynamik, sondern im thermodynamischen Gleichgewicht ist die reziproke Ableitung der Entropie eines Körpers nach seiner Energie die Temperatur [9]. Die Betrachtung der Verbindung von Entropie mit dem Glasübergang wurde schon in den 1930er Jahre hergestellt [10, 11], aber erst einige Jahre später haben Adam und Gibbs [12] eine Theorie veröffentlicht, in der es gelang einen entropiebasierten Ansatz mit einem kinetischen Modell als Grundlage zur theoretischen Beschreibung von T_G zu verknüpfen. Aufbauend auf den Theorien von Adam und Gibbs [12] haben Dudowicz et al. [13] die theoretische Beschreibung des Glasübergangs in der *GET* (Generalized Entropy Theory) für reine Polymere weiterentwickelt. In der *GET* betrachten Dudowicz et al. [13] nicht nur die Entropie, sondern die Entropiedichte, zusätzlich zur Verknüpfung mit einem kinetischen Modell. Somit ist durch Dudowicz et al. [13] ein verbessertes theoretisches Verständnis zur Beschreibung des Glasübergangs gegeben, welches hier genutzt wurde.

Später untersuchten Dudowicz et al. [14–16] auch die Glasübergangstemperatur in Polymermischungen. Hierbei postulierten die Autoren, dass sich die lokale Zusammensetzung infolge von Konzentrationsfluktuationen in den Polymermischungen ändert und diese bei der Berechnung der Glasübergangstemperatur berücksichtigt werden müssen. Zur Berechnung der Konzentrationsfluktuationen schlagen Dudowicz et al. [14–16] den Kirkwood-Buff-Formalismus [17] vor, welcher makroskopische und mikroskopische Eigenschaften vereint. Über thermodynamische Größen können zunächst die Kirkwood-Buff Integrale [17] und damit die Konzentrationsfluktuationen bestimmt werden. Weitere Berechnungen der Glasübergangstemperatur in Polymermischungen (Blends) oder Copolymeren in der Literatur erfolgten bisher mit empirischen oder semi-empirischen Gleichungen [18, 19], welche anpassbare Parameter zur konzentrationsabhängigen Beschreibung von T_G benötigten. Die Voraussetzung für diese

empirischen Gleichungen [18, 19] ist somit eine gute experimentelle Datenlage und es kann keine Vorhersage der Glasübergangstemperaturen in Blends erfolgen.

In dieser Arbeit soll insbesondere eine theoretische Betrachtung der Glasübergangstemperatur von Polymeren erfolgen. Hier werden die theoretischen Ansätze von Dudowicz et al. [13, 14] zusammen mit thermodynamischen Modellen genutzt, um die Glasübergangstemperatur in Polymeren vorherzusagen. Dudowicz et al. [13, 14] beschreiben zwar eine Möglichkeit zur Berechnung der Glasübergangstemperatur, welche aber nur für Modellsysteme untersucht wurde. In einem ersten Schritt wurden reine Polymere und Copolymere betrachtet und die Glasübergangstemperatur mit der *GET* [13] mit experimentellen Daten aus der Literatur verglichen. Im Gegensatz zur Lattice-Cluster Theorie, welche Dudowicz et al. [13] als thermodynamisches Modell nutzen, wurde hier die Sanchez-Lacombe Zustandsgleichung [20] (*SL-EOS*) verwendet. Die Anwendung der *GET* von Dudowicz et al. [13] zur Berechnung der Glasübergangstemperatur von Copolymeren erfolgte somit in dieser Arbeit erstmalig.

In einem weiteren Schritt soll der Glasübergang in Polymerblends untersucht werden. Hierbei wird die Glasübergangstemperatur basierend auf den Erkenntnissen von Dudowicz et al. [14–16] über Konzentrationsfluktuationen mithilfe des Kirkwood-Buff Formalismus [17] berechnet. Bisher gibt es zwar die theoretische Beschreibung der Glasübergangstemperatur in Polymermischungen [14–16] aber kein Vergleich mit gemessenen Daten zur Validierung der Theorie, welcher in dieser Arbeit erfolgte.

Abschließend erfolgte die Berechnung der Glasübergangstemperatur von reinen Polymeren und Copolymeren mit der *GET* [13] und einer weiteren Zustandsgleichung, der *Perturbed Chain-SAFT* Zustandsgleichung [21] (*PC-SAFT-EOS*). Die *PC-SAFT-EOS* [21] hat sich neben der *SL-EOS* [20] zur Beschreibung von Polymeren bewährt und wurde hier erstmalig zur Berechnung von Glasübergangstemperaturen in Verbindung mit der *GET* am Beispiel von Homo- und Copolymeren verwendet.

2 Stand der Literatur

Polymere sind die mit am meisten genutzten Werkstoff auf der Erde und finden Anwendung in jeglichen Bereichen des alltäglichen Lebens. Damit das Material seinen jeweiligen Zweck erfüllt und auch für Langzeitanwendungen geeignet ist, müssen die mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften genauestens bekannt sein bzw. untersucht werden. Der Begriff „Polymer“ als solches, ist ein aus vielen Teilen (griechisch: poly meros) aufgebautes Makromolekül. Monomere verbinden sich zu Polymerketten, also Makromolekülen, welche natürlicher Herkunft (z.B. Proteine, Polysaccharide) sein können oder auch synthetisch aus organischen oder anorganischen Substanzen hergestellt werden. Außerdem gibt es die Unterscheidung zwischen Homopolymeren, aus einer Monomerart, und Copolymeren, ein aus unterschiedlichen Monomeren synthetisiertes Polymer. Eine Mischung aus mehreren Polymeren wird auch als Polymerblend bezeichnet.

2.1 Polymereigenschaften

Hinsichtlich der Charakterisierung von Polymeren hat die Polymerstruktur einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften. Es gibt amorphe (ungeordnete) oder teilkristalline Polymere. Letztere bestehen aus kristallinen (strukturierte) und amorphen Bereichen. In Abhängigkeit von der Struktur ist die Glasübergangstemperatur T_G eine charakteristische Größe eines jeden Polymers. Die Glasübergangstemperatur beschreibt den Übergang bei einer Wärmezufuhr von einem harten spröden, zu einem weichen und flexiblen Werkstoff. Abhängig von der Struktur, besitzt ein Polymer bei einer Wärmezufuhr eine Glasübergangstemperatur (amorph) oder eine Schmelz- und Glasübergangstemperatur (teilkristallin). In Abbildung 2.1 sind diese Übergänge in Abhängigkeit vom Elastizitätsmodul dargestellt. Das Elastizitätsmodul (*E-Modul*) beschreibt den Zusammenhang von Dehnung und Streckung bei Verformung. Je größer ein *E-Modul* ist, desto steifer ist ein Werkstoff.

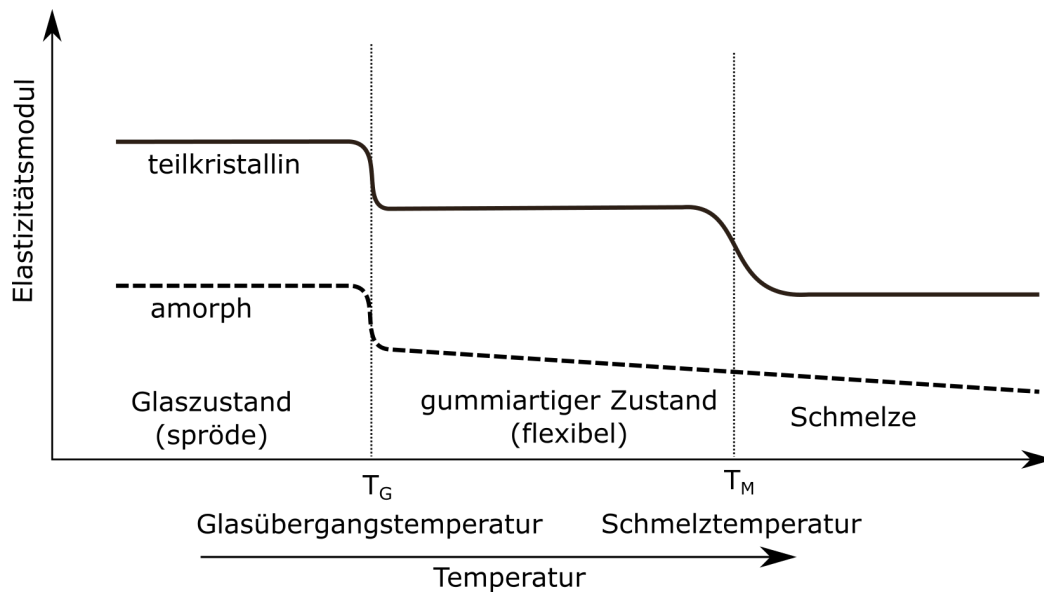


Abbildung 2.1: Verlauf des Elastizitätsmoduls bei steigender Temperatur und dem Auftreten von der Glas- und/oder Schmelztemperatur bei amorphen (gestrichelte Linie) und teilkristallinen (durchgezogene Linie) Polymeren (nach [22] S. 546).

Die Abbildung 2.1 verdeutlicht, dass die Schmelztemperatur T_M immer oberhalb von T_G liegt und nur bei teilkristallinen Polymeren auftritt, da dort der Schmelzvorgang die Nahordnung der kristallinen Anteile zerstört. Amorphe Polymere erweichen zwar oberhalb von T_G besitzen aber dennoch eine relativ hohe Elastizität aufgrund ihrer komplexen Struktur (meist knäuelartig bzw. durch Verhakung der einzelnen Polymerketten). Bei steigenden Temperaturen gehen Polymere ähnlich wie niedermolekulare Stoffe in eine Art Schmelze über. Oftmals kommt es aber dabei zur thermischen Zersetzung der Polymere [22]. Werden Polymere unterhalb ihrer Glasübergangstemperatur abgekühlt, können sie aufgrund ihrer langen Ketten in keinen kristallartigen Zustand übergehen. Zusätzlich können Polymere durch ihre jeweilige Glasübergangstemperatur unterteilt werden. Polymere mit T_G oberhalb der Raumtemperatur werden als Thermoplaste und solche mit T_G unterhalb der Raumtemperatur als Elastomere bezeichnet.

Der Übergang von einem Zustand in einen anderen (z.B. fest zu flüssig) wird als Phasenübergang bezeichnet. Mithilfe der Thermodynamik können solche Übergänge charakterisiert werden. Der Verlauf von Größen wie der isobaren Wärmekapazität C_P , der Enthalpie H oder der freien Enthalpie G geben Aufschluss darüber, welche Art von Phasenübergang vorliegt (Abbildung 2.2). Nach der Ehrenfest Klassifikation wird der

Glasübergang oft als Phasenübergang zweiter Ordnung angesehen. Dies bedeutet, dass die freie Enthalpie G und ihre 1. Ableitungen (z.B. die Enthalpie H) stetig sind, die zweiten Ableitungen von G (z.B. die isobare Wärmekapazität C_p) weisen aber Unstetigkeiten, wie z.B. Sprünge, auf. Die Annahme, dass der Glasübergang ein Phasenübergang zweiter Ordnung ist, wird in der Literatur diskutiert [22]. Der Glasübergang ist ein kinetischer Prozess, da sich die Relaxationszeit dabei stark verringert und die Kettenbeweglichkeit abnimmt.

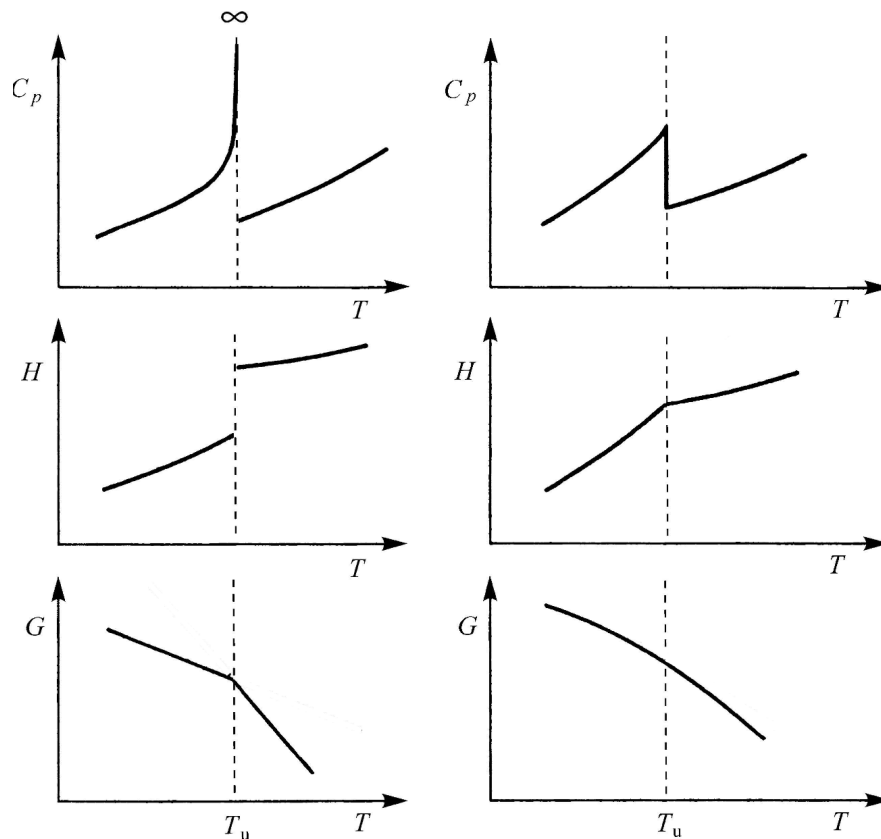


Abbildung 2.2: Die Änderungen der isobaren Wärmekapazität C_p , der Enthalpie H und der freien Enthalpie G mit der Temperatur bei Phasenübergängen erster (jeweils links) und zweiter (rechts) Ordnung (nach [22] S.456). Die Temperatur T_u beschreibt die Phasenumwandlungstemperatur.

2.2 Experimentelle Bestimmung der Glasübergangstemperatur

Rein aus experimenteller Sicht kann der Glasübergang mittels unterschiedlicher Verfahren gemessen werden. Einerseits durch thermische Messverfahren durch die Zufuhr

eines Wärmestroms und andererseits mittels mechanischer Messverfahren in Form von einer periodischer Scherbeanspruchung eines Materials.

2.2.1 Thermische Messverfahren

Zur Bestimmung von Umwandlungswärmen in Polymeren werden hauptsächlich die Differenzthermoanalyse (DTA) oder dynamische Differenzkalorimetrie, auch Differential Scanning Calorimetry (DSC) genannt, angewendet. Da die DSC eine sehr häufige Messmethode zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur ist, soll sie hier kurz erläutert werden.

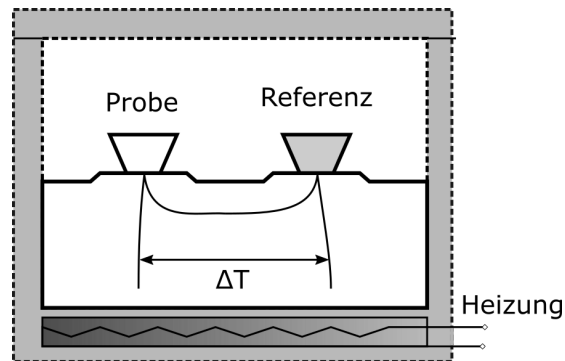


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung einer DSC-Messzelle mit Proben- und Referenztiegel (nach [23]).

Der schematische Aufbau einer DSC-Messzelle ist in der Abbildung 2.3 am Beispiel der Wärmestrom-Differenzkalorimetrie dargestellt. Außerdem gibt es noch die dynamische Leistungs-Kalorimetrie [23]. Bei der Wärmestrom-Differenzkalorimetrie befinden sich ein Probetiegel und ein Referenztiegel in einer Messzelle in einem Ofen. Sie stehen dabei auf einer wärmeleitenden Scheibe und sind mit einem Thermoelement verbunden [23]. Dabei werden die beiden Tiegel mit einer konstanten Heizrate aufgeheizt. Die Wärmekapazität des Referenztiegels muss bekannt sein. Kommt es bei dem Aufheizen zu einer Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenztiegel, z.B. durch einen Phasenübergang der Probe, fällt am Thermoelement eine messbare Spannung ab. Diese Spannung entspricht einer Temperaturdifferenz. Nach einer gewissen Zeit hat der Probetiegel die gleiche Temperatur wie der Referenztiegel erreicht und aus der Information der Temperaturdifferenz und der benötigten Zeit kann auf einen Wärmestrom geschlossen und daraus die Wärmekapazität der Probe bestimmt werden. Der Einfluss der aufheizenden Wärmeströme auf die Glasübergangstemperatur ist als

Funktion der Heizrate in der Abbildung 2.4 verdeutlicht. Vor allem beim Vergleich experimenteller Daten ist auf ähnliche Heizraten zu achten, da sich sonst die Glasübergangstemperaturen voneinander unterscheiden.

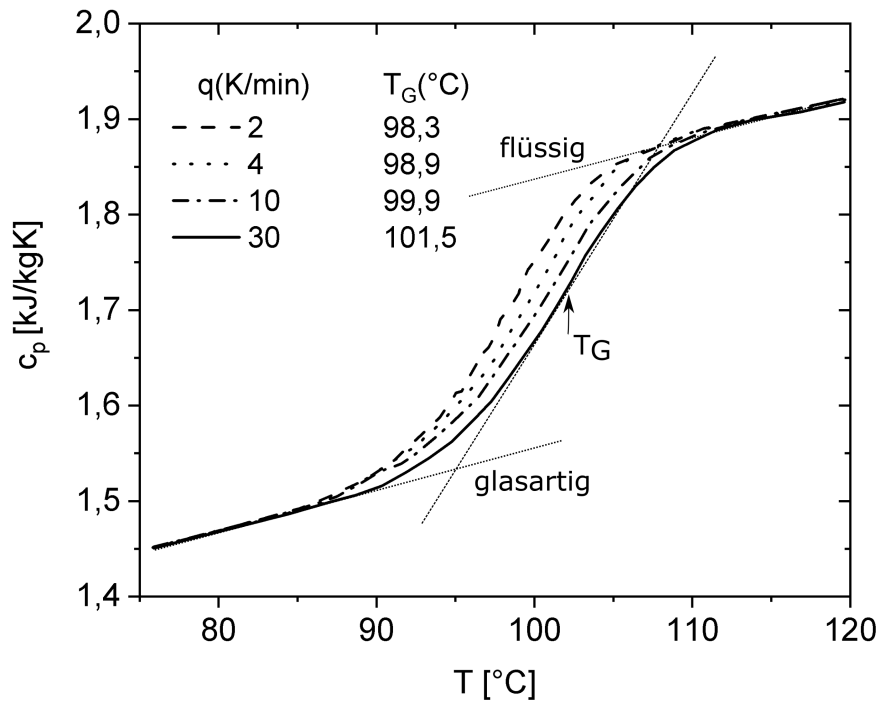


Abbildung 2.4: Einfluss der Heizrate q auf die Glasübergangstemperatur und die Wärmekapazität anhand von DSC-Messungen bei Polystyrol nach [24]. Darstellung der Tangenten (\cdots) im flüssigen und glasartigen Bereich sowie am Wendepunkt der Kurve $q = 30\text{K}/\text{min}$ zu Bestimmung von T_G .

Zur Bestimmung der experimentellen Glasübergangstemperatur, beispielsweise in Abbildung 2.4, werden drei Tangenten benötigt. Jeweils eine Tangente im Abschnitt des glasartigen und flüssigen Bereichs der Wärmekapazität, welche in der Abbildung 2.4 dargestellt sind und eine Tangente am Wendepunkt der gemessenen Kurve zwischen dem flüssigen und glasartigen Bereich. Somit entstehen zwei Schnittpunkte und definitionsgemäß wird die Glasübergangstemperatur, als halbe Höhe zwischen diesen Schnittpunkten, bestimmt [25]. In der Abbildung 2.4 ist die Tangente am Wendepunkt der Messkurve von $q = 30\text{K}/\text{min}$ dargestellt.

2.2.2 DMA - Dynamisch mechanische Analyse

Polymere besitzen die Eigenschaft, sich gegenüber einer sinusförmigen mechanischen Beanspruchung bei konstanter Temperatur oder Frequenz zu verformen, dadurch kann auf die elastischen Eigenschaften des Polymers geschlossen werden. Aufgrund der Zeit-Temperatur-Superposition können Elastizitätsmodule von Polymeren sowohl durch die Änderung der Messtemperatur als auch durch die Änderung der Frequenz bestimmt werden [22]. Experimentell wird eine Erregerfrequenz auf eine Polymerprobe gegeben und die Eigenfrequenz des Polymers gemessen. Beim Glasübergang ist die Eigenfrequenz des Polymers gleich der Erregerfrequenz. Ist die Frequenz des Antwortverhaltens größer als die aufgegebene Frequenz, reagiert das Polymer steif und ist unterhalb von T_G . Bei einem weichen, flexiblen Polymer ist die Eigenfrequenz des Polymers kleiner als die aufgegebene Frequenz, da sich die Polymerketten schneller in ihren Ausgangszustand zurückbewegen [22].

2.3 Theoretische Beschreibung des Glasübergangs

Insgesamt sind zur theoretischen Beschreibung des Glasübergangs sehr vielfältige Ansätze in der Literatur vorhanden. Hier soll nur eine Auswahl an Quellen näher betrachtet werden, welche sich hauptsächlich mit den folgenden zwei Ansätzen befassen. Zum einen die Betrachtung, dass freies Volumen die Ursache für den Glasübergang ist und zum anderen wurde die theoretische Beschreibung der Glasübergangstemperatur in Verbindung mit der Entropie gebracht. Für die Untersuchung von Glasübergangstemperaturen in Mischungen werden bisher hauptsächlich empirische oder semi-empirische Korrelationen genutzt. Die am häufigsten in der Literatur genutzten Korrelationen werden in diesem Abschnitt beschrieben.

2.3.1 Freie-Volumen Theorie

Fox und Flory [26] haben 1950 eine umfassende theoretische Untersuchung zum Glasübergang am Beispiel von Polystyrol veröffentlicht. Sie [26] sehen dabei den Glasübergang nicht als Gleichgewichtsphänomen im thermodynamischen Sinne, sondern kinetischer Natur. Um die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der molaren Masse in Polymeren zu bestimmen, untersuchen Fox und Flory [26] das Volumen

als ein Maß für die Kettenbeweglichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Autoren [26] zeigen, dass ab einer molaren Masse von ca. 25 kg/mol das gemessene spezifische Volumen konstant bleibt. Somit schlussfolgern sie, dass auch die Glasübergangstemperatur bis zu $M = 25 \text{ kg/mol}$ eine Funktion der molaren Masse ist, aber für steigende molare Massen konstant bleibt. Somit wird vor allem bei kleinen molaren Massen das spezifische Volumen durch den Einfluss der Endgruppen entscheidend beeinflusst [26]. Um den Effekt der Glasübergangstemperatur erklären zu können, gehen Fox und Flory [26] von einem Fluid aus, welches aus harten unelastischen Segmenten besteht. Beim Abkühlen dieses Fluids und der Näherung an die Glasübergangstemperatur wird die Struktur kompakter und das frei zugängliche Volumen nimmt ab. Wenn schließlich T_G erreicht ist, sind die Segmente so dicht gepackt, dass deren Mobilität quasi vernachlässigbar und somit das Fluid glasartig und fest ist. Nach Fox und Flory [26] setzt sich das Gesamtvolumen additiv aus dem freien Volumen und dem besetzten Volumen zusammen. Das freie Volumen ist konstant bei Temperaturen unterhalb von T_G und hängt weder von der Molmasse noch von der Temperatur ab. Hieraus ergibt sich auch die Bezeichnung des *iso-freien* Volumens (iso-free volume), welches von Fox und Flory [26] aus deren experimentellen Daten und den Volumen-Temperatur-Abhängigkeiten von Polystyrol abgeleitet ist und in vielen Veröffentlichungen (z.B. [27]) genutzt wird.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Glasübergangstemperatur wird häufig die Viskosität η und deren Abhängigkeit von der Temperatur betrachtet, da allgemein T_G bei $\eta = 10^{12} \text{ Poise}$ definiert wird [26]. Williams, Landel und Ferry (WLF) veröffentlichten zur Temperaturabhängigkeit der Viskosität eine universelle empirische Gleichung für glasbildende Stoffe [28]. Sie beziehen sich in ihrer Arbeit auf die Erkenntnisse von Fox und Flory [26] und sehen die Veränderung im freien Volumen als Ursache für die Abhängigkeit der Viskosität und Relaxationszeiten τ von der Temperatur. Unter Berücksichtigung experimenteller Daten (u.a. von [26]), bei denen sich Viskositäten oder Relaxationszeiten im gleichen Maß mit der Temperatur ändern, führen Williams et al. [28] eine Referenztemperatur T_s ein, welche ca. 50 K oberhalb von T_G liegt. Mittels zwei empirischer Konstanten c_1, c_2 können sie somit das Relaxationsverhalten über einen Verschiebungsfaktor $a_T = \tau(T)/\tau(T_s)$ im Verhältnis zu der Referenztemperatur wie folgt darstellen:

$$\log_{10}(a_T) = \frac{-c_1(T - T_s)}{c_2 + T - T_s} \quad (2.1)$$

Dieser Zusammenhang wird auch als Temperatur-Frequenz-Äquivalenz bezeichnet und ist in der Lage Relaxationszeiten in der Nähe des Glasübergangs für viele Stoffe übereinstimmend beschreiben zu können [28, 29]. Nach den Arbeiten von Fox und Flory [26] und Williams et al. [28] entwickelten Cohen und Turnbull [30–32] die Theorie, dass das freie Volumen die Ursache für den Glasübergang ist. Ausgehend von der Beobachtung, dass nicht alle Flüssigkeiten kristallisieren und das Volumen amorpher Stoffe auch bei geringen Temperaturen größer ist als bei Kristallinen, nehmen auch Cohen und Turnbull an [30–32], dass in amorphen Materialien ein freies Volumen vorhanden ist. Für ihren [30–32] modellhaften Ansatz des Glasübergangs nutzen sie niedermolekulare Stoffe und gehen nicht konkret auf Polymere ein. Cohen und Turnbull [30–32] führen dabei den Glasübergang als Phänomen an sich allein auf die Temperaturabhängigkeit des freien Volumens zurück. Mit steigender Temperatur nimmt das Volumen zu und erreicht bei T_G ein notwendiges Volumen, welches die Diffusion der Teilchen in Leerstellen ermöglicht. Aufgrund der Volumenzunahme gehen sie auch von einer Erhöhung der Entropie aus, gehen auf diesen Fakt aber nicht weiter ein [32]. Das freie Volumen v_f ist hierbei die Differenz des gesamten Molvolumens \bar{v} und des Molvolumens v_0 bei $T = 0\text{ K}$ [33], letzteres berücksichtigt den minimalen Platzbedarf bei der dichtesten Packung. \bar{v} beschreibt das gesamte zur Verfügung stehende Volumen in Abhängigkeit von den Wechselwirkungen und ist temperaturabhängig, sodass bei steigender Temperatur das zugängliche freie Volumen zunimmt und somit ein Glasübergang möglich ist. Cohen und Turnbull schließen in ihrer Theorie zum Glasübergang aus, dass für diesen Diffusionsprozess eine Aktivierungsenergie benötigt wird [31, 32] und sehen es als eine homogene Phase [32]. Eine direkte Berechnung der Glasübergangstemperatur ist mit den theoretischen Ansätzen von Cohen und Turnbull [30–32] nicht möglich [22]. Die Freie-Volumen Theorie zur Beschreibung des Glasübergangs wurde bis heute von weiteren Autoren, so unter anderem [27, 33–37] aufgegriffen und weiterentwickelt, dies soll aber hier nicht im Detail betrachtet werden.

2.3.2 Entropiebasierte Betrachtung des Glasübergangs

Bereits in den 1930er Jahren hat Simon [10] in seiner Veröffentlichung über das nernst-sche Wärmetheorem die Glasübergangstemperatur mit der Thermodynamik verknüpfen können. Wenig später veröffentlichte Tammann eine umfassende Beschreibung des Glaszustands [11]. Dort untersuchte er bereits strukturelle Phänomene, welche im Zu-

sammenhang mit dem Glasübergang auftraten. Zusammenfassend konnte Tammann bereits die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Abkühlrate feststellen. Außerdem nahm er bereits an, dass alle Flüssigkeiten in einen glasartigen Zustand, abhängig von der Kühlrate, überführt werden können [11].

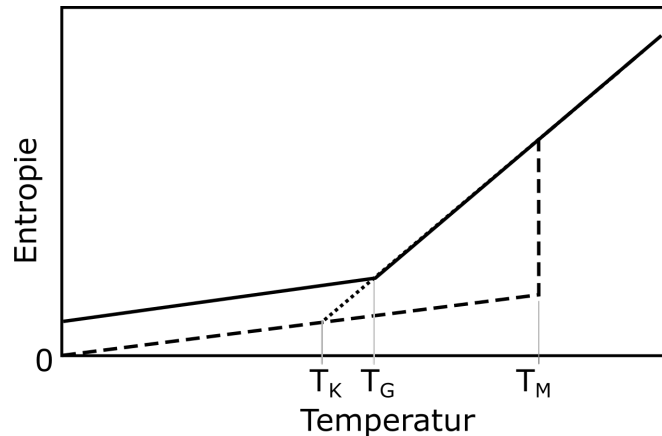


Abbildung 2.5: Darstellung des Kauzmann-Paradoxons in einem Entropie-Temperatur Diagramm. Der Verlauf der Entropie einer Flüssigkeit (durchgezogene Linie) würde bei einer Extrapolation (gepunktet) die Entropie eines Kristalls (gestrichelt) bei T_K schneiden und negativ werden. T_M ist die Schmelztemperatur (nach [38] und [39]).

Kauzmann setzte sich intensiv mit dem Phänomen des Glasübergangs auseinander [38] und ist dabei auf einen Widerspruch gestoßen, dem sogenannten Kauzmann-Paradoxon. Dieses tritt beim Vergleich der Entropie von einer Flüssigkeit und eines entsprechenden Kristalls auf und ist schematisch in der Abbildung 2.5 dargestellt. Die Entropie von der Flüssigkeit ist definitionsgemäß höher als vom festen Kristall, da mehr Konfigurationen möglich sind. Beim Abkühlen ändert sich die Entropie der Flüssigkeit oberhalb von T_G aber wesentlich stärker als im Kristall und eine Extrapolation der Entropie der unterkühlten Flüssigkeit würde mit einer negativen Entropie einhergehen. Dieser Widerspruch wurde in der weiteren theoretischen Betrachtung des Glasübergangs immer wieder aufgegriffen und diskutiert (z.B. [40]). Allgemein spricht man von der Kauzmann - Temperatur T_K , wenn die Temperatur erreicht ist, für die die Entropien eines unterkühlten flüssigen und eines kristallinen festen Stoffes gleich wären [38]. Somit ist ausgeschlossen, dass eine Betrachtung der Glasübergangstemperatur als reiner Gleichgewichtsvorgang erfolgen kann, sondern es als ein irreversibler thermodynamischer Vorgang angesehen werden muss.

Gibbs und DiMarzio [41] haben gegen Ende der 1950er versucht Jahre den Glasüber-

gang erstmals analytisch zu beschreiben und in Einklang mit experimentellen Daten darzustellen. Dabei nutzten sie die Gittertheorieansätze von Flory [42] und erweiterten diese um Leerstellen, um dem System eine Art Flexibilität zur ermöglichen. Sie gehen von einem Phasenübergang zweiter Ordnung aus und sehen den Glasübergang mit „Gleichgewichtseigenschaften“, welche aber nicht allein über eine Gleichgewichtstheorie erklärt werden kann. Beim Abkühlen nehmen die möglichen Konfigurationen im Gitter sowie das zugängliche Volumen ab, damit haben amorphe Systeme ab einer bestimmten Temperatur T_2 einen Grundzustand erreicht. Diese Temperatur T_2 stellt eine Art unteres Limit des Glasübergangs dar und dieser ist somit nicht kinetischer sondern thermodynamischer Natur. Gibbs und DiMarzio [41] gehen davon aus, dass somit die möglichen Konfigurationen, also die Entropie bei T_2 , zu Null werden muss. Diese wird aber erst nach quasi unendlicher Zeit erreicht und ist somit nicht experimentell bestimmbar. Mit der Definition einer minimal möglichen Entropie bei T_2 nach Gibbs und DiMarzio [41] umgehen sie das Kauzmann-Paradoxon [38], da sie durch das Einführen von T_2 mit ihrer Theorie keine negative Entropie beschreiben. Eine direkte Möglichkeit zur Berechnung der Glasübergangstemperatur nach Gibbs und DiMarzio ist in [41] nicht gegeben.

Aufbauend auf den Veröffentlichungen von Gibbs und DiMarzio [41] und Williams, Landel und Ferry [28] entwickelten Adam und Gibbs [12] 1965 eine Theorie zur Beschreibung des Glasübergangs, wobei sie kinetische und entropische Effekte vereinen. Adam und Gibbs [12] führen *CRR* (Cooperatively rearranging regions) ein, da bei der Theorie des freien Volumens zur Beschreibung des Glasübergangs [28, 30–32], gerade Polymere nicht über die Umlagerung von Segmenten beschrieben werden können. Dies sind kleine Bereiche, besetzte und unbesetzte Nachbarplätze der Segmente, in denen unterschiedliche Konfigurationen möglich sind. Das heißt, es kann zu Platzwechseln der Segmente mit unbesetzten Gitterplätzen kommen. Die Berechnung der temperaturabhängigen Relaxationszeiten erfolgt über die Bestimmung der *CRR* in Abhängigkeit der Segmentzahl. Die Wahrscheinlichkeit $W(T)$, dass es zu einer Umlagerung dieser *CRR* kommt, kann hierbei in Form einer Arrhenius-ähnlichen Gleichung geschrieben werden [12]:

$$W(T) = A \exp\left(\frac{\Delta v}{RT} \frac{s_c^*}{s_c}\right) \quad (2.2)$$

$W(T)$ ist der Kehrwert der Relaxationszeit. Δv beschreibt die zu überwindende Energiebarriere, also eine Aktivierungsenergie, und A wird als Frequenzfaktor bezeichnet.

Der Frequenzfaktor wird als temperaturunabhängig angenommen [12]. Die konfigurielle Entropie s_c wird über die Differenz der Wärmekapazitäten in der Flüssigkeit und dem Glas bestimmt, wobei diese als nicht temperaturabhängig angenommen wird. Die Entropie s_c^* stellt eine Art Minimalentropie dar, welche nötig ist damit sich überhaupt *CRR* bilden können und wird hier als eine universelle Größe angesehen. Es wird gezeigt, dass die Theorie von Adam und Gibbs [12] der WLF-Gleichung entsprechend aufgetragen werden kann. Die Berechnung der Aktivierungsenergie und der konfiguriellen Entropie nach dem Ansatz von Adam und Gibbs [12] wurde von Dudowicz et al. [13] in einer Veröffentlichung 2008 aufgegriffen. Diese Ergebnisse finden sich im Kapitel 3.1 wieder. Dort wird die *GET* (Generalized Entropy Theory) [13] beschrieben, welche es ermöglicht mithilfe der Entropie und der Dichte, als Entropiedichte bezeichnet, die Glasübergangstemperatur zu berechnen.

2.3.3 Empirische Korrelationen zur Berechnung der Glasübergangstemperatur in Polymerblends und Copolymeren

Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur von Polymermischungen und Copolymeren werden viele empirische und semi-empirische Ansätze in der Literatur, z.B. [18, 19, 43], angewendet. Gemeinsamkeit der einzelnen Gleichungen ist hierbei, die Eigenschaft in der Mischung aus den Glasübergangstemperaturen der Reinstoffe T_{Gi} vorherzusagen. Im Folgenden werden drei viel genutzte Ansätze aus der Literatur etwas ausführlicher betrachtet.

Gordon-Taylor Gleichung Zur Beschreibung des Glasübergangs in Copolymeren nutzten Gordon und Taylor [18] die Annahme, dass sich das Gesamtvolumen ideal, also additiv, verhält. Sie betrachten rein amorphe Polymere und sehen den Glasübergang als Übergang zweiter Ordnung an. Gordon und Taylor definieren T_G des Copolymers über die Glasübergangstemperatur der Comonomere T_{Gi} , dem Comonomermassenbruch w_i und führen noch einen Parameter κ ein. Dieser Parameter wird physikalisch als Verhältnis der Differenzen der einzelnen Ausdehnungskoeffizienten zueinander gesehen. Die Gordon-Taylor Gleichung für ein binäres System sieht wie folgt aus [18]:

$$T_G = \frac{w_1 T_{G1} + \kappa w_2 T_{G2}}{w_1 + \kappa w_2} \quad (2.3)$$

Da nicht für alle betrachteten Systeme die experimentellen Daten der einzelnen Ausdehnungskoeffizienten zugänglich sind, passen Gordon und Taylor in diesem Fall κ an die Glasübergangstemperaturen des Copolymers an [18]. Im weiteren Verlauf wurde die Gordon-Taylor Gleichung vor allem auch zur Berechnung der Glasübergangstemperatur in Polymerblends benutzt [44], wobei hier der Parameter κ nur an experimentelle Daten angepasst wird.

Fox Gleichung Die Berechnung von sehr ähnlichen Polymeren in Mischungen oder Copolymeren kann auch mit der einfachen Gleichung nach Fox [43] erfolgen:

$$\frac{1}{T_G} = \frac{w_1}{T_{G1}} + \frac{w_2}{T_{G2}} \quad (2.4)$$

Fox [43] nutzt somit nur die Reinstoffeigenschaften und keinen weiteren anpassbaren Parameter. Es können Glasübergangstemperaturen in Blends zwar komplett prädiktiv bestimmt werden, jedoch treten große Abweichungen zu den experimentellen Daten auf [45].

Kwei-Gleichung Um komplexere Mischungen mit stärkeren Wechselwirkungen, z.B. der Einfluss der Wasserstoffbrücken in Polymethylmethacrylat (PMMA), mit einer Gleichung beschreiben zu können, erweiterte Kwei [19] die Gordon-Taylor Gleichung, um einen weiteren anpassbaren Parameter q .

$$T_G = \frac{w_1 T_{G1} + \kappa w_2 T_{G2}}{w_1 + \kappa w_2} + q w_1 w_2 \quad (2.5)$$

Der Parameter q soll hierbei den Anteil der sich bildenden Wasserstoffbrückenbindungen beschreiben und wird an experimentelle Glasübergangstemperaturen der Mischung angepasst. Kwei [19] untersuchte unterschiedlich strukturierte PMMA-Polymere (syndio- und isotaktisch) und schlussfolgerte, dass Wasserstoffbrückenbindungen die Ursachen für unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen in PMMA - Polymermischungen sind. Des Weiteren ist es mit der Kwei-Gleichung möglich, ein s-förmiges Verhalten, also nicht nur positive oder negative Abweichungen von der gewichteten Glasübergangstemperatur der Mischung, beschreiben zu können [19].

2.4 Thermodynamische Grundlagen und Zustandsgleichungen

Insbesondere die exakte Beschreibung von Phasengleichgewichten ist in der Industrie unabdingbar, um Prozesse richtig zu planen, auszulegen und zu optimieren. In der Thermodynamik spricht man von einem Phasengleichgewicht, wenn sowohl Druck P , als auch Temperatur T und das chemische Potential μ_i einer Komponente i in beiden Phasen gleich sind. Neben dem Prinzip der Energieerhaltung (1. Hauptsatz der Thermodynamik) ist die Betrachtung der Entropie bzw. des zweiten Hauptsatzes essentiell zur Analyse eines Prozesses. Erst mithilfe der Entropie kann gesagt werden, ob ein Vorgang oder Prozess freiwillig abläuft oder nicht. Somit gilt bei einem freiwilligen Prozess, dass die Entropie S im Gleichgewicht maximal und die innere Energie U minimal ist. Der Zusammenhang zwischen der Entropie und der inneren Energie kann über thermodynamische Funktionen ausgedrückt werden. Dafür wird zusätzlich die Enthalpie $H = U + PV$ eingeführt, wobei V das Volumen ist. Somit kann entweder die freie Energie F (auch Helmholtz-Energie) $F = U - TS$ oder die freie Enthalpie G (auch Gibbs-Energie) $G = H - TS$ diesen Zusammenhang darstellen. H, U, F und G werden auch als thermodynamische Potentiale bezeichnet. Aus diesen thermodynamischen Potentialen kann wiederum das chemische Potential als partielle Ableitung nach der Stoffmenge, unter Berücksichtigung der jeweiligen konstant gehaltenen Größen, berechnet werden. Die Änderung der Zustandsvariablen P, T, μ_i sind nicht unabhängig voneinander und über den Gibbs-Duhem Ausdruck festgelegt, wobei n_i die Stoffmenge der Komponente i darstellt:

$$dG = SdT - VdP + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (2.6)$$

Werden nun Ein- oder Mehrstoffsysteme unter isobaren und isothermen Bedingungen untersucht, vereinfacht sich die Gleichung 2.6 zu $\sum n_i d\mu_i = 0$. In dieser Arbeit werden nur Flüssig-Flüssig Gleichgewichte (*liquid-liquid equilibrium* - LLE) untersucht und können durch Aufstellen der genannten Phasengleichgewichtsbedingungen mit der Zuhilfenahme einer Zustandsgleichung berechnet werden. LLE's von binären Polymermischungen oder Polymer-Lösungsmittelmischungen können, wie in der Abbildung 2.6 als Funktion von der Konzentration x_i dargestellt, aussehen. Entmischende Systeme enthalten einphasige und zweiphasige Bereiche, wie in der Abbildung 2.6 gekennzeichnet ist. Es wird unterschieden zwischen einer oberen kritischen Entmi-

schungstemperatur (*Upper Critical Solution Temperature- UCST*) und einer unteren kritischen Entmischungstemperatur (*Lower Critical Solution Temperature- LCST*). Es gibt aber auch System mit zwei kritischen Punkten (Abbildung 2.6 c) oder ohne kritischen Punkt (Abbildung 2.6 d).

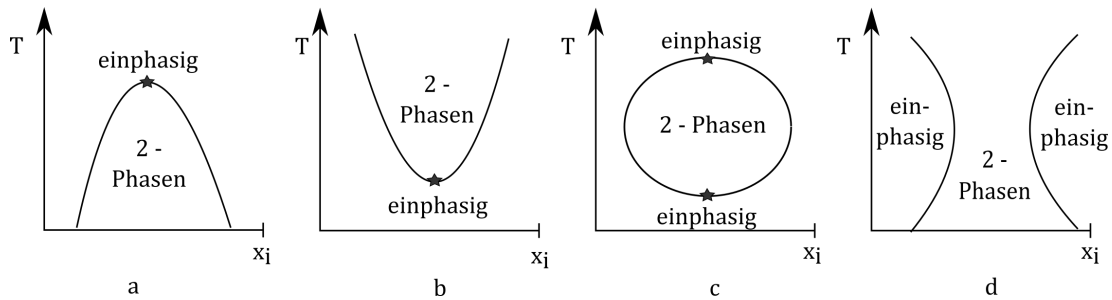


Abbildung 2.6: Flüssig-Flüssig Gleichgewichte binärer Systeme mit Kennzeichnung der ein- und zweiphasigen Bereiche und des kritischen Punktes \star : a) UCST-Verhalten, b) LCST -Verhalten, c) zwei kritische Punkte, d) System ohne kritischen Punkt.

Zustandsgleichungen (*Equation of State - EOS*) sind in der Thermodynamik ein sehr wichtiges Werkzeug zur Charakterisierung von Stoffen, ihren Eigenschaften und der allgemeinen thermodynamischen Beschreibungen von Zuständen. Seit der ersten Darstellung realer Gase mittels der Van-der-Waals Gleichung wurden verschiedene Zustandsgleichungen in Abhängigkeit von ihrem Bezugssystem entwickelt. Sie haben alle den Vorteil, dass die Größen: Druck, Volumen, Temperatur und die Zusammensetzung direkt miteinander verknüpft sind.

Um Polymere und deren Größenunterschiede thermodynamisch beschreiben zu können, haben Flory [46] und Huggins [47] Anfang der 1940er Jahre, gleichzeitig aber unabhängig voneinander, eine Theorie die heute als *FH-Theorie* bekannt ist, aufgestellt. Sie unterteilen die Polymere in Segmente und ordnen diese zusammen mit niedermolekularen Stoffe auf einem Gitter an, um die Entropie beschreiben zu können. Die Polymersegmente sind kovalent miteinander verbunden, somit gibt es nur eine bestimmte mögliche Anzahl von Konfiguration auf einem Gitter, welche über die statistische Mechanik berechnet werden. Generell gelingt eine Beschreibung von Polymer-Polymer und Polymer-Lösungsmittel Phasengleichgewichten [48] mit der *FH-Theorie*. Durch das Einführen eines FH - Wechselwirkungsparameters von Flory [46] und Huggins [47] kann die gegenseitige Beeinflussung der jeweiligen Segmente wiedergegeben und reale Mischungen können beschrieben werden. Dieser Wechselwirkungsparameter wur-

de in Weiterentwicklungen der *FH-Theorie* als temperatur- und konzentrationsabhängiger Parameter formuliert [49], sodass eine verbesserte Beschreibung von Phasengleichgewichten möglich ist.

Flory et al. [50] haben 1964 bereits eine Zustandsgleichung aufgestellt, welche auf die *FH-Theorie* zurückzuführen und somit auch eine Gittertheorie ist. Eine weitere Zustandsgleichung auf Grundlagen der *FH-Theorie* ist die Sanchez-Lacombe Zustandsgleichung *SL-EOS* [20, 51, 52]. Durch das Einführen von Löchern bei der *SL-EOS* werden neben den Polymersegmenten und dem Lösungsmittel auch Leerstellen berücksichtigt. Somit kann auch die Kompressibilität von Stoffsystemen berücksichtigt und vor allem Systeme bei hohen Drücken beschrieben werden [53, 54]. Obwohl das Einführen von Löchern schon bei Flory et al. [50] erfolgte, setzte sich die *SL-EOS* im weiteren Verlauf zur Beschreibung von Polymerlösungen durch. Die *SL-EOS* hat sich nicht nur bei der Beschreibung von Polymer-Polymer Phasengleichgewichten [55] bewährt, sondern kann auch für niedermolekulare Stoffe verwendet werden, sodass Polymer-Lösungsmittel Gleichgewichte berechnet werden können [56]. In dieser Arbeit findet die *SL-EOS* in ihrer Grundform [51] ihre Anwendung. Dennoch gibt es seit ihrer Veröffentlichung einige Weiterentwicklungen (z.B. Sanchez und Balasz [55] oder Heidemann et al. [57, 58]). Heidemann et al. [57, 58] veröffentlichten die *MSL-EOS (Modified Sanchez Lacombe-EOS)*. Hierbei wird die *SL-Theorie* abgewandelt indem die Parametrisierung aufbauend auf einer Volumentranslation erfolgt, damit ist eine verbesserte Beschreibung von Flüssigdichten [57] möglich.

Auch die Lattice-Cluster Theorie (*LCT*), welche von Freed [59] entwickelt wurde, ist eine Erweiterung der Gittertheorie von Flory [46] und Huggins [47]. In der *LCT* [59] ist es möglich, die Struktur von Molekülen, insbesondere Polymerketten, bei der Berechnung von Phasengleichgewichten oder stofflichen Eigenschaften mit einzubeziehen. Spätere Erweiterungen der *LCT* von Freed et al. [60, 61] berücksichtigen zudem Kettenflexibilitäten in Polymeren.

Eine weitere Möglichkeit Polymere und ihre Eigenschaften beschreiben zu können, stellen sogenannte Störungstheorien dar. Das bekannteste Beispiel ist hierfür die *SAFT-EOS (Statistical Associated Fluid Theory)*, welche 1989 von Chapman et al. [62, 63] aufgestellt wurde. Die Beschreibung realer Fluide erfolgt als Abweichung zum idealen Gas. Die Störungstheorien beruhen auf der Annahme, dass eine Referenzflüssigkeit als harte Kugel dargestellt wird. Unterschiede dazu können über weitere Beiträge in Form von anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen als Störungen addiert

werden. Es werden bei der *SAFT-EOS* insbesondere Assoziationen, aber auch Abweichungen zu harten Kugeln, durch den Einfluss von kovalenten Bindungen berücksichtigt. Im weiteren Verlauf rechneten auch Huang und Radosz [64] mit der *SAFT-EOS* und veröffentlichten einen Datensatz mit Reinstoffparametern, so unter anderem auch für Polymere und deren Mischungen. Die *Perturbed Chain-SAFT-EOS*, auch *PC-SAFT*, wurde von Gross und Sadowski [21] aus der *SAFT-EOS* entwickelt, wobei hier eine harte Kette als Referenzmodell dient. Mithilfe von *PC-SAFT* gelingt die Beschreibung von Polymerlösungen in dampf-flüssig, flüssig-flüssig und fest-flüssig Phasengleichgewichten [65, 66]. Gross et al. [67] erweiterten zudem die *PC-SAFT* 2003 um einen „Bindungsterm“, sodass auch alternierende Copolymere und deren Mischungen beschrieben werden können. Weitere Alternativen zur *PC-SAFT-EOS*, welche zur Berechnung von Polymeren genutzt wurden, sind *SAFT-VR* [68], *sPC-SAFT* [69] und *soft-SAFT* [70]. Diese Gleichungen werden in dieser Arbeit aber nicht weiter berücksichtigt.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Generalized Entropy Theory

Aufbauend auf den Ideen von Gibbs und DiMarzio [41] und Adam und Gibbs [12] entwickelten Dudowicz et al. [71–73] erste Ansätze zur theoretischen Beschreibung des Glasübergangs und schließlich eine umfassende Theorie [13]. Die Generalized Entropy Theory of Glass Formation (*GET*) wurde 2008 von Dudowicz et al. [13] veröffentlicht. Zur Berechnung des Glasübergangs nutzen Dudowicz et al. [13] hierbei die *LCT* [59]. Vor allem zur Betrachtung des Glasübergangs nutzen Dudowicz et al. [13] aus, dass sie mit der *LCT* die Flexibilität von Polymerketten beschreiben können und unterscheiden deswegen oft zwischen flexiblen (F-F) und semiflexiblen (F-S) Polymeren. Um die theoretische Betrachtung des Glasübergangs nach Dudowicz et al. [13] zunächst mit experimentellen Daten bestätigen zu können, wird in dieser Arbeit hauptsächlich die Sanchez-Lacombe Zustandsgleichung (Abschnitt 3.2), aber auch die *PC-SAFT-EOS* (Abschnitt 3.3) zur Beschreibung der Thermodynamik des Glasübergangs genutzt. Diese beiden Zustandsgleichungen werden viel häufiger als die *LCT* für die thermodynamische Beschreibung von Polymeren angewandt, sind jedoch in der hier genutzten Form, nicht in der Lage Seitenkette oder Flexibilitäten von Polymeren zu berücksichtigen.

3.1.1 Allgemeine Beschreibung der *GET*

In der *GET* vereinen Dudowicz et al. [13], wie Gibbs und Adam [12] zuvor, die Relaxationszeit τ und die Entropie zur Berechnung der Glasübergangstemperatur. Die Besonderheit bei der *GET* ist, dass hier die Entropie nicht wie sonst oft auf Mol oder Masse bezogen wird, sondern auf das Volumen. Da sich die Dichte aus dem Kehrwert des Volumens ergibt, wird hier von einer Entropiedichte ($s\rho$), also dem Produkt von Dichte und Entropie ausgegangen. Daraus ergeben sich andere Betrachtungsmöglichkeiten und unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten der Entropiedichte hinsichtlich des Glasübergangs. Insgesamt ist mit der *GET* die Beschreibung des Glasübergangs als Verknüpfung der beiden Theorien, welche auf das freie Volumen [30–32] und auf den entropiebasierten Ansatz [12, 41] zurückzuführen sind, gelungen.

In Abbildung 3.1 ist die Entropiedichte bei konstantem Druck im Vergleich zur Entropie für flexible und semiflexible Polymere aufgetragen. Hierbei wird jeweils von der Gesamtentropie des Polymers ausgegangen. Die Entropie allein zeigt ein monoton steigendes Verhalten mit der Temperatur, dies folgt auch aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Durch den Einfluss der Dichte in der Entropiedichte ergibt sich aber ein Maximum im Verlauf der Entropiedichte, da die Dichte bei konstantem Druck mit steigender Temperatur abnimmt. Die Entropie und Entropiedichte des flexiblen Polymers sind nicht nur vom absoluten Wert her höher, sondern zeigen auch eine größere Temperaturabhängigkeit und besitzen somit eine geringe Glasübergangstemperatur im direkten Vergleich zu semiflexiblen Polymeren.

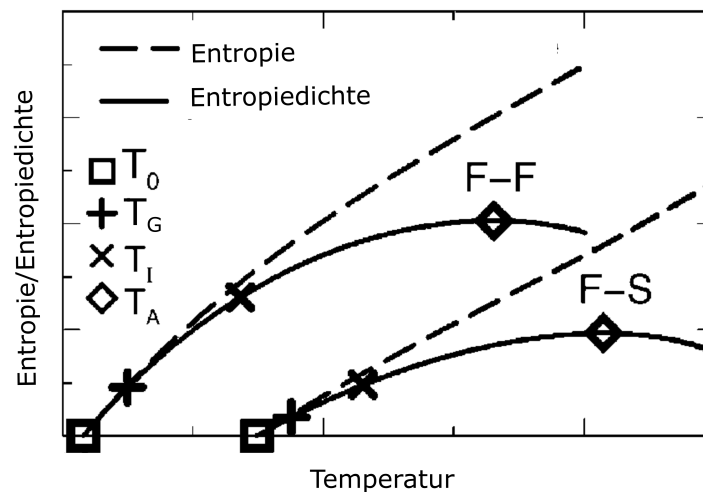


Abbildung 3.1: Charakteristische Temperaturen, welche bei der Beschreibung des Glasübergangs bei $P = 1,01 \text{ bar}$ auftreten. Hierbei ist die Entropiedichte (—) und die Entropie (- -) über der Temperatur aufgetragen. Es wird zwischen F-F (flexibel) und F-S (semiflexibel) Polymeren unterschieden. T_G ist die Glasübergangstemperatur, T_0 ist das untere Limit und T_A das obere Limit des Glasübergangs. T_I stellt den Wendepunkt der Entropiedichte dar. (Abbildung nach [71])

Es ist auch deutlich in der Abbildung 3.1 erkennbar, dass die Entropiedichte nicht allein zur Beschreibung des Glasübergangs ausreicht, da deren Verlauf an der Glasübergangstemperatur keine Unstetigkeit, Extrema, etc. aufweist.

Durch die Betrachtung der Entropiedichte ergeben sich weitere charakteristische Temperaturen, welche zur Berechnung der Glasübergangstemperatur T_G benötigt werden. In Abbildung 3.1 ist neben T_G noch T_0 , T_I und T_A gekennzeichnet. T_0 stellt eine Art unteres Limit des Glasübergangs dar, wie es auch schon bei Gibbs und DiMarzio [41] bei der entropischen Betrachtung des Glasübergangs mit T_2 beschrieben wurde. Im Gegensatz dazu ist T_A die Arrheniustemperatur und quasi ein oberes Limit des Glasübergangs, oberhalb von dieser Temperatur zeigt der Verlauf der Relaxationszeit τ eine Arrhenius-abhängigkeit. In kristallinen oder teilkristallinen Stoffen liegt die Schmelztemperatur in der Nähe von T_A [13]. Die Crossover Temperatur T_I beschreibt die Wendepunktstemperatur der Entropiedichte. Die Berechnung dieser charakteristischen Temperaturen T_0 , T_I und T_A erfolgt mit der Entropiedichte ($s\rho$) und deren Ableitungen:

$$\begin{aligned} (s\rho)_P \rightarrow 0 & \rightarrow T_0 \\ \left(\frac{\partial(s\rho)}{\partial T} \right)_P = 0 & \rightarrow T_A \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$\left(\frac{\partial^2(T(s\rho))}{\partial T^2} \right)_P = 0 \rightarrow T_I \quad (3.2)$$

Die Bestimmung von T_G erfolgt ganz allgemein über einen arrhenius-ähnlichen Ansatz. Zur Berechnung muss dabei die folgende Gleichung für eine Temperatur ($T = T_G$) gelöst werden:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T} \frac{(s\rho)^*}{(s\rho)} \right) \quad (3.3)$$

τ_0 ist hierbei eine Konstante, welche bei 10^{-13} s liegt und ein Hochtemperaturlimit, also eine maximale Relaxationszeit der Polymerketten darstellt. Die Relaxationszeit τ für die Glasübergangstemperatur liegt typischerweise bei 100 s. Dabei bewegen sich die Ketten quasi so langsam in ihren Ausgangszustand zurück, dass von einem festen glasartigen Stoff ausgegangen wird. Die Entropiedichte $(s\rho)^*$ ist ein Skalierungsfaktor, welcher zur Entdimensionierung des Terms genutzt wird und physikalisch das Maximum der Entropiedichte (Abbildung 3.1) darstellt, also das obere Limit des Glasübergangs bei T_A . Die Aktivierungsenergie ΔE wird in der GET über einen empirischen Koeffizienten k [71] mit der Crossover Temperatur T_I und der Boltzmann-Konstante k_B bestimmt:

$$\Delta E = k \cdot k_B T_I \quad (3.4)$$

Der empirische Koeffizient k in Gleichung 3.4 wird in [72] als universelle Größe $k = 6$ angegeben. Im Vorfeld [74] wird auch der Bereich ($= 7 \pm 1$) im Zusammenhang mit molekulardynamischen Simulationen zur Berechnung von T_G mit der Modenkopplungs Theorie [75] als Koeffizient gegeben. Die Bestimmung dieses Koeffizienten erfolgt meist bei hohen Temperaturen. Da gerade Polymere in hohen Temperaturbereichen nicht immer stabil sind und sich bereits davor zersetzen können, wurden bei Dudowicz et al. [13] für Polymere Abschätzungen bei moderaten Temperaturen gemacht. Zudem wurden in molekulardynamischen Simulationen [76] hinsichtlich der Aktivierungsenergie in glasbildenden Modellsystemen nur niedermolekulare Systeme betrachtet, somit ist es schwierig diese Ergebnisse zu verallgemeinern. Dudowicz et al. [13] schlussfolgern zwar, dass der empirische Koeffizient grob im Bereich der molekulardynamischen Simulationsdaten [76] liegt, vergleichen ihn aber nicht mit experimentellen Daten. Vorteil dieses universellen Koeffizienten ist natürlich eine rein prädiktive Betrachtungsweise des Glasübergangs, sodass keine weitere Anpassung von Parametern notwendig ist.

Die *GET* wird zudem von Dudowicz et al. [13] hinsichtlich des Einflusses des Drucks, der molaren Masse und Struktur (zusätzlicher Einfluss von Seitenketten) der Polymere auf den Glasübergang untersucht. Hierbei werden vor allem bei letzterem die Vorteile der *LCT* genutzt, dass unter anderem der Einfluss der Seitengruppen berücksichtigt werden kann. Die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der molaren Masse wird als schwach eingestuft [72]. Für den Einfluss des Druckes ergibt sich eine leichte Verschiebung zu höheren Temperaturbereichen und es wird ein gedämpfter Verlauf der Entropiedichte bei hohen Drücken beschrieben [13].

3.1.2 GET in Polymerblends

Ob sich Polymersysteme entmischen oder eine homogene Mischung bilden, wird oft mithilfe der Glasübergangstemperatur bestimmt [77]. Sofern zwei T_G gemessen werden können, wird davon ausgegangen, dass es sich um ein System mit Mischungslücke handelt. Wird nur eine Glasübergangstemperatur im Blend experimentell beobachtet, wird von einer homogenen Mischung gesprochen. Entgegen dieser Ansicht, veröffentlichten Dudowicz et al. [14–16] 2014 eine Theorie zur Beschreibung der Glasübergangstemperatur in homogenen Polymermischungen wobei sie ein und zwei mögliche T_G theoretisch beschreiben. Hierbei berücksichtigen Dudowicz et al. [14–16] in

Polymerblends auftretende Konzentrationsfluktuationen. Zur Berechnung dieser Konzentrationsfluktuationen nutzen Dudowicz et al. [14–16] die *LCT* zusammen mit dem Kirkwood-Buff Formalismus [17]. Durch die langen Ketten in Polymerblends kommt es nicht nur am kritischen Punkt in Phasengleichgewichten (dort gehen sie gegen unendlich) zu Fluktuationen sondern auch weit entfernt davon. In Folge der Konzentrationsfluktuationen und der damit verbundenen Heterogenität können sich auch für mischbare Polymersysteme zwei Glasübergangstemperatur ergeben [15]. Diese Interpretation bestätigt die Aussage von Lodge et al. [78], dass zwei T_G 's nicht unweigerlich zu heterogenen Polymerblends führen.

Kirkwood-Buff Formalismus Die Kirkwood-Buff Theorie wurde bereits 1951 von Kirkwood und Buff [17] veröffentlicht und beschreibt eine Möglichkeit zur Verbindung mikroskopischer und makroskopischer Größen unter Verwendung von Paarkorrelationsfunktionen. Die radiale Paarverteilungsfunktion $g(r)$ beschreibt die Nahordnung in Form von Aufenthaltswahrscheinlichkeiten. Dabei wird die mittlere Anzahl und die Entfernung der jeweiligen Nachbarpartikel bestimmt [79]. Alle Teilchen werden als harte Kugeln mit dem Partikeldurchmesser σ angesehen. In Abbildung 3.2 ist links schematisch eine Nahordnung von Flüssigkeitsteilchen mit zwei Koordinationsschalen dargestellt. Um ein Zentralteilchen herum ist von einer ungeordneten Kugelpackung auszugehen und deswegen unterscheidet sich die lokale Partikeldichte von der mittleren Partikeldichte [80]. Dieser Unterschied wird durch die radiale Verteilungsfunktion wiedergegeben. Zur Ermittlung der radialen Verteilungsfunktion wird der Raum um ein Teilchen, in konzentrische Koordinationsschalen geteilt und jedes Teilchen, welche sich mit seinem Schwerpunkt in diesem Volumen befindet, wird für die mittlere Partikeldichte zum System dazu gezählt [80]. Um die gesamte mittlere Partikeldichte im Abstand r eines Partikels zu erhalten, werden alle Partikel des Systems jeweils als Zentralteilchen betrachtet und dort die jeweiligen lokalen Partikeldichten gemittelt. Auf der rechten Seite der Abbildung 3.2 ist der Verlauf der radialen Verteilungsfunktion dargestellt. Bis zum Partikeldurchmesser σ ist $g(r)$ Null, da sich die Partikel aufgrund ihres Volumens nur bis zu diesem Durchmesser annähern können. Umso weiter weg die radiale Verteilungsfunktion vom Zentralteilchen betrachtet wird, umso größer ist der Abstand zum Zentralteilchen. Aus diesem Grund geht die lokale Dichte auf den Wert der mittleren Dichte, also die radiale Verteilungsfunktion geht gegen 1. Abhängig von dem Kugeldurchmesser ist eine gewisse Periodizität der radialen Verteilungsfunktion erkennbar. Die Periodizität von $g(r)$ ist durch die je-

weilige Teilchengröße bestimmt, sodass $g(r)$ ein Vielfaches von σ ist, und dort die Teilchendichte größer als in unmittelbarer Umgebung des Teilchens ist [80], wobei die Amplituden von $g(r)$ abnehmen, je weiter weg das Zentralteilchen liegt.

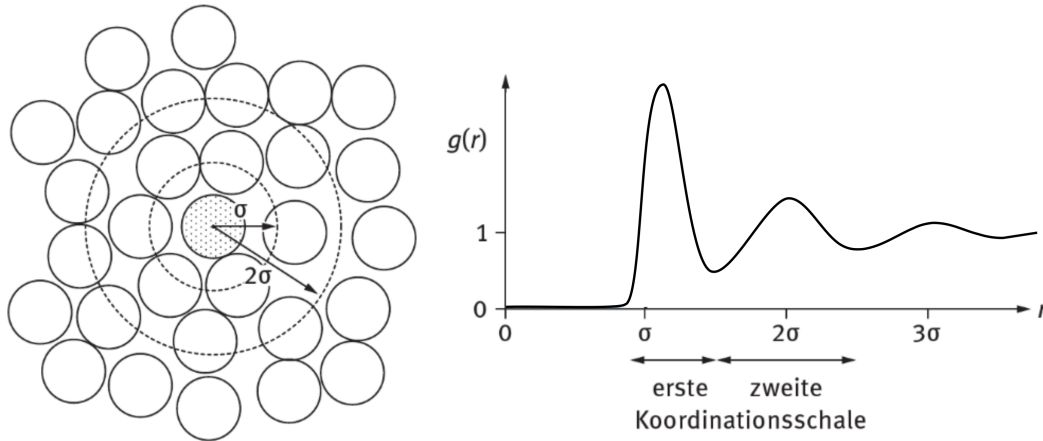


Abbildung 3.2: Radiale Verteilungsfunktion in Flüssigkeitsteilchen, links schematische Darstellung der Flüssigkeitsteilchen um ein Zentralteilchen mit dem Teilchendurchmesser σ , rechts radiale Verteilungsfunktion $g(r)$ über r für eine Flüssigkeit nach [79].

Die radiale Verteilungsfunktion kann experimentell mittels Beugung von Röntgen- oder Neutronenstreuung bestimmt werden [80]. In Abhängigkeit vom Betrag des Streuvektors q , welcher als Funktion der Wellenlänge und dem Streuwinkel gemessen wird, steht die Streufunktion $S(q)$ im direkten Zusammenhang mit der radialen Verteilungsfunktion [80]:

$$S(q) = 4\pi\rho \int_0^{\infty} [g(r) - 1] \frac{\sin(rq)}{rq} r^2 dr \quad (3.5)$$

Über eine Fouriertransformation kann aus der Gleichung 3.5 die totale Korrelationsfunktion $h(r) = g(r) - 1$ berechnet werden:

$$h(r) = \frac{1}{2\pi^2\rho} \int_0^{\infty} i(q) \frac{\sin(rq)}{rq} q^2 dq \quad (3.6)$$

Durch die Integration von $h(r)$ über die Koordinationsschalen wird H als Integral der

totalen Korrelationsfunktion bestimmt:

$$H = \int_0^{\infty} h(r) 4\pi r^2 dr \quad (3.7)$$

Kirkwood und Buff [17] entwickelten eine Methode zur Bestimmung thermodynamischer Größen aus den Raumintegralen der radialen Verteilungsfunktion. Für ein binäres System (Komponente i und Komponente j) leiten sie insgesamt sieben Gleichungen zur Berechnung des partiell molaren Volumens (V_i, V_j), der isothermen Kompressibilität (κ_T), der Ableitung des osmotischen Drucks ($\partial\Pi/\partial\rho_j$) $_{T,\mu_i}$, des chemischen Potentials nach der Partialdichte ($\partial\mu_i/\partial\rho_i$) $_{P,T}$ bzw. ($\partial\mu_j/\partial\rho_j$) $_{P,T}$ und des Molenbruchs ($\partial\mu_j/\partial x_j$) $_{T,P}$ her. Dabei treten insgesamt drei unbekannte Integrale in einem binären System auf: H_{ii} , H_{jj} , H_{ij} , wobei gilt $H_{ij} = H_{ji}$. Außerdem sind die partiell molaren Größen laut der Gibbs-Duhem Gleichung miteinander verknüpft und somit können die partiell molaren Volumina und die chemischen Potentiale jeweils nicht unabhängig voneinander betrachtet werden:

$$\begin{aligned} \rho_i V_i + \rho_j V_j &= 0 \\ \rho_i \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial\rho_i} \right)_{P,T} + \rho_j \left(\frac{\partial\mu_j}{\partial\rho_j} \right)_{P,T} &= 0 \\ x_i \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial x_i} \right)_{P,T} + x_j \left(\frac{\partial\mu_j}{\partial x_j} \right)_{P,T} &= 0 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Knapp drei Jahrzehnte nach Kirkwood und Buff [17] zeigte Ben-Naim [81], dass auch umgekehrt vorgegangen werden kann. Ben-Naim [81] bestimmte die Raumintegrale der totalen Korrelationsfunktion aus thermodynamischen Größen. Es ergeben sich durch die Gleichungen 3.8 noch vier voneinander unabhängige Gleichungen zur Bestimmung der Integrale der Verteilungsfunktion. Der osmotische Druck wird hauptsächlich zur Beschreibung von Gleichgewichten in Membranen verwendet, könnte aber genauso gut hier zur Bestimmung von H_{ij} genommen werden. In dieser Arbeit werden die partiell molaren Volumina, die Kompressibilität und die Ableitung des chemischen Potentials nach der partiellen Dichte zur Bestimmung der Raumintegrale der radialen Verteilungsfunktion genutzt. Das heißt mithilfe einer Zustandsgleichung können die folgenden thermodynamischen Größen berechnet und daraus wiederum die Integrale H_{ij} bestimmt werden. Der genaue Zusammenhang ist wie folgt [17]:

$$V_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq i} = \frac{1 + \rho_j(H_{jj} - H_{ij})}{\rho_i + \rho_j + \rho_i \rho_j (H_{ii} + H_{jj} - 2H_{ij})} \quad (3.9)$$

$$\kappa_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,n_i,n_j} = \frac{1 + \rho_i H_{ii} + \rho_j H_{jj} + \rho_i \rho_j (H_{ii} H_{jj} - H_{ij}^2)}{RT (\rho_i + \rho_j + \rho_i \rho_j (H_{ii} + H_{jj} - 2H_{ij}))} \quad (3.10)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \rho_i} \right)_{P,T} = \frac{RT}{\rho_i + \rho_i^2 (H_{ii} - H_{ij})} \quad (3.11)$$

Mit den Gleichungen 3.9, 3.10 und 3.11 können die Integrale nach Kirkwood-Buff, also die Raumintegrale der totalen Korrelationsfunktionen H_{ii} , H_{jj} und H_{ij} ausgerechnet werden.

Über die partielle Dichte $\rho_i = \rho \cdot x_i$ ist die Dichte direkt mit der Konzentration verknüpft und Schwankungen in der Teilchendichte können als Konzentrationsfluktuationen angesehen werden. Zur Berechnung der Konzentrationsfluktuation in Polymermischungen nach Dudowicz et al. [14] wird noch die Korrelationslänge ξ benötigt. Die Korrelationslänge beschreibt die Längenskala von Konzentrationsfluktuationen [82]. Das Korrelationsvolumen V_{corr} beschreibt die Korrelationslänge im Raum, also $V_{corr} = \xi^3$ und wird nach Dudowicz et al. [16] über die Wurzel der Suszeptibilität ψ und des Gradiententerms c_0 bestimmt:

$$V_{corr} = \left(\sqrt{\frac{c_0}{\psi}} \right)^3 \quad (3.12)$$

Suszeptibilitäten sind allgemein lineare Antwortfunktionen auf Systeme, welche durch äußere Störungen aus dem Gleichgewicht gebracht werden und somit deren Relaxationsvorgänge untersucht werden können [79]. In dieser Arbeit stellt die Spinodalbedingung eine Suszeptibilität gemäß den Ausführungen von Dudowicz et al. [14] dar.

Der Gradiententerm kann wie folgt nach Dudowicz et al. [83] berechnet werden:

$$c_0 = \frac{1}{18} \left[\frac{l_{K_i}^2}{\phi} \left(1 - \frac{\phi}{1 - \phi_v} \left(\frac{\partial \phi_v}{\partial \phi} \right)_{P,T} \right)^2 + \frac{l_{K_j}^2}{1 - \phi} \left(1 + \frac{1 - \phi}{1 - \phi_v} \left(\frac{\partial \phi_v}{\partial \phi} \right)_{P,T} \right)^2 \right] \quad (3.13)$$

In dieser Gleichung 3.13 sind die Kuhn-Längen l_K der einzelnen Komponenten berücksichtigt. ϕ ist der Volumenbruch und ϕ_v beschreibt den Anteil am Leervolumen, also den unbesetzten Gitterplätzen, sodass hier der Einfluss der Kompressibilität geltend gemacht wird. ϕ_v ist proportional zur Dichte und kann mithilfe einer Zustandsgleichung berechnet werden.

Die Kuhn-Länge l_K ist die statistische Bindungslänge zweier Monomere [22]. Nach Debye [84] steht l_K im direkten Zusammenhang mit dem gemittelten quadratischen Gyrationradius einer linearen Kette $\langle R_g^2 \rangle = l_K^2 N / 6$. Der Gyrationradius R_g wird häufig zur Beschreibung von Polymerketten insbesondere auch verzweigten Polymeren genutzt und beschreibt deren räumliche Ausdehnung. Da Polymere keine regelmäßig geformten Partikel darstellen, sondern quasi ein Zufallsknäuel, wird der gemittelte Abstand der Monomere zum Polymerschwerpunkt als Gyrationradius ermittelt.

Zur Ermittlung des Gyrationradius nutzen Dudowicz et al. [14] eine Gittertheorie für lineare, semiflexible Ketten. Mithilfe des Gyrationradius können Dudowicz et al. [14] die Kuhn-Längen bestimmen, um daraus den Gradiententerm (Gleichung 3.13) und somit das Korrelationsvolumen (Gleichung 3.12) zu berechnen.

Charakteristische Kuhn-Längen können aber auch experimentell bestimmt werden und sind für einige Polymere in [78] oder [85] tabelliert. Die Kuhn-Längen der folgenden Polymere in der Tabelle 3.1 werden im Ergebnisteil zur Beschreibung von Konzentrationsfluktuationen genutzt und sind der Literatur [78] entnommen:

Tabelle 3.1: Stoffspezifische Kuhn-Längen l_K aus der Literatur [78].

Polymer	l_k [nm]
Polyvinylethylen	11,6
Polysisopren	6,8
Polyvinylmethylether	10,9
Polymethylmethacrylat	13,8
Polystyrol	14,7
Styrol-acrylnitril-Copolymer	15
Polyphenylenoxid	16,5

Berechnung der lokalen Zusammensetzung Gemäß Dudowicz et al. [14] können die Konzentrationsfluktuation mithilfe des Kirkwood-Buff Formalismus [17], also aus den Integralen der radialen Verteilungsfunktion, dem partiell molaren Volumen,

der isothermen Kompressibilität und dem Korrelationsvolumen bestimmt werden. Durdowicz et al. [14] nutzen den von Shulgin und Ruckenstein [86] bestimmten Ausdruck zur Beschreibung der lokalen Konzentrationen wie folgt:

$$\varphi_{ii} = \phi_i \frac{H_{ii} + V_i - RT \kappa_T + V_{corr}}{\phi_i (H_{ii} + V_i - RT \kappa_T) + (1 - \phi_i) (H_{ji} + V_i - RT \kappa_T) + V_{corr}} \quad (3.14)$$

Analog dazu kann φ_{jj} berechnet werden. Diese beiden lokalen Volumenbrüche beschreiben die lokalen Konzentrationen in einem binären Polymerblend [14]. ϕ_i hingegen ist der allgemeine, globale Volumenbruch.

Abweichend zur GET in reinen Polymeren wird nun die Aktivierungsenergie (Gleichung 3.4) in Abhängigkeit von den lokalen Konzentrationen aus Gleichung 3.14 definiert [14]:

$$\begin{aligned} \Delta E' &= \Delta E_i \varphi_{ii} + \Delta E_j (1 - \varphi_{ii}) \\ \Delta E'' &= \Delta E_i (1 - \varphi_{jj}) + \Delta E_j \varphi_{jj} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Die Aktivierungsenergie ($\Delta E'$ oder $\Delta E''$) wird in Gleichung 3.3 eingesetzt, sodass zwei mögliche Glasübergangstemperaturen in einem binären Blend $T_{G,1}(\varphi_{ii})$ und $T_{G,2}(\varphi_{jj})$ berechnet werden können.

3.2 Sanchez-Lacombe Zustandsgleichung

Die Beschreibung von Fluiden erfolgte von Sanchez und Lacombe [20, 52] mit einem kompressiblen Gittermodell. Das bedeutet im Gegensatz zur *FH-Theorie* [46, 47] werden in der *SL-EOS* Leerstellen eingeführt. Es werden bei dieser Zustandsgleichung nur die Wechselwirkungen der Segmente untereinander berücksichtigt. Die Wechselwirkungen der Leerstellen miteinander, sowie die von Leerstelle - Molekülsegmenten, werden gleich Null gesetzt. Die Wechselwirkungen im Gitter werden hierbei über van-der-Waals Wechselwirkungen beschrieben, welche proportional zur Dichte sind [52]. Vorteil der *SL-EOS* ist, dass mit der Gittertheorie sowohl die Beschreibung von Polymerketten sowie von kleinen Molekülen erfolgen kann [20, 52]. Der Bezugszustand ist hierbei nicht der des idealen Gases.

Für die Berechnung von stoffspezifischen Eigenschaften mit der *SL-EOS* werden je Reinstoff drei charakteristische Reinstoffparameter (P^* , ρ^* , T^*) benötigt, die durch Anpassen an Flüssigdichten oder Dampfdrücke bestimmt werden. Der Energieparameter ε^* und das Segmentvolumen v^* können direkt aus den Reinstoffparametern berechnet werden: $\varepsilon^* = R T^*$, $v^* = \varepsilon^*/P^*$. Unter Berücksichtigung der reduzierten Größen ($\tilde{P} = P/P^*$, $\tilde{\rho} = \rho/\rho^*$, $\tilde{T} = T/T^*$) ergibt sich die in dieser Arbeit genutzten Zustandsgleichung nach Sanchez-Lacombe wie folgt [52]

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T} \left[\ln(1 - \tilde{\rho}) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \tilde{\rho} \right] = 0 \quad (3.16)$$

r beschreibt die Anzahl der Segmente und kann direkt aus den Reinstoffparametern und der molaren Masse M ermittelt werden:

$$r = \frac{M P^*}{\rho^* T^* R} \quad (3.17)$$

In der Gleichung 3.16 ist die Dichte eine Funktion von Druck und Temperatur und somit enthält diese Gleichung 3.16 alle thermodynamischen Informationen eines Fluids. Die Zustandsgleichung 3.16 ist in der Lage niedermolekulare Systeme [52] wie auch Polymere [20] zu beschreiben und kann sich für Polymere (da $r \rightarrow \infty$) folgendermaßen vereinfachen zu [20]:

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T} [\ln(1 - \tilde{\rho}) + \tilde{\rho}] = 0 \quad (3.18)$$

Diese vereinfachte Gleichung 3.18 wird in dieser Arbeit nicht angewendet, sondern nur die ursprüngliche Zustandsgleichung 3.16.

Binäre Mischung

In dieser Arbeit werden Gemische aus maximal zwei Komponenten betrachtet. Die dafür genutzten Gleichungen werden somit für den binären Fall exemplarisch gezeigt, können aber natürlich auch für Gemische mit mehr (>2) Komponenten problemlos erweitert werden. Zur Unterscheidung werden die stoffspezifischen Parameter in Mischungen mit einem Index (hier i und j) versehen. Für die Berechnung von binären Mischungen wird ein zusätzlicher Wechselwirkungsparameter ζ_{ij} benötigt, der die Mischungsregel des Energieparameters korrigiert. Dieser Wechselwirkungsparameter wird meist an binäre Phasengleichgewichte angepasst und hier in Anlehnung an Sanchez und Lacombe [51] dimensionslos als Abweichung zum geometrischen Mittel zur Beschreibung des Energieparameters der Mischung wie folgt genutzt:

$$\varepsilon^* = \phi_i \varepsilon_i^* + \phi_j \varepsilon_j^* - \left(\phi_i \phi_j \left(\varepsilon_i^* + \varepsilon_j^* - 2\zeta_{ij} \sqrt{\varepsilon_i^* \varepsilon_j^*} \right) \right) \quad (3.19)$$

Zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit wird hier der Volumenanteil ϕ_i z.B. für die Komponente i mittels des Massenbruchs w_i und den spezifischen Größen ρ_i^* und ρ_j^* folgendermaßen berechnet:

$$\phi_i = \frac{w_i / \rho_i^*}{w_i / \rho_i^* + (1 - w_i) / \rho_j^*} \quad (3.20)$$

In dieser Arbeit werden flüssig-flüssig Phasengleichgewichte berechnet. Dafür benötigt man das chemische Potential μ , welches über die freie Enthalpie G bestimmt werden kann. Die freie Enthalpie kann nach der *SL-EOS* auch in reduzierter Form $\tilde{G} = G / (rN\varepsilon^*)$ ausgedrückt werden und sieht wie folgt aus [52]:

$$\tilde{G} = -\tilde{p} + \tilde{P}\tilde{v} + \tilde{T} \left((\tilde{v} - 1) \ln(1 - \tilde{p}) + \frac{1}{r} \ln(\tilde{p}) + \frac{\phi_i}{r_i} \ln(\phi_i) + \frac{\phi_j}{r_j} \ln(\phi_j) \right) \quad (3.21)$$

Das chemische Potential, als partiell molare Größe von G kann nun bestimmt wer-

den:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j} = \left(\frac{\partial (rN\varepsilon^* \tilde{G})}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j} \quad (3.22)$$

Zur Berechnung der Binodale, also der Abgrenzung vom stabilen zum metastabilen Gebiet müssen folgende Bedingungen in beiden Phasen (I, II) erfüllt sein:

$$\begin{aligned} \mu_i^I &= \mu_i^{II} \rightarrow \text{stoffliches Gleichgewicht} \\ T^I &= T^{II} \rightarrow \text{thermisches Gleichgewicht} \\ P^I &= P^{II} \rightarrow \text{mechanisches Gleichgewicht} \end{aligned}$$

Der Berechnung der Spinodale, also der Abgrenzung vom metastabilen zum instabilen Bereich innerhalb der Mischungslücke, kann über die zweite Ableitung der freien Enthalpie f nach der Konzentration und nach dem Volumen erfolgen, hierbei muss die Temperatur konstant gehalten werden. Die Spinodalbedingung ist erfüllt, wenn die Determinante der Ableitungsmatrix gleich Null ist [87]:

$$\det \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_{T,\phi} & \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v \partial \phi} \right)_T \\ \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \phi \partial v} \right)_T & \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} \right)_{T,v} \end{bmatrix} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_{T,\phi} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} \right)_{T,v} - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v \partial \phi} \right)_T^2 = 0 \quad (3.23)$$

Wenn die Determinante in der Gleichung 3.23 negativ ist, ist die Mischung instabil. Ist die Spinodalbedingung größer Null, befindet sich das Gemisch im stabilen oder metastabilen Bereich. In [87] wird gezeigt, dass auch die folgenden Beziehungen zur Berechnung der Stabilität von Phasen dienen kann:

$$\det \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_{P,\phi} & \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial P} \right)_\phi \\ \left(\frac{\partial^2 g}{\partial P \partial T} \right)_\phi & \left(\frac{\partial^2 g}{\partial P^2} \right)_{T,\phi} \end{bmatrix} = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_{P,\phi} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial P^2} \right)_{T,\phi} - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial P} \right)_\phi^2 > 0 \quad (3.24)$$

Es handelt sich in Gleichung 3.24 also dann um eine stabile homogene oder metastabile Phase, wenn die Stabilitätsdeterminante positiv ist. Die Stabilitätsgrenze, also die Spinodalbedingung, kann auch über die freie Enthalpie g dargestellt werden, indem diese

nach der Konzentration bei konstantem Druck und Temperatur zweimal differenziert wird und folgende Bedingung erfüllt [87]:

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \phi^2} \right)_{T,P} = 0. \quad (3.25)$$

Die freie Energie f wird über das kompressible Gittermodell von Sanchez und Lacombe [20, 52] bestimmt [55]:

$$f = -\tilde{\rho}\varepsilon^* - Ts \quad (3.26)$$

Für die Gleichung 3.26 wird die Entropie s zur Berechnung der freien Energie benötigt. In dieser Arbeit ist die Entropie somit nicht nur eine wichtige Größe zur Bestimmung der Spinodalen (Gleichung 3.26 und somit kann die Gleichung 3.23 berechnet werden), sondern wird auch bei der theoretischen Beschreibung des Glasübergangs (Kapitel 3.1) genutzt. Die Berechnung der Gesamtentropie für eine binäre Mischung auf dem kompressiblen Gitter ist bei der *SL-EOS* wie folgt:

$$-\frac{s}{R} = \frac{\phi_i}{r_i} \ln(\phi_i) + \frac{\phi_j}{r_j} \ln(\phi_j) + \frac{(1-\tilde{\rho}) \ln(1-\tilde{\rho})}{\tilde{\rho}} + \frac{\ln(\tilde{\rho})}{r} \quad (3.27)$$

Die somit definierte Entropie in Gleichung 3.27 sowie die Dichte aus der Gleichung 3.16 werden in der Gleichung 3.3 zur Berechnung der Glasübergangstemperatur mit der *SL-EOS* genutzt.

3.3 PC-SAFT Zustandsgleichung

Die *SAFT* Zustandsgleichung [62–64] wurde als Störungstheorie zur Beschreibung von Assoziationen entwickelt. Sie eignete sich im weiteren Verlauf aber auch zur Beschreibung nicht-assoziierender langkettiger Moleküle [88] und wurde somit insbesondere auch zur Berechnung von Polymeren genutzt.

Für die Berechnung von Reinstoffen werden drei spezifische Parameter: σ der Segmentdurchmesser, ε der Energieparameter bzw. die Tiefe des Potentialtopfes und m die Anzahl der Segmente benötigt. Diese werden meist durch die Anpassung an Flüssigdichten und Dampfdrücke erhalten. Da Polymere keinen Dampfdruck besitzen, ergeben sich hierbei fehlerhafte Beschreibungen von Phasengleichgewichten, sodass teilweise ε an unterschiedliche binäre Dampf-Flüssiggleichgewichte in unterschiedlichen Lösungsmitteln für das jeweilige Polymer angepasst werden muss [88]. Die *PC-SAFT* Zustandsgleichung [21] basiert auf der *SAFT* Gleichung und liefert analog zu dieser einen Ausdruck für die freie residuelle Energie f^{res} . Die freie residuelle Energie beschreibt die Eigenschaften realer Stoff als Abweichung zum idealen Gas. Die gesamte freie Energie f eines Systems oder Stoffs kann somit als Summe der einzelnen Beiträge (ideales Gas und Störungen) wie folgt dargestellt werden:

$$f = f^{id} + \underbrace{f^{hc} + f^{disp} + f^{asso}}_{f^{res}} \quad (3.28)$$

Das ideale Gas wird in Gleichung 3.28 in dem Term f^{id} berücksichtigt. Der Einfluss der harten Kette (hard chain) wird mit f^{hc} beschrieben, hierbei werden abstoßende Wechselwirkungen beachtet. Die dispersiven f^{disp} und assoziierenden f^{asso} Kräfte stellen anziehende Kräfte dar. Zur Beschreibung von assoziierenden Kräften werden zwei weitere Parameter benötigt, die Wechselwirkungen zwischen den Assoziationsstellen und das Assoziationsvolumen, welches mit der Reichweite der Assoziation korreliert [63]. Des Weiteren haben Chapman et al. [63] unterschiedliche Assoziationsstellen eingeführt, um verschiedene Bindungsmöglichkeiten (z.B. Wasserstoffbrücken) an Molekülen beschreiben zu können. Huang und Radosz [64] veröffentlichten hierzu eine Tabelle dieser Assoziationsschemata. Im Rahmen dieser Arbeit werden aber alle Polymere ohne Assoziation modelliert, sodass hier auf die Beschreibung des Assoziationssterms nicht weiter eingegangen werden soll. Der dispersive Anteil wird bei der *PC-SAFT-EOS* von Gross und Sadowski [21] über ein kastenförmigen Potentialtopf

(*square-well*) definiert. Da bei *PC-SAFT* die harte Kette und nicht die harte Kugel betrachtet wird, werden hier die Einflüsse bei Betrachtung einer Kette im Vergleich zu einer einzelnen Kugel unterschieden. Die einzelnen Anteile der freien Energie (Gleichung 3.28) können für eine Mischung aus n -Komponenten wie folgt bestimmt werden [21]. Zunächst wird der Idealanteil f^{id} , der die Mischung idealer Gase beschreibt, über die folgende allgemeine Gleichung berechnet:

$$\frac{f^{id}}{RT} = \ln(\rho RT) + \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i) \quad (3.29)$$

Der Idealanteil der freien Energie wird mit der Dichte ρ im Beitrag des idealen Gases und dem Molenbruch x_i im idealen Mischungsanteil berechnet. Die Störungen erfolgen bei *PC-SAFT* ausgehend vom harten Ketten Anteil f^{hc} indem der Anteil für die harte Kugel f^{hs} (hard sphere) über den Einfluss der jeweiligen radialen Paarverteilungsfunktionen, als deren Maximum Γ_{ii}^{hs} in der Mischung berücksichtigt wird [21]:

$$\frac{f^{hc}}{RT} = \bar{m} \frac{f^{hs}}{RT} - \sum_{i=1}^n x_i (m_i - 1) \ln(\Gamma_{ii}^{hs}) \quad (3.30)$$

\bar{m} stellt die mittlere Segmentzahl der Mischung dar. Der Beschreibung von f^{hs} ist wie folgt [21]:

$$\frac{f^{hs}}{RT} = \frac{1}{\zeta_0} \left(\frac{3\zeta_1\zeta_2}{1-\zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_0) \right) \quad (3.31)$$

Für die Berechnung der freien Energie der harten Kugel in der Gleichung 3.31 wird ζ_i wie folgend berechnet [21]:

$$\zeta_i = \frac{\pi}{6} \rho \sum_{i=1}^n x_i m_i d_i^l \quad \text{mit } l = 0, 1, 2, 3 \quad (3.32)$$

Hierbei wird ζ_3 als reduzierte Segmentdichte oder auch Packungsdichte bezeichnet [21]. Der Segmentdurchmesser d_i ist eine temperaturabhängige Größe [21]:

$$d_i = \sigma_i \left(1 - 0,12 \exp\left(-3 \frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \right) \quad (3.33)$$

Die radiale Paarverteilungsfunktion der Segmente wird über den folgenden Ausdruck bestimmt [21]:

$$\Gamma_{ij}^{hs} = \frac{1}{1 - \zeta_3} + \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \frac{3\zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^3} \quad (3.34)$$

Der von Gross und Sadowski [21] neu formulierte dispersive Anteil der freien Energie f^{disp} wird über einen Ansatz von Barker und Henderson [89, 90] in der *PC-SAFT-EOS* beschrieben:

$$\frac{f^{disp}}{RT} = -2\pi\rho I_1 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 - \pi\rho \bar{m} C_1 I_2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (3.35)$$

Die Variablen I_1 und I_2 stellen die Integrale der radialen Paarverteilungsfunktion dar. Sie können durch Potenzreihen der Segmentdichte in Abhängigkeit von der Segmentzahl angenähert werden:

$$I_1 = \sum_{i=0}^6 a_i(m) \eta^i \quad I_2 = \sum_{i=0}^6 b_i(m) \eta^i \quad (3.36)$$

Die in der Gleichung 3.36 auftretenden Größen $a_i(m)$ und $b_i(m)$, werden durch die folgenden Korrelationen in den Gleichungen 3.37 und 3.38 zur Beschreibung der dispersiven Wechselwirkungen nächster und übernächster Nachbarn definiert:

$$a_i(m) = a_{0i} + \frac{m-1}{m} a_{1i} + \frac{m-1}{m} \frac{m-2}{m} a_{2i} \quad (3.37)$$

$$b_i(m) = b_{0i} + \frac{m-1}{m} b_{1i} + \frac{m-1}{m} \frac{m-2}{m} b_{2i} \quad (3.38)$$

Die Konstanten a_{ii} und b_{ii} in den Gleichungen 3.37 und 3.38 wurden an experimentellen Daten von Alkanketten angepasst. Sie sind universell, unabhängig vom zum beschreibenden Stoff, für die *PC-SAFT-EOS* nutzbar und bei Gross und Sadowski [21] tabelliert.

Die Abkürzung C_1 in Gleichung 3.35 kann wie folgt berechnet werden [21]:

$$C_1 = \left(1 + \bar{m} \frac{8\zeta_3 - 2\zeta_3^2}{(1 - \zeta_3)^4} + (1 - \bar{m}) \frac{20\zeta_3 - 27\zeta_3^2 + 12\zeta_3^3 - 2\zeta_3^4}{[(1 - \zeta_3)(2 - \zeta_3)]^2} \right)^{-1} \quad (3.39)$$

Der Kompressibilitätsfaktor oder auch Realgasfaktor Z beschreibt die Abweichung zum idealen Gas und ist wie folgt definiert:

$$Z = \frac{pV}{RT} \quad (3.40)$$

Z kann mit der *PC-SAFT-EOS* ähnlich wie die freie Energie als Abweichung zum idealen Gas durch Addition einzelner Störungsterme [21] berechnet werden, um beispielsweise eine explizite Gleichung für den Druck zu erhalten.

Zur Berechnung binärer Mischungen mittels der *PC-SAFT-EOS* werden Mischungsregeln benötigt, um die Wechselwirkungen der unterschiedlichen Moleküle und deren Größenunterschiede zu berücksichtigen. Hierbei werden der Segmentdurchmesser σ und der Energieparameter ε mit einer konventionellen Mischungsregel beschrieben [21]:

$$\sigma_{ij} = 0,5(\sigma_i + \sigma_j) \quad (3.41)$$

$$\varepsilon_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{\varepsilon_i\varepsilon_j} \quad (3.42)$$

Der Parameter k_{ij} korrigiert hierbei die Mischungsregel der Energieparameter von zwei unterschiedlichen Stoffen. Wenn dieser gleich Null ist, handelt es sich um eine rein prädiktive Beschreibung der Mischung. Oft ist jedoch eine Anpassung an binäre dampfflüssig Daten notwendig, damit eine gute Wiedergabe der experimentellen Daten möglich ist.

Über die freie Energie kann ein System nun vollständig thermodynamisch beschrieben werden. Zur Berechnung von Phasengleichgewichten wird das chemische Potential folgendermaßen bestimmt:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \rho f}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_{j \neq i}} \quad (3.43)$$

Beschreibung von Copolymeren mit der *PC-SAFT-EOS*

Mit der *PC-SAFT-EOS* können nicht nur Polymere, sondern auch Copolymere beschrieben werden [67]. Copolymere werden aus unterschiedlichen Monomereinheiten in Abhängigkeit von der gewünschten einzustellenden Eigenschaft polymerisiert. Sie bestehen aus mindestens zwei Monomeren. Der Aufbau kann hierbei von Propf- und Blockcopolymeren, über alternierend, zu statistisch angeordneten Polymeren variieren [85]. In Abbildung 3.3 sind mögliche Copolymere schematisch, aus dem Monomer

A und B bestehend, dargestellt.

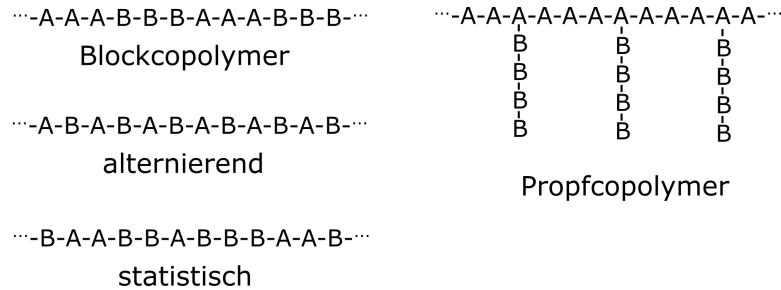


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Aufbaus von Copolymeren bestehend aus den Monomereinheiten A und B (nach [85]).

Mit der *PC-SAFT-EOS* kann die Struktur von statistisch und alternierend angeordneten Copolymeren berechnet werden. Zur Beschreibung des Aufbaus des Copolymers werden weitere stoffspezifische Größen benötigt. Für ein Copolymer bestehend aus den Comonomeren α und β wird ein zusätzlicher Segmentbruch $z_{i,\alpha}$ und ein Bindungsanteil $B_{i\alpha,i\beta}$ benötigt. Der Segmentbruch berücksichtigt dabei die Anteile des Comonomers α an der gesamten Segmentzahl \bar{m} und es muss die Summenregel $z_{i,\alpha} + z_{i,\beta} = 1$ erfüllt sein:

$$z_{i,\alpha} = \frac{m_{i,\alpha}}{\bar{m}} \quad (3.44)$$

Der Bindungsanteil wird je nach Anzahl der jeweiligen Comonomere definiert (Tabelle 3.2). Hierbei wird davon ausgegangen, dass wenn beispielsweise mehr α als β vorhanden ist, also $z_{i,\alpha} > z_{i,\beta}$, nur $\alpha - \alpha$ und $\alpha - \beta$ Bindungen auftreten können, aber keine Bindungen der Art $\beta - \beta$. Im umgekehrten Fall $z_{i,\alpha} < z_{i,\beta}$ treten dafür keine $\alpha - \alpha$ Bindungen auf. Wenn ein Copolymer zu gleichen Teilen aus α und β zusammengesetzt ist, also $z_{i,\alpha} = z_{i,\beta}$, wird davon ausgegangen, dass diese gleichmäßig alternierend vorliegen und somit nur $\alpha - \beta$ Bindungen vorliegen. Die Berechnung der Bindungsanteile wird in der Tabelle 3.2 dargestellt.

Tabelle 3.2: Berechnung des jeweiligen Bindungsanteils in Abhängigkeit von dem Segmentbruch in Copolymeren bei der *PC-SAFT-EOS* bestehend aus den Comonomeren α und β [67].

Segmentbruch (Struktur)	$B_{i\alpha,i\beta}$	$B_{i\alpha,i\alpha}$	$B_{i\beta,i\beta}$
$z_{i,\alpha} > z_{i,\beta}$ (statistisch)	$2[z_{i,\beta}m_i/(m_i - 1)]$	$1 - B_{i\alpha,i\beta} - B_{i\beta,i\alpha}$	0
$z_{i,\alpha} < z_{i,\beta}$ (statistisch)	$2[z_{i,\alpha}m_i/(m_i - 1)]$	0	$1 - B_{i\alpha,i\beta} - B_{i\beta,i\alpha}$
$z_{i,\alpha} = z_{i,\beta}$ (alternierend)	1	0	0

Der Segmentbruch $z_{i,\alpha}$ und die Bindungsanteile $B_{i\alpha,i\beta}$ können nun in der *PC-SAFT-EOS* genutzt werden, um das Copolymer zu beschreiben. Die Bestimmung der freien residuellen Energie ist, wenn nicht anders angegeben, analog zu der Beschreibung für Homopolymere bzw. allgemeingültig wie im vorherigen Abschnitt. In dieser Arbeit werden nur nicht-assoziiierende Copolymere berücksichtigt. Assoziationen in Copolymeren können auch unter Berücksichtigung der Segment- und Bindungsanteile beschrieben werden [67]. Es werden zudem Mischungsparameter analog zu den Gleichungen 3.41 und 3.42 benötigt. Der Wechselwirkungsparameter $k_{i\alpha\beta}$ wird zur Bestimmung der Kreuzdispersionswechselwirkungen der unterschiedlichen Segmente an binäre und ternäre Flüssig-Flüssig oder Dampf-Flüssig Gleichgewichte angepasst [67]. Die Berechnung von $\zeta_{i,Copolymer}$ ist nun auch vom Segmentbruch $z_{i,\alpha}$ abhängig:

$$\zeta_{i,Copolymer} = \frac{\pi}{6}\rho \sum_{i=1}^n x_i m_i \sum_{\alpha} z_{i,\alpha} d_{i,\alpha}^l \quad \text{mit } l = 0, 1, 2, 3 \quad (3.45)$$

Für die Berechnung des harten Ketten Anteils der freien residuellen Energie wird der Bindungsanteil benötigt:

$$\frac{f_{Copolymer}^{hc}}{RT} = \bar{m} \frac{f^{hs}}{RT} - \sum_{i=1}^n x_i (m_i - 1) \sum_{\alpha} \sum_{\beta} B_{i\alpha,i\beta} \ln(\Gamma_{i\alpha,i\beta}^{hs}) \quad (3.46)$$

In Gleichung 3.46 ist das Maximum der radialen Paarverteilungsfunktion $\Gamma_{\alpha,i\beta}^{hs}$ für ein Copolymer beschrieben. Dieses hat nur eine veränderte Indizierung durch $i\alpha, i\beta$, kann aber analog zur Gleichung 3.34 (für Γ_{ij}^{hs}) bestimmt werden. Im dispersiven Anteil von f^{res} finden nun auch die Mischungsparameter $\varepsilon_{i\alpha j\beta}$ und $\sigma_{i\alpha j\beta}$ und der Segmentbruch $z_{i,\alpha}$ bzw. $z_{i,\beta}$ Anwendung:

$$\begin{aligned}
\frac{f_{Copolymer}^{disp}}{RT} = & -2\pi\rho I_1 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j m_i m_j \sum_{\alpha}^n \sum_{\beta}^n z_{i,\alpha} z_{j,\beta} \left(\frac{\epsilon_{i\alpha j\beta}}{kT} \right) \sigma_{i\alpha j\beta}^3 \\
& -\pi\rho \bar{m} C_1 I_2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j m_i m_j \sum_{\alpha}^n \sum_{\beta}^n z_{i,\alpha} z_{j,\beta} \left(\frac{\epsilon_{i\alpha j\beta}}{kT} \right)^2 \sigma_{i\alpha j\beta}^3 \quad (3.47)
\end{aligned}$$

Die Beschreibung von Gleichgewichten mit Copolymeren gelingt mit der *PC-SAFT-EOS* und den modifizierten Gleichungen 3.45, 3.46, 3.47 in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten [67]. Somit spielt nur der Einfluss der molaren Masse in dem segmentzahlabhängigen Parameter $k_{i\alpha j\beta}$ in Copolymeren eine Rolle. Zusätzliche Temperaturabhängigkeiten treten in der Beschreibung von Copolymeren mit der *PC-SAFT-EOS* nicht auf [67].

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse, welche im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind, präsentiert und diskutiert werden. Der Fokus liegt hierbei in der Anwendung der Generalized Entropy Theory (*GET*) zur Beschreibung des Glasübergangs mit einem thermodynamischen Modell und dem Abgleich der berechneten Ergebnisse mit experimentellen Daten aus der Literatur.

Zunächst werden die Ergebnisse, welche mit der Sanchez-Lacombe Zustandsgleichung *SL-EOS* als thermodynamisches Modell im Zusammenhang mit der *GET* erzielt wurden, dargestellt. Im weiteren Verlauf erfolgt dann die Beschreibung des Glasübergangs mit der *PC-SAFT-EOS* im Zusammenhang mit der *GET*. Sofern nicht anders angegeben sind alle Berechnungen bei einem Druck von $P = 1 \text{ bar}$ erfolgt. Innerhalb der einzelnen Zustandsgleichungen werden erst Reinstoffsysteme, dann Copolymere und bei der *SL-EOS* auch binäre Polymermischungen betrachtet.

4.1 Berechnung der Glasübergangstemperatur mit der *SL-EOS*

Zur Berechnung der stoffspezifischen Eigenschaften mit der *SL-EOS*, werden folgende Reinstoffparameter (Tabelle 4.1) aus der Literatur [20, 55, 91] genutzt.

Tabelle 4.1: *SL-EOS* Reinstoffparameter für die in dieser Arbeit beschriebenen Polymere, deren Abkürzungen und die dazugehörige Literaturquelle.

Polymer	Abkürzung	T^* [K]	P^* [MPa]	ρ^* [kg/m ³]	Ref.
Polystyrol	PS	735	357	1105	[20]
Polyvinylmethylether	PVME	657	362,7	1100	[55]
Polymethylmethacrylat	PMMA	696	503	1269	[20]
Polymethylacrylat	PMA	604	514	1263	[91]
Polypropylen	PP	627	408	911	[91]
Polyisopren	PI	636	395	908	[91]
Polydimethylsiloxan	PDMS	476	302	1104	[20]
Polyphenylenoxid	PPO	739	517	1161	[91]
Polybutadien	PB	628	433	958	[91]

Das Polymer Polybutadien entspricht dem Polyvinylethylen, sodass es in der Literatur zu unterschiedlichen Bezeichnungen desselbigen Polymers kommen kann.

In Abschnitt 3.1.1 wurde die Bedeutung der Entropiedichte für die Berechnung der Glasübergangstemperatur nach Dudowicz et al. [13] erläutert. Aufgrund des Auftretens eines Maximums in der Entropiedichte ist die *GET* in der Lage den Glasübergang theoretisch beschreiben zu können. Die Ergebnisse in [13] wurden mit der *LCT* berechnet. Ob ein ähnlicher Verlauf der Entropie mit einem anderen thermodynamischen Modell, wie in Abbildung 3.1 auftritt, soll mit der *SL-EOS* untersucht werden. In Abbildung 4.1 ist die Entropie und die Entropiedichte von Polystyrol über der Temperatur aufgetragen. Polystyrol wird hierbei mit einer molaren Masse $M = 100 \text{ kg/mol}$ berechnet. Da in der *SL-EOS* meistens reduzierte Größen berechnet werden [51], ist hier auch die Entropiedichte als Produkt der reduzierten Dichte zur Entropie ($\tilde{\rho} * s/R$) aufgetragen, sodass die Entropiedichte als dimensionslose Größe dargestellt ist. Des Weiteren sind auch die charakteristischen Temperaturen: T_A die Arrheniustemperatur und T_I die Crossover Temperatur gekennzeichnet, welche sich gemäß Gleichung 3.1 und 3.2 berechnen lassen.

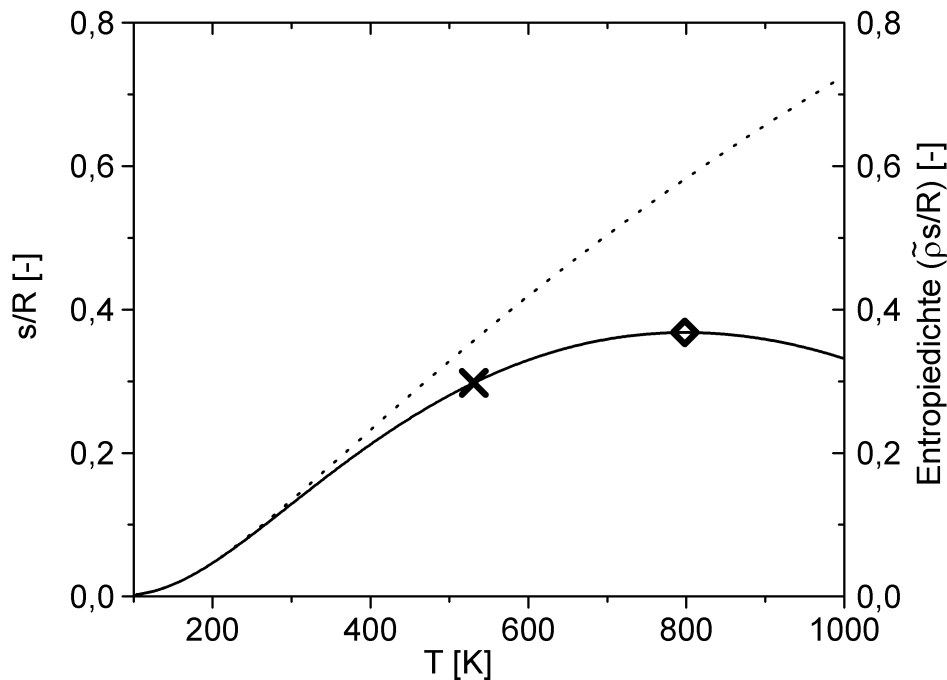


Abbildung 4.1: Mit der *SL-EOS* berechnete Entropiedichte (—) und Entropie (\cdots) für Polystyrol mit den Reinstoffparametern aus der Tabelle 4.1 mit $M = 100 \text{ kg/mol}$, Kennzeichnung der berechneten Arrhenius-Temperatur T_A (\diamond) (Gleichung 3.1) und der Crossover-Temperatur T_I (\times) (Gleichung 3.2).

Die berechnete Entropie für Polystyrol verläuft entsprechend dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik mit der Temperatur steigend. Ein Vergleich der beiden Abbildungen 3.1 und 4.1 zeigt einen sehr ähnlichen Verlauf der Entropie und der Entropiedichte. Auch bei der Berechnung der Entropiedichte mit der *SL-EOS* ergibt sich ein Maximum bei dem die Arrhenius-Temperatur, also das obere Limit des Glasübergangs [13], bestimmt werden kann. Die Crossover-Temperatur ist gemäß der Definition in Gleichung 3.2, die zweite Ableitung der Entropiedichte mit der Temperatur multipliziert. Aufgrund der Multiplikation mit der Temperatur ist diese Temperatur offensichtlich nicht exakt der Wendepunkt der Entropiedichte in Abbildung 4.1, sondern leicht dazu nach oben verschoben. Die Ergebnisse in Abbildung 4.1 bezüglich der Berechnung der Entropiedichte mit der *SL-EOS* entsprechen der Abbildung 3.1, welche mit der *LCT* innerhalb der *GET* [13] berechnet wurde. Somit scheint die *SL-EOS* eine geeignete Zustandsgleichung zur Berechnung der Glasübergangstemperatur in Verbindung mit der *GET* zu sein.

4.1.1 Glasübergang bei reinen Polymeren

Die Berechnung der Glasübergangstemperatur mithilfe der *SL-EOS* erfolgt zunächst durch die Anwendung der Generalized Entropy Theory (Kapitel 3.1) an reinen Polymeren. Die dafür genutzten Reinstoffparameter können der Tabelle 4.1 entnommen werden.

Die Glasübergangstemperatur kann berechnet werden, indem die Gleichung 3.3 verwendet wird. Zur Bestimmung von T_G ist die Aktivierungsenergie ΔE eine stoffspezifische Größe, welche in der *GET* mit einem empirischen Koeffizienten (Gleichung 3.4) multipliziert wird. Für die Berechnung von T_G mit der Sanchez-Lacombe Zustandsgleichung hat sich gezeigt, dass hierbei nicht ein empirischer stoffunabhängiger Koeffizient (oder ein Bereich [74]) sondern ein stoffspezifischer Koeffizient zu wählen ist. Dieser Parameter k (Gleichung 3.4) wird an die experimentelle Glasübergangstemperatur des jeweiligen reinen Polymers angepasst. Hersteller geben normalerweise die Materialspezifikationen, darunter auch die Glasübergangstemperatur, der Polymere mit an, sodass diese Daten verfügbar sind.

Zur Berechnung der Glasübergangstemperatur in reinen Polymeren wurden die Parameter k der Tabelle 4.2 an die experimentellen Daten aus der Literatur [92–110] angepasst. Die Werte aus der Literatur wurden arithmetisch aus den gegebenen Quellen bei

hohen Molmassen gemittelt (PDMS, PB2, PI, PP, PMA, PMMA, PMMA1, PS, PAN, PPO) oder der Parameter k wurde an den höchsten Wert der Glasübergangstemperatur in der Literatur (PB1, PVME, PMMA3) angepasst. Für PMMA2 ist nur ein Messwert vorhanden, sodass keine weitere Mittelung notwendig ist.

Tabelle 4.2: An experimentelle Daten aus der Literatur angepasste Werte des empirischen Koeffizienten k (Gleichung 3.4) zur Berechnung der Glasübergangstemperatur.

Polymer	T_G [K] (experimentell)	Ref.	k	T_G [K] (berechnet)
PDMS	144,4	[92]	2,5	144,1
PB1	174,5	[92]	1,8	174,1
PB2	274,1	[93–95]	8,3	273,8
PI	212,3	[93, 94]	3,5	211,4
PVME	249,5	[96, 97]	5,5	250
PP	267,4	[98]	7,8	267,6
PMA	285,4	[99]	10,4	285,4
PMMA1	383,8	[100, 101]	15,5	384
PMMA2	399,2	[102]	17	399,1
PMMA3	362,7	[104]	13,5	363,2
PS	373,7	[92, 98, 105, 107] [96, 97, 106, 108]	12,6	373,4
PAN	371	[109, 110]	12,8	371,4
PPO	484,4	[106, 107]	23	485

Die in der Tabelle 4.2 berechneten Werte des empirischen Koeffizienten k werden für alle weiteren Berechnungen der Glasübergangstemperatur genutzt. Für die Polymere PMMA und PB werden unterschiedliche Koeffizienten in Abhängigkeit des jeweiligen Polymers angegeben. Bei PMMA zeigt sich bei der Analyse der experimentellen Daten, dass die Autoren [100–102, 104] unterschiedliche Lösungsmittel zur Probenvorbereitung nutzten und somit die gemessenen Glasübergangstemperaturen bis zu ca. 40 K voneinander abweichen. Bei Polybutadien sind die Unterschiede der experimentellen Daten [92–95] noch größer (ca. 100 K), hierbei wurden aber Polymere mit unterschiedlichen Strukturen des Monomers polymerisiert. Bei PB1 wurde ein 1,4- Polybutadien vermessen [92] und bei PB2 ein 1,2-Polybutadien [93–95], sodass hier die Lage der Doppelbindung im Monomer [22] einen entscheidenden Einfluss auf die Glasübergangstemperatur des Polymers hat und unterschiedliche empirische Koeffizienten zur Beschreibung der jeweiligen Polymere genutzt werden müssen.

Der Einfluss der Molmasse auf die Glasübergangstemperatur wurde bei Dudowicz et al. [71] im Zusammenhang mit der *GET* mit der *LCT* untersucht. Sie konnten nur einen geringen Einfluss bei kleinen Molmassen feststellen. Ganz allgemein zeigen auch experimentelle Daten verschiedener Polymere [92, 98–101] eine geringe Abhängigkeit. In Abbildung 4.2 sind experimentell bestimmte Glasübergangstemperatur für verschiedene Polymere logarithmisch über der molaren Masse aufgetragen. Es gibt insgesamt mehr verfügbare experimentelle Glasübergangstemperaturen für jedes Polymere. In Abbildung 4.2 wurden aber explizit Daten ausgesucht, bei denen die Autoren genau diesen Effekt der Molmassenabhängigkeit experimentell untersucht haben, sodass die Werte untereinander vergleichbar sind.

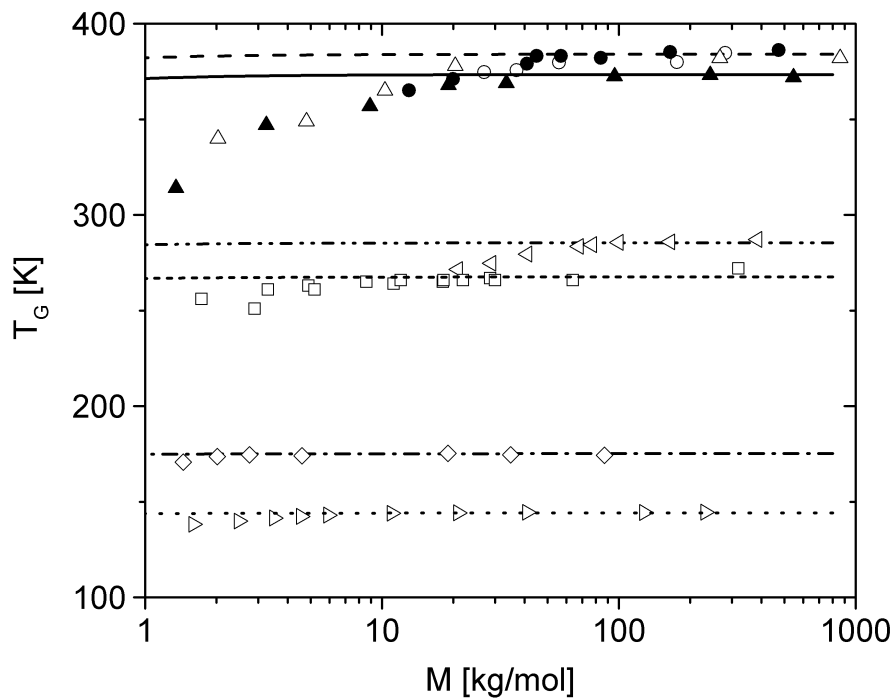


Abbildung 4.2: Einfluss der molaren Masse auf T_G am Beispiel von verschiedenen Polymeren und der Vergleich der berechneten Werte (Linien) mit experimentellen Daten (Punkte) aus der Literatur: PMMA1 (\circ [100], \bullet [101], $---$), PS (\triangle [98], \blacktriangle [92], $---$), PMA (\triangleleft [99], $---$), PP (\square [98], $---$), PB1 (\diamond [92], $---$), PDMS (\triangleright [92], \dots).

Es ist in Abbildung 4.2 bei allen Polymeren ein geringer Anstieg von T_G bei zunehmender Molmasse erkennbar. PDMS und PB1 haben insgesamt den Glasübergang bei

der geringsten Temperatur und besitzen einen linearen Verlauf von T_G . Dieser Verlauf stimmt sehr gut mit der berechneten Glasübergangstemperatur überein. Bei PP ist im Bereich von Molmassen bis $M = 10 \text{ kg/mol}$ eine geringe Abhängigkeit erkennbar, aber zu größeren Molmassen hin bleibt T_G konstant. Für PP wurde der berechnete Wert für k an Molmassen $M > 20 \text{ kg/mol}$ gemittelt. Die experimentellen Daten für PMA [99] decken nur höhere Molmassenbereiche ab, dennoch ist auch hier eine geringe Steigerung von T_G bei längeren Ketten sichtbar. Für die Darstellung von T_G über der molaren Massen bei PS und PMMA1 sind jeweils zwei Datensätze eingeflossen. Beide Polymere besitzen im Vergleich mit den anderen dargestellten Polymeren eine hohe Glasübergangstemperatur und zeigen auch hier die stärkere Abhängigkeit von der molaren Masse. Bei sehr kleinen Molmassen (bis ca. 10 kg/mol) kann die *GET* in Verbindung mit der *SL-EOS* diese Abhängigkeit nicht wiedergeben. Da Polymere in diesem Bereich doch eher selten technische Anwendungen finden und als Oligomere (aus wenigen Monomeren bestehend) angesehen werden können, ist eine genaue theoretische Beschreibung hier nicht so vordergründig. Bei hohen molaren Massen gehen auch bei PMMA1 und PS die Glasübergangstemperaturen in einen konstanten Wert über. Die Anpassung der k -Werte erfolgt bei PS und PMMA1 an die gemittelten Werte bei höheren molaren Massen $M > 40 \text{ kg/mol}$. Polystyrol, als ein sehr häufig verwendet und gemessenes Polymer, soll in Abbildung 4.3 exemplarisch genauer betrachtet und die experimentellen Daten unterschiedlicher Autoren [92, 96–98, 105–107] diskutiert werden.

In Abbildung 4.3 sind die experimentell bestimmte Glasübergangstemperaturen für Polystyrol dargestellt. Drei Autorengruppen [92, 98, 108] haben hierbei insbesondere den Einfluss der molaren Masse auf T_G untersucht und konnten jeweils zeigen, dass bis ca. $M_{PS} = 10 \text{ kg/mol}$ die Glasübergangstemperatur stark mit steigender Kettenlänge des Polymers zunimmt. Von $1 - 10 \text{ kg/mol}$ nimmt die Glasübergangstemperatur um insgesamt ca. 60 K zu, bis sich dann ein konstanter Wert bei Hintermeyer et al. [92] und Minagawa et al. [108] um 373 K einstellt. Die Daten von Cowie [98] gehen in einen Wert $T_{G,PS} \approx 380 \text{ K}$ über, wobei der Autor bei der experimentellen Bestimmung mit der DSC eine erhöhte Heizrate mit 20 K/min gewählt hat. Der Einfluss der Heizrate wurde bereits in Abbildung 2.4 dargestellt, sodass eine höhere Heizrate unweigerlich auch zu einer höheren Glasübergangstemperatur führen muss. Die Ergebnisse von Penzel et al. [111] werden hier nicht dargestellt, die Autoren messen für PS eine Glasübergangstemperatur von 380 K geben aber keinerlei Charakterisierung (insbesondere molare Masse) oder Heizrate der DSC Messung an, sodass diese Werte bei der Bestimmung

des k -Wertes (Gleichung 4.2) nicht berücksichtigt werden.

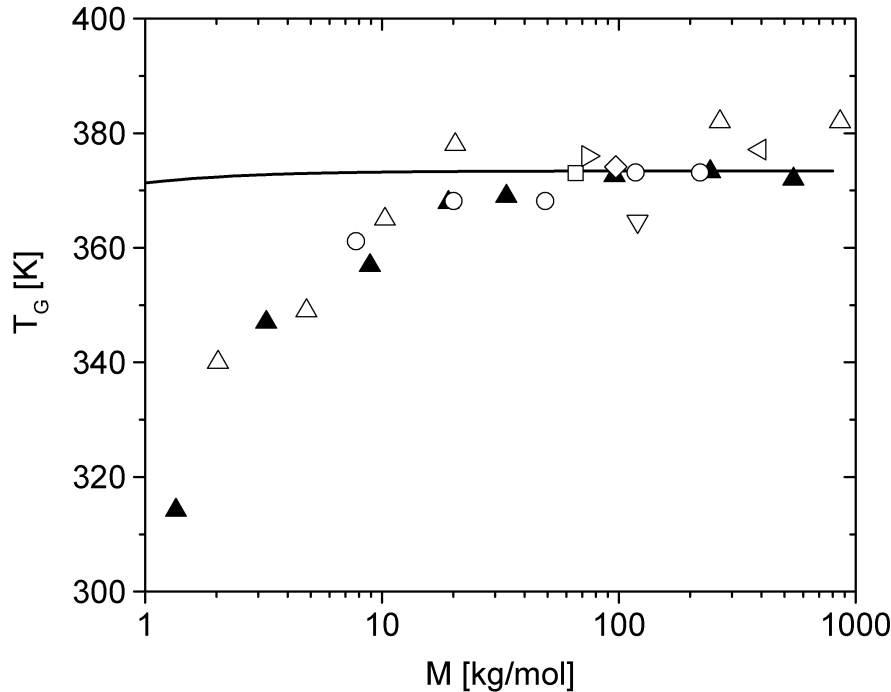


Abbildung 4.3: Experimentelle Daten (\triangle [98], \blacktriangle [92], \square [96], ∇ [107], \diamond [106], \triangleleft [105], \triangleright [97], \circ [108]) und berechnete Glasübergangstemperaturen (—) in Abhängigkeit von der molaren Masse für Polystyrol.

In der Literatur [96, 97, 105, 106] wurden bei anderen Molmassen weitere Glasübergangstemperaturen von Polystyrol bestimmt. Auch diese Autoren [96, 97, 105, 106] erhielten Glasübergangstemperaturen im Bereich von 373 K wie Hintermeyer et al. [92] und Minagawa et al. [108]. Diese experimentellen Daten wurden gemittelt und daraus das k für Polystyrol angepasst (Tabelle 4.2). Die gemessene Glasübergangstemperatur für PS von Zoller und Hoehn [107] liegt deutlich unterhalb der anderen experimentellen Daten, hierbei fällt eine höhere Polydispersität von 4 bei der Analyse des gemessenen Polystyrols auf. Andere Autoren [92, 96, 97, 106, 108] geben Polydispersitäten zwischen 1 und 1,1 an.

Die Bandbreite der experimentellen Daten verdeutlicht, dass die Vergleichbarkeit bei unterschiedlicher Autorenguppen schwierig ist. Additive im Polymer, welche nicht explizit angegeben werden, unterschiedliche Hersteller/Herstellungsprozesse der Polymere oder auch der Einfluss des jeweiligen experimentellen Aufbaus bzw. der Mess-

methode können Ursachen für die Streuung der gemessenen Werte in der Literatur sein. Generell kann sowohl in Abbildung 4.2 als auch explizit bei Polystyrol in Abbildung 4.3 gezeigt werden, dass die Glasübergangstemperatur für alle Polymere jeweils in einen konstanten Wert übergeht. Die Verwendung einer stoffspezifischen Konstante für k zur Berechnung von Glasübergangstemperaturen zeigt gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten bei anwendungstechnisch relevanten Bereichen der molaren Masse. Sicherlich wäre auch eine verbesserte Beschreibung von T_G bei geringeren Molmassen mithilfe eines molmassen-abhängigen Parameters möglich, dies soll aber in dieser Arbeit nicht weiter vertieft werden.

4.1.2 Glasübergang in Copolymeren

Bei der $SL - EOS$ ist die Berücksichtigung des Aufbaus des Copolymers gemäß der Abbildung 3.3 nicht möglich und wird somit als statistisch angesehen. Die Beschreibung des Glasübergangs in Copolymeren erfolgte in der Literatur bereits mit verschiedenen semi-empirischen Ansätzen (Abschnitt 2.3.3). Die Anwendung der Generalized Entropy Theory [13] in Verbindung mit einer Zustandsgleichung zur Bestimmung von T_G soll in dieser Arbeit erstmalig angewendet werden. Zur Beschreibung eines Copolymers mit der $SL - EOS$, welches hier aus einem α und einem β Comonomer copolymerisiert wird, werden die Reinstoffparameter der jeweiligen Homopolymere aus der Tabelle 4.1 wie folgt über den Volumenbruch ϕ gemittelt [51]:

$$P^* = \phi_\alpha P_\alpha^* + \phi_\beta P_\beta^* \quad (4.1)$$

$$\rho^* = \phi_\alpha \rho_\alpha^* + \phi_\beta \rho_\beta^* \quad (4.2)$$

$$T^* = \phi_\alpha T_\alpha^* + \phi_\beta T_\beta^* - \left(\phi_\alpha \phi_\beta \left(T_\alpha^* + T_\beta^* - 2l_{\alpha,\beta} \sqrt{T_\alpha^* T_\beta^*} \right) \right) \quad (4.3)$$

Der spezifische SL -Parameter für T^* in Gleichung 4.3 wird in Anlehnung an die Beschreibung der Wechselwirkungsenergie in Gleichung 3.19 definiert [51] und enthält den Korrekturparameter $l_{\alpha,\beta}$. Dieser korrigiert die Mischungsregel, um den Einfluss der Wechselwirkungen zwischen den Comonomeren untereinander zu verdeutlichen. In der Literatur [112] werden spezifische Copolymerparameter für die $SL-EOS$ an die jeweiligen Konzentrationen einzeln angepasst, sodass es für jede Konzentration einen eigenen Parametersatz gibt. Diese Vorgehensweise [112] ist nicht im Stande eine prädiktive Vorhersage von anderen Zusammensetzungen des Copolymers vorzunehmen.

Für die Berechnung der Glasübergangstemperaturen des Copolymers wird der empirische Koeffizient der Homopolymere k_M (Gleichung 3.4) aus der Tabelle 4.2 genutzt und ebenfalls mit dem Volumenbruch ϕ arithmetisch gemittelt:

$$k_{Copolymer} = \phi_{M,\alpha} \cdot k_{M,\alpha} + \phi_{M,\beta} \cdot k_{M,\beta} \quad (4.4)$$

Copolymer PS - PMA

Zunächst soll die Glasübergangstemperatur am Beispiel Polystyrol - Polymethylacrylat diskutiert werden. In Abbildung 4.4 sind experimentelle Daten aus der Literatur [111] und die berechnete Glasübergangstemperatur mit der *SL-EOS* und der *GET* dargestellt. Da Penzel et al. [111] keine molaren Massen der gemessenen Polymere angeben, sind die Ergebnisse mit einer konstanten Molmasse von $M = 100 \text{ kg/mol}$ berechnet. In Abbildung 4.2 ist gezeigt, dass die Glasübergangstemperatur bei hohen Molmassen nicht mehr davon abhängt und somit die Annahmen einer konstanten Molmasse zur Berechnung von T_G gerechtfertigt ist.

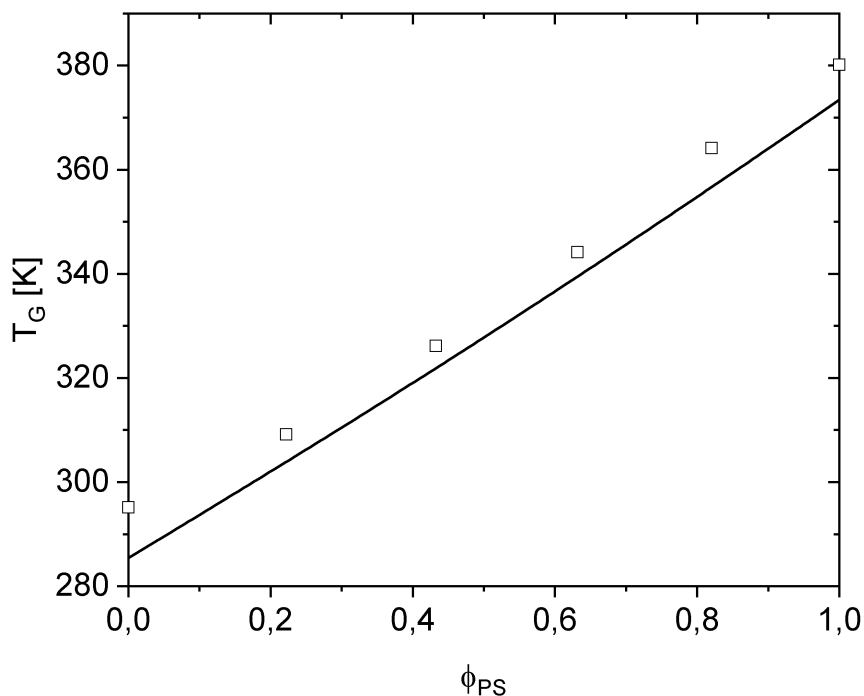


Abbildung 4.4: Experimentelle Daten (\square [111]) und berechnete Glasübergangstemperaturen ($—$) über dem Volumenbruch von PS aufgetragen für das Copolymer PS-PMA mit $l_{PS,PMA} = 1$.

Die berechneten Glasübergangstemperaturen für das Copolymer PS-PMA in Abbildung 4.4 stimmen mit dem konzentrationsabhängigen Verlauf der experimentellen Daten gut überein. Eine Anpassung des Parameters $l_{PS,PMA}$ aus der Gleichung 4.4 ist hier nicht notwendig, sodass die Berechnung als reine Vorhersage zu sehen ist. Generell

sind alle berechneten Glasübergangstemperaturen des Copolymers etwas geringer als die experimentellen Werte von Penzel et al. [111]. Da aber schon für die reinen Polymere PS und PMA ein größerer Wert für T_G gemessen wurde, spiegeln sich diese kleinen Differenzen auch in der Mischung wieder. Im Vergleich verschiedener Autorengruppe am Beispiel von Polystrol (Abbildung 4.3) zeigt sich, dass Penzel et al. [111] im Vergleich ca. 7 K über den durchschnittlichen Werten anderer experimenteller Daten liegt und durch eine relative hohe Heizrate von 20 K/min der DSC-Messungen höhere experimentelle Daten für T_G erzielt.

Copolymer PS - PAN

Das Copolymer SAN (Styrol-acrylnitril-Copolymer) wird aus den Monomeren Styrol und Acrylnitril polymerisiert und soll als zweites Beispiel zur Berechnung der Glasübergangstemperatur bei Copolymeren betrachtet werden. Da Polyacrylnitril bei hohen Temperaturen nicht thermisch stabil ist [113], ist eine reine Anpassung an Flüssigdichten nicht ausreichend zur Bestimmung der SL -Reinstoffparameter. Aus diesem Grund muss eine andere Möglichkeit zum Anpassen der Reinstoffparameter von PAN gefunden werden. Dies soll nun am Beispiel von Flüssigdichten erfolgen.

Dlubek et al. [105] haben umfassende Druck-Volumen-Temperatur Daten von unterschiedlichen SAN-Copolymeren gemessen, welche hier für die Anpassung genutzt werden können. Zum einen sind Messdaten bei konstanten Zusammensetzungen für SAN50 (50 $\text{mol} - \% \text{ AN}$ im Copolymer SAN) über einen Druckbereich von 0,1 – 200 MPa vorhanden, zum anderen wurden aber auch unterschiedliche Acrylnitril-Zusammensetzungen: PS rein (0 $\text{mol} - \% \text{ AN}$), SAN22 (22 $\text{mol} - \% \text{ AN}$) und SAN38 (38 $\text{mol} - \% \text{ AN}$) bei einem Druck von 0,1 MPa vermessen [105]. Zunächst werden die PAN- SL -Parameter und der Copolymerparameter $l_{PS,PAN}$ an die gemessenen Isobaren bei 0,1 MPa , 50 MPa und 100 MPa in Abbildung 4.5 durch Minimierung der Fehlerquadratsumme angepasst. Hierbei wurde darauf geachtet, dass nur Daten oberhalb der Glasübergangstemperatur genutzt wurden, diese sind bei Dlubek et al. [105] für die jeweiligen Copolymere explizit angegeben.

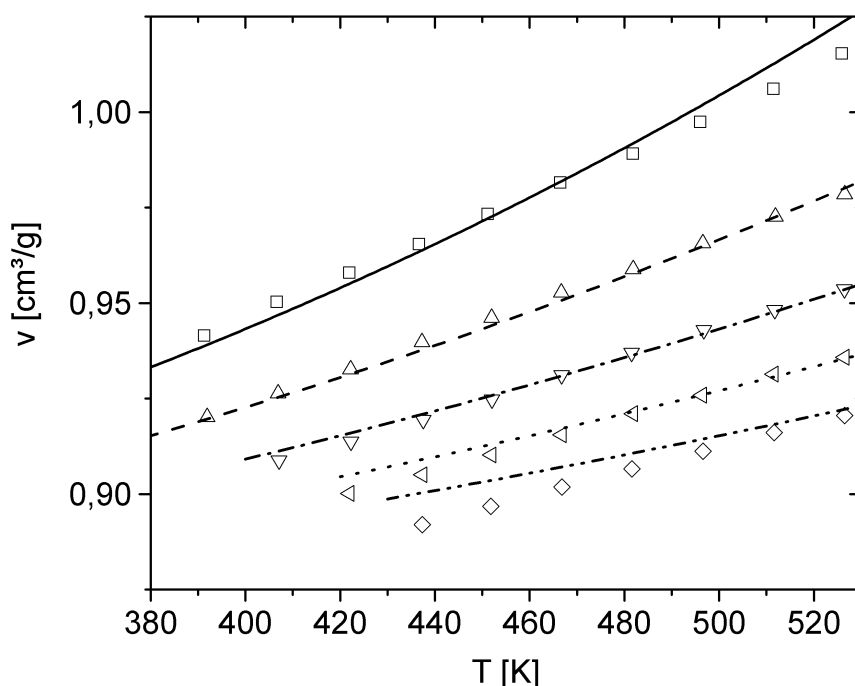


Abbildung 4.5: Berechnete (Linien) und gemessene Isobaren (Symbole [105]) bei konstanter Zusammensetzung SAN50 (50 mol-% AN im Copolymer SAN) über Volumen und Temperatur aufgetragen (0,1 MPa: \square —, 50 MPa: \triangle - -, 100 MPa: ∇ -·-·-, 150 MPa: \triangleleft ···, 200 MPa: \diamond -·-·-) mit $l_{PS,PAN} = 1,08$. Die Isobaren bei 0,1 MPa, 50 MPa und 100 MPa wurden zur Anpassung der PAN-Parameter genutzt. Die Isobaren bei 150 MPa und 200 MPa sind Interpolationen aus den bestimmten PAN-Parametern.

Die aus der Abbildung 4.5 resultierenden SL -Reinstoffparameter für PAN und der Copolymerparameter $l_{PS,PAN}$ sind in der Tabelle 4.3 angegeben:

Tabelle 4.3: Aus experimentellen Daten für SAN50 [105] bei 0,1 MPa, 50 MPa und 100 MPa bestimmte SL -Reinstoffparameter für PAN sowie der berechnete Copolymerparameter $l_{PS,PAN}$.

Polymer	$T^*[K]$	$P^*[MPa]$	$\rho^*[kg/m^3]$	$l_{PS,PAN}$
PAN	726,7	720	1259	1,08

Die Beschreibung der weiteren Isobaren bei 150 MPa und 200 MPa in Abbildung 4.5 erfolgt als Interpolation aus den resultierenden Parametern der Tabelle 4.3.

Die Validierung der angepassten Parameter aus der Tabelle 4.3 ist in der Abbildung 4.6 erkennbar. Hier werden die *SL*-Reinstoffparameter für PAN genutzt, um auch andere AN-Zusammensetzungen im SAN zu beschreiben. Dies gelingt mit guter Übereinstimmung zu den experimentellen Daten von Dlubek et al [105]. Hierbei ist zu beachten, dass die Polystyrol-Reinstoffparameter (Tabelle 4.1) nicht neu angepasst, sondern aus der Literatur [20] genommen wurden und somit die Abweichung der reinen PS-Kurve zu den experimentellen Daten entsteht. Dieser Einfluss ist auch bei kleinen SAN-Polymeren mit geringem AN-Anteil noch erkennbar. Die Beschreibung der Druck-Temperatur-Volumen Daten wird mit steigenden AN-Zusammensetzungen besser. Mithilfe der *SL*-Reinstoffparameter für PAN können nun die Glasübergangstemperaturen für das Copolymer SAN berechnet werden.

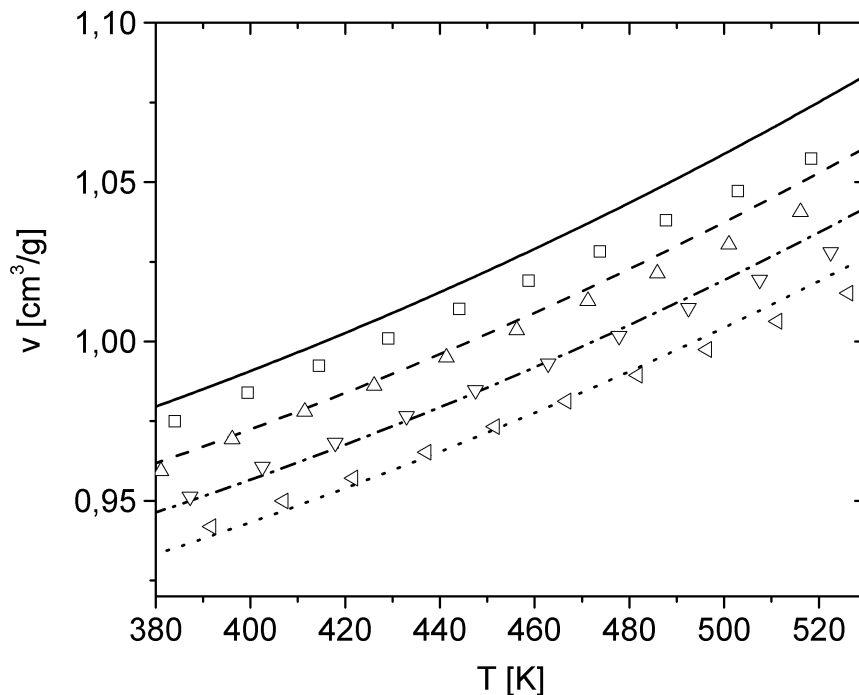


Abbildung 4.6: Vorhergesagte (PS rein, SAN22, SAN38) und gemessene spezifische Volumina v (Symbole [105]) bei $P = 0,1 \text{ MPa}$ mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (PS rein: \square —, SAN22: \triangle - -, SAN38: ∇ ---). Die Daten von SAN50 (\triangleleft \cdots) werden hier zusätzlich zum Vergleich aufgetragen.

Die Glasübergangstemperaturen für das Copolymer SAN sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Zunächst muss der spezifische Parameter k_{PAN} (Gleichung 3.4) an T_G von PAN

angepasst werden. Hier sind einige experimentelle Daten von unterschiedlichen Autoren [108, 109] aufgetragen. Bei beiden Quellen handelt es sich um DSC-Messungen, dennoch weisen die experimentellen Werte eine sehr hohe Streuung auf, welche durch die thermische Instabilität des Polymers entstanden sein könnten. Minagawa et al. [108] beschreibt die Reproduzierbarkeit der Glasübergangstemperaturmessungen von PAN als sehr schwierig und auch Beevers [114] thematisiert die große Streuung der Messergebnisse von T_G für PAN in seiner Arbeit. Somit wird hier ein Mittelwert $T_{G,PAN} = 371 \text{ K}$ aus den angegebenen experimentellen Daten [108, 109] genutzt, um $k_{PAN} = 12,8$ zu bestimmen.

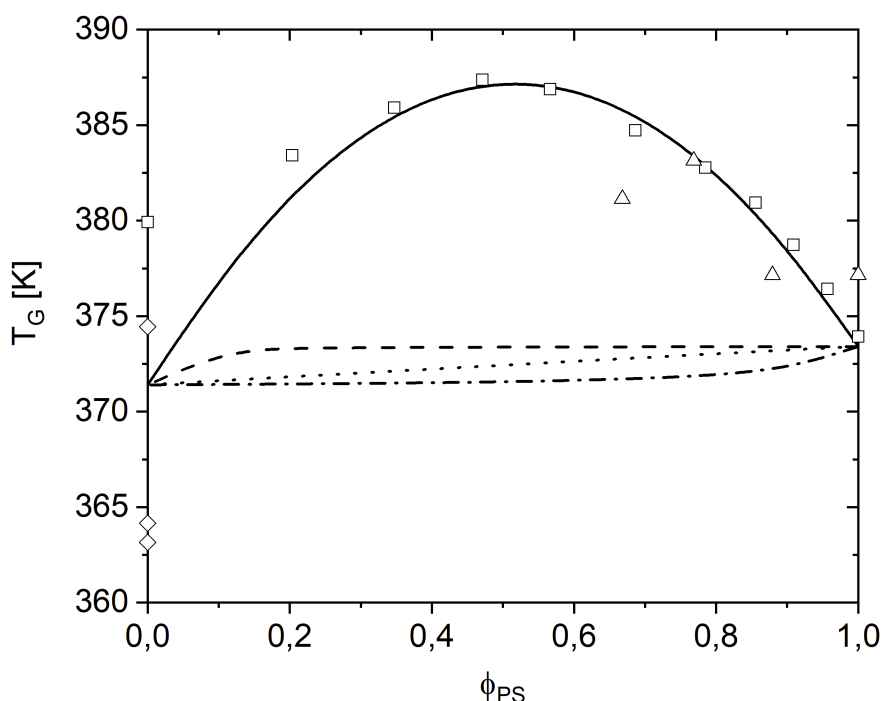


Abbildung 4.7: Berechnete (— mit $l_{PS,PAN} = 1,08$, \cdots mit $l_{PS,PAN} = 1$, mit der Gordon-Taylor Gleichung (Gleichung 2.3) (--- mit $\kappa = 0,01$, $-\cdot$ mit $\kappa = 10$) und experimentelle (□ [109], △ [105], ◇ [108]) Glasübergangstemperaturen für das Copolymer SAN.

Die Beschreibung der Glasübergangstemperatur in Abbildung 4.7 ist eine reine Vorhersage, hier wurden keine weiteren Parameter angepasst. Der Vergleich mit experimentellen Daten des Copolymers SAN aus zwei unterschiedlichen Quellen [105, 109] zeigt, dass die qualitative Beschreibung sehr gut gelingt. Fan et al. [109] haben SAN

über einen breiten Konzentrationsbereich vermessen und konnten hierbei ein Maximum in der Glasübergangstemperatur bei ca. $\phi_{PS} = 0,45$ messen. Wenn der copolymer-spezifische Parameter $l_{PS,PAN} = 1$ gewählt werden würde, ergibt sich nur eine gerade Linie zwischen den Glasübergangstemperaturen der Homopolymere. Durch den Copolymerparameter $l_{PS,PAN} = 1,08$, welche aus der Anpassung der Flüssigdichten in Abbildung 4.5 bestimmt wurde, kann auch für die berechneten Werte von T_G ein Maximum im genannten Konzentrationsbereich erreicht werden. Somit haben bei SAN die Wechselwirkungen zwischen den Comonomeren einen deutlichen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur des Copolymers.

Dlubek et al. [105] haben nur in einem kleinen Konzentrationsbereich experimentelle T_G von SAN bestimmt. Diese Daten streuen etwas stärker und deuten an, dass auch hier ein Maximum in der Glasübergangstemperatur vorliegen kann, aber in dem vorher genannten Konzentrationsbereich bei $\phi_{PS} = 0,45$ sind keine Messdaten vorhanden. Der Vergleich der mit der *GET* und der *SL – EOS* bestimmten Glasübergangstemperaturen mit der Gleichung 2.3 nach Gordon und Taylor [18], welche insbesondere zu Beschreibung von T_G in Copolymeren entwickelt wurde, zeigt, dass letztere hier nicht in der Lage ist den Verlauf der experimentellen Daten wiederzugeben. Bei der Wahl eines anpassbaren Gordon-Taylor Parameters κ unterhalb von 1, hier 0,01 ist zwar eine positive Abweichung zum linearen Verlauf der Geraden zwischen den Homopolymeren möglich, aber das Maximum bei $\phi_{PS} = 0,45$ ist nicht beschreibbar. Wird der Gordon-Taylor Parameter κ größer als 1 gewählt, hier 10, ergibt sich eine negative Abweichung zum linearen Verlauf zwischen der Gerade der Homopolymere. Dies stellt also auch keine geeignete Parameterwahl da. Ob generell überhaupt ein Maximum oder Minimum der Glasübergangstemperatur mit der Gordon-Taylor Gleichung 2.3 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung beschrieben werden kann, muss durch eine Grenzwertbetrachtung der folgenden Ableitung erfolgen:

$$\frac{\partial T_G}{\partial w_1} = \frac{\kappa(T_{G1} - T_{G2})}{(w_1 + \kappa w_2)^2} \quad (4.5)$$

Hierbei zeigt sich, dass sowohl für $\kappa \rightarrow 0$ als auch für $\kappa \rightarrow \infty$ die Ableitung gegen Null geht und somit keine Extrema in der Glasübergangstemperatur von Copolymeren in Abhängigkeit von der Zusammensetzung beschrieben werden können.

Somit ist die Gordon-Taylor Gleichung keine geeignete Gleichung zur Beschreibung von T_G vom Copolymer SAN, dies wird bestätigt durch die Ergebnisse von Penzel et al.

[111]. Somit ist die Berechnung von Glasübergangstemperaturen in Copolymeren mit der GET und der *SL-EOS* eine gute Möglichkeit theoretische Vorhersagen zu erzielen, wenn andere Gleichungen z.B. Gordon-Taylor [18] dazu nicht in der Lage sind.

4.1.3 Berechnung der Glasübergangstemperaturen in binären Polymerblends

Für die Berechnung der Glasübergangstemperaturen in binären Polymerblends wird gemäß Dudowicz et al. [14–16] die *GET* mit den Kirkwood-Buff Integralen [17] verknüpft. Anders als bei Dudowicz et al. [14–16] wird nicht die *LCT* sondern die Sanchez-Lacombe Zustandsgleichung genutzt und die Ergebnisse werden mit experimentellen Daten aus der Literatur verglichen. Die *SL*- Reinstoffparameter sind meist aus der Literatur bekannt und können für die hier berechneten Ergebnisse der Tabelle 4.1 entnommen werden. Der binäre Wechselwirkungsparameter ζ_{ij} (Gleichung 3.19) der *SL-EOS*, wird häufig an binäre Phasengleichgewichte angepasst. Für die hier berechneten Blends: PI-PB, PS-PMA, PS-PVME und PMMA-SAN konnten keine Wechselwirkungsparameter in der Literatur gefunden werden, sodass diese neu bestimmt wurden. Bezüglich der Anpassung des Wechselwirkungsparameters wird hier zwischen einer homogenen und einer heterogenen Mischung unterschieden. Homogene Polymermischungen entmischen im betrachteten Temperatur- und Konzentrationsbereich in keines der gezeigten Phasengleichgewichte (Abbildung 2.6) und bilden immer eine homogene stabile Phase. Somit kann keine Anpassung an Phasengleichgewichte erfolgen und es müssen andere Möglichkeiten zur Beschreibung des Wechselwirkungsparameters herangezogen werden. Dies soll hier am Beispiel der Glasübergangstemperaturen in Polymerblends erfolgen. Zur Beschreibung von T_G in Blends müssen nach der Bestimmung der empirischen Koeffizienten der reinen Polymere gemäß Tabelle 4.2 und der Wahl des *SL-EOS*-Wechselwirkungsparameters die folgenden Gleichungen gleichzeitig gelöst werden:

- Lösung der *SL-EOS* des Polymerblends zur Bestimmung der Dichte mit Gleichung 3.16
- Berechnen des Entropiemaximums des Polymerblends mit Gleichung 3.1
- Bestimmung der Kirkwood-Buff Integrale mit den berechneten Ableitungen mit *SL-EOS* und den Gleichungen: 3.9, 3.10, 3.11
- Lösung der Gleichung 3.3 zur Berechnung von T_G

homogenes Blend PI - PB

Zunächst soll das Blend PI-PB2 betrachtet werden. Hierbei handelt es sich um ein homogenes Blend ohne Mischungslücke, sodass der SL -Wechselwirkungsparameter an die experimentellen Glasübergangstemperaturdaten von [93–95] in Abbildung 4.8 angepasst wurde.

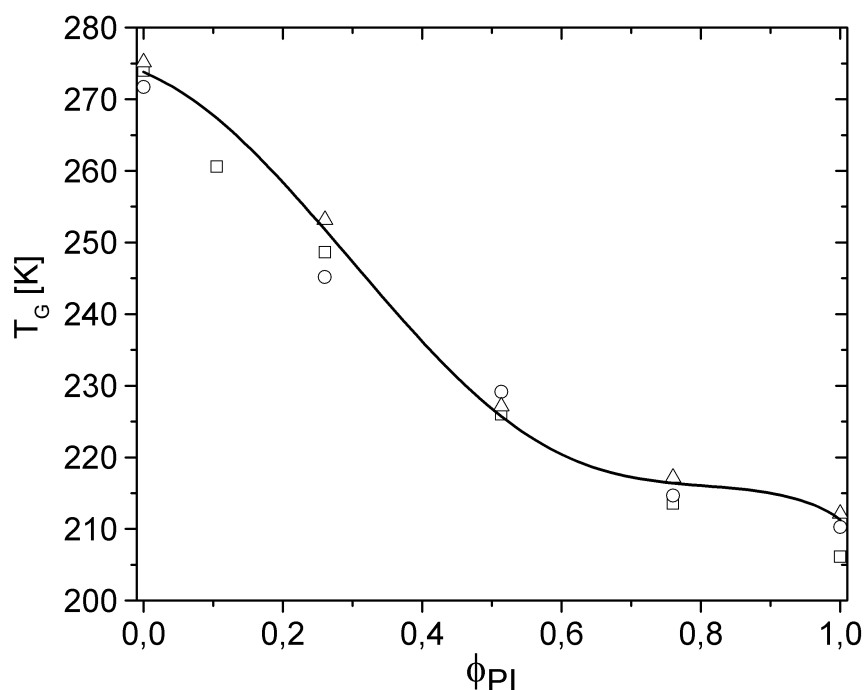


Abbildung 4.8: Vergleich experimenteller Daten (\square [95] $M_{PI} = 11,5 \text{ kg/mol}$ $M_{PB} = 60,2 \text{ kg/mol}$, \circ [94] $M_{PI} = 115,6 \text{ kg/mol}$ $M_{PB} = 88 \text{ kg/mol}$, \triangle [93] $M_{PI} = 103 \text{ kg/mol}$ $M_{PB} = 204 \text{ kg/mol}$) und berechneter Glasübergangstemperaturen (—) mit $\zeta_{PI,PB2} = 1,025$ bei dem homogenen Polymerblend PI-PB2.

In Abbildung 4.8 sind die berechneten Glasübergangstemperaturen vom Blend PI-PB2 im Vergleich mit experimentellen Daten [93–95] dargestellt. Der Vergleich der experimentellen Daten zeigt, dass alle Autorengruppen [93–95] ähnliche Messwerte für dieses System gemessen haben. Die Autoren [93–95] nutzten die DSC-Messung zum Bestimmen von T_G mit einer Heizrate von 10 K/min . Kleinere Unterschiede zeigen sich zwar beispielsweise bei der Glasübergangstemperatur der reinen Polymeren, aber

diese sind ohne Berücksichtigung z.B. der Messunsicherheiten, Vorbehandlungen der Polymere, genutzte Lösemittel, sodass die Ursachen für die Differenzen vielfältig sein können. Die berechneten Werte für T_G für PI-PB2 können den Verlauf der experimentellen Daten [93–95] gut durch die Anpassung des SL -Wechselwirkungsparameters wiedergeben. Vorteil dieser Anpassung ist, dass auch bei homogenen Blends der Wechselwirkungsparameter eines binären Systems bestimmt werden kann, ohne dass dafür explizit Phasengleichgewichtsdaten vorliegen müssen. Außerdem ist eine Bestimmung der Glasübergangstemperatur, mit beispielsweise einer DSC-Messung, zeitsparender und weniger aufwändig als eine Phasengleichgewichtsmessung, bei der oft schon die richtige Temperierung eine Herausforderung darstellt.

Zur Berechnung der Glasübergangstemperaturen beziehungsweise der Konzentrationsfluktuationen im Blend werden die Kirkwood-Buff Integrale gemäß den Gleichungen 3.9, 3.10, 3.11 berechnet. Diese sind für PI-PB2 in Abbildung 4.9 dargestellt.

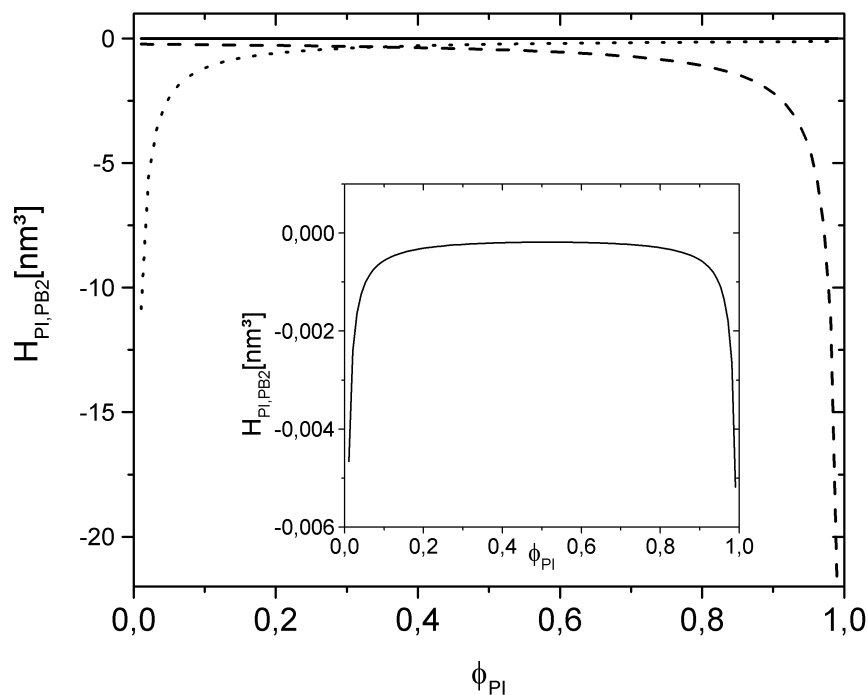


Abbildung 4.9: Jeweilig berechnete Kirkwood-Buff Integrale $H_{PI,PI}$ (---), $H_{PI,PB2}$ (— siehe Ausschnitt) und $H_{PB2,PB2}$ (···) bei T_G aus den Gleichungen 3.9, 3.10, 3.11 für das System PI-PB2.

Alle Integrale in Abbildung 4.9 sind negativ. Das Integral $H_{PI,PB2}$, welches die Kor-

relation der beiden Komponenten zueinander beschreibt, ist vom Betrag sehr klein, im Vergleich zu den anderen beiden Integralen $H_{PI,PI}$ und $H_{PB2,PB2}$. Die sich daraus ergebenden Konzentrationsfluktuationen (Gleichung 3.14) sind in der Abbildung 4.10 dargestellt.

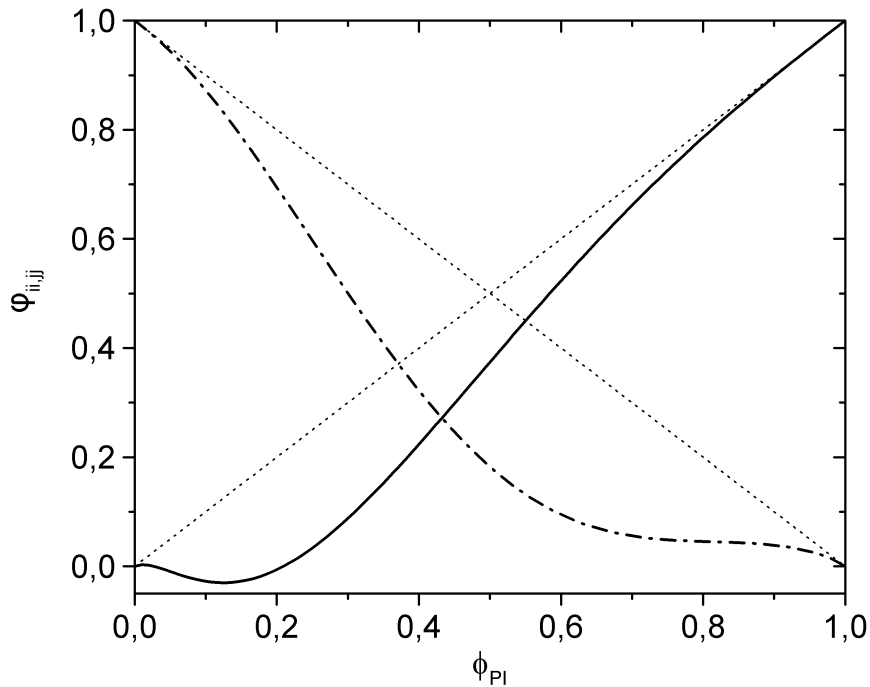


Abbildung 4.10: Berechnete lokale Konzentration ϕ_{PI} (—) und ϕ_{PB2} (---) als Abweichung zu den allgemeinen Volumenbrüchen (\cdots) über ϕ_{PI} aufgetragen bei T_G für das System PI-PB2.

Die Konzentrationsfluktuationen für PI-PB2 in Abbildung 4.10 sind jeweils als Funktion von ϕ_{PI} aufgetragen. Hierbei ist erkennbar, dass die lokalen Konzentrationen um ϕ_{PI} Werte außerhalb von 0 – 1 annehmen. Dies ist physikalisch für eine Konzentrationsmaß nicht möglich, sodass diese lokalen Konzentrationen bei der weiteren Betrachtung der Glasübergangstemperatur nicht berücksichtigt werden. Die Berechnung von T_G erfolgt somit nur als Funktion der lokalen Konzentration von ϕ_{PB} . Die Abbildung 4.8 stellt die daraus bestimmten Glasübergangstemperaturen des Blends PI-PB2 dar.

homogenes Blend PS - PPO

Die gleiche Vorgehensweise, wie bei PI-PB2 zur Berechnung der Glasübergangstemperatur bei einem homogenen Blend, soll nun an einem weiteren Beispiel zur Validierung der Theorie diskutiert werden. Es handelt sich dabei um das homogene Blend PS-PPO. Für dieses Blend sind experimentelle Daten in der Literatur von Prest et al. [106] und Zoller et al. [107] vorhanden. Diese Daten sind in der Abbildung 4.11 zusammen mit den berechneten Glasübergangstemperaturen dargestellt.

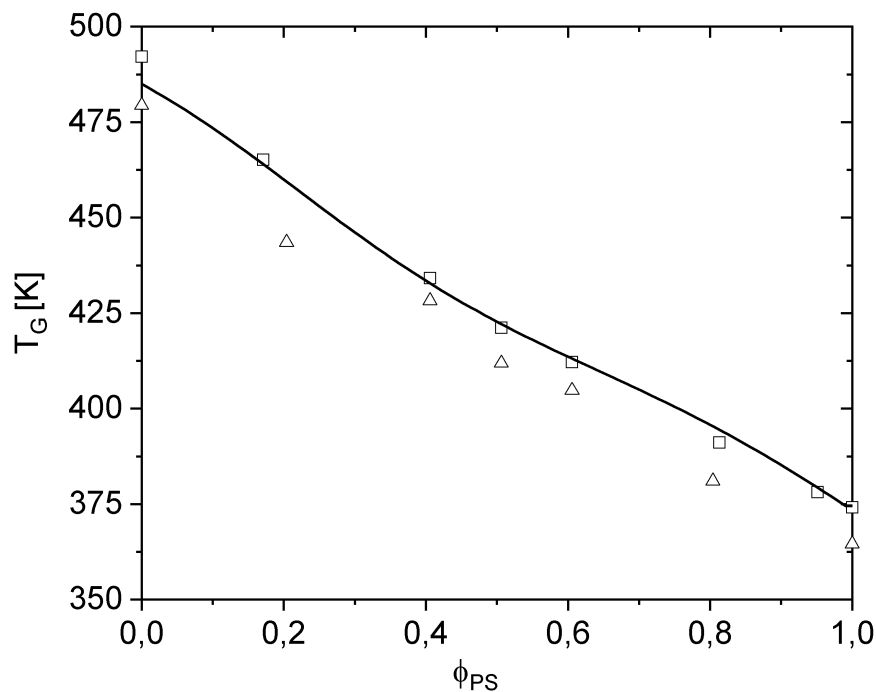


Abbildung 4.11: Vergleich experimenteller Daten (\square [106] $M_{PS} = 79,2 \text{ kg/mol}$, $M_{PPO} = 69 \text{ kg/mol}$, \triangle [107] $M_{PS} = 120 \text{ kg/mol}$, $M_{PPO} = 45 \text{ kg/mol}$) und berechneter Glasübergangstemperaturen (—) mit $\zeta_{PS,PPO} = 1,002$ bei dem homogenen Polymerblend PS-PPO.

In Abbildung 4.11 ist erkennbar, dass die experimentellen Daten der beiden Autoren einen ähnlichen Verlauf darstellen, sich aber von den Absolutwerten um bis ca. 10 K unterscheiden. Zoller et al. [107] gibt an, ein kristallines Polystyrol verwendet zu haben. Da Polymere nicht rein kristallin sein können, ist hiermit wahrscheinlich ein semi-kristallines Polymer gemeint und verwendet worden, das hätte wiederum einen

Einfluss auf die Glasübergangstemperatur. Warum auch das reine PPO eine deutlich höhere T_G als bei Prest et al. [106] aufweist ist unklar, sodass hier der stoffspezifische k -Werte (Tabelle 4.2) an die aus den experimentellen Daten ([106, 107]) gemittelte Glasübergangstemperatur, angepasst wurde. Die Beschreibung der Glasübergangstemperatur mit der GET und der $SL - EOS$ erfolgt in guter Übereinstimmung mit dem Verlauf der experimentellen Daten. Der SL -Wechselwirkungsparameter $\zeta_{PS,PPO} = 1,002$ wurde hierbei an die Glasübergangstemperaturen des Blends angepasst.

Die Kirkwood-Buff Integrale zu dem homogenen Blend PS - PPO sind in der Abbildung 4.12 gezeigt.

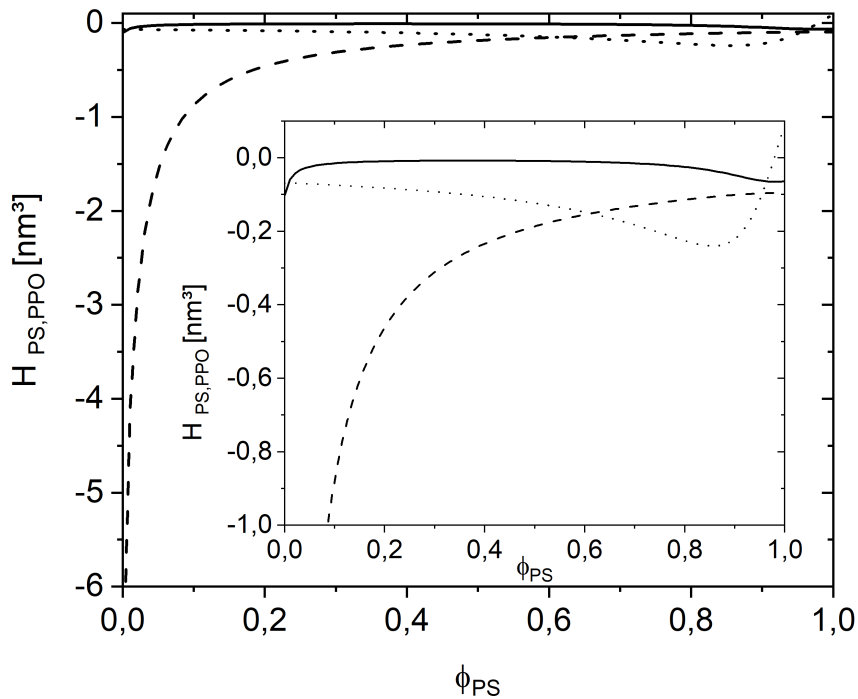


Abbildung 4.12: Jeweilig berechnete Kirkwood-Buff Integrale $H_{PS,PS}$ (- -), $H_{PS,PPO}$ (—) und $H_{PPO,PPO}$ (···) bei T_G aus den Gleichungen 3.9, 3.10, 3.11 für das System PS-PPO.

Die Raumintegrale der Paarkorrelationsfunktion für PS - PPO in Abbildung 4.12 zeigen einen ähnlichen Verlauf wie für das homogene Blend PI - PVE. Vom Betrag her die größten Werte hat das Integral $H_{PS,PS}$, welches über den gesamten Konzentrationsverlauf negativ ist. Im Ausschnitt der Abbildung 4.12 ist die Ordinatenachse anders skaliert, um den Verlauf von $H_{PS,PPO}$ und $H_{PPO,PPO}$ besser zu erkennen. Hierbei fällt

auf, dass das Integral $H_{PPO,PPO}$ zum einen vom Betrag deutliche geringere Werte als $H_{PS,PS}$ annimmt. Zum anderen besitzt dieses Integral zunächst ein Minimum bei hohen Polystyrolkonzentration, um dann, bei fast reinem Polystyrol, positiv zu werden. Die Korrelationen beider Polymere zueinander werden durch das Integral $H_{PS,PPO}$ beschrieben, dieses ist wiederum über den gesamten Konzentrationsverlauf negativ und vom Betrag am kleinsten. Die daraus resultierenden Konzentrationsfluktuationen sind in der Abbildung 4.13 dargestellt.

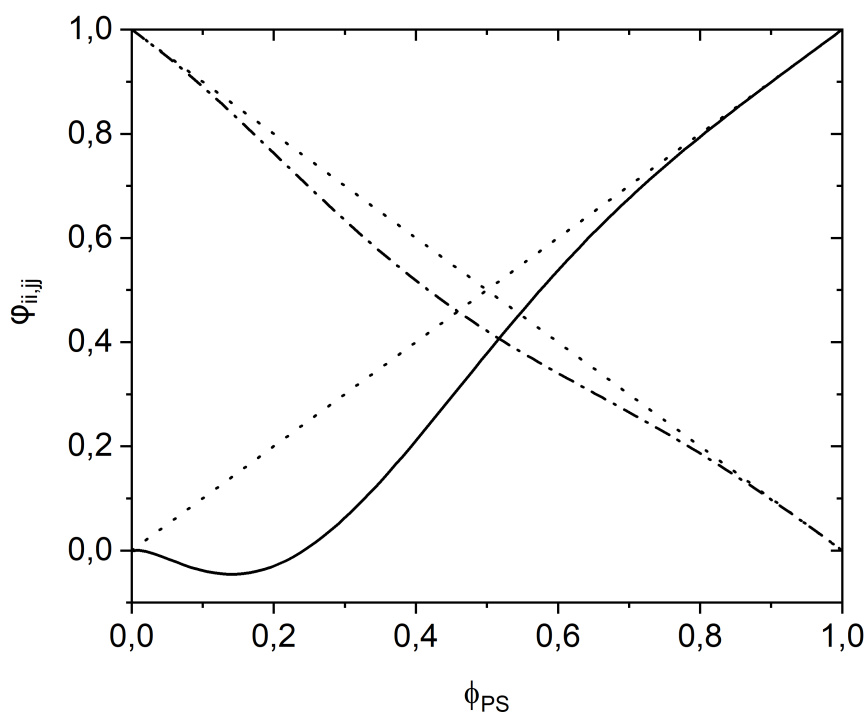


Abbildung 4.13: Berechnete lokale Konzentration ϕ_{PS} (—) und ϕ_{PPO} (---) als Abweichung zu den allgemeinen Volumenbrüchen (···) über ϕ_{PS} aufgetragen bei T_G für das System PS-PPO.

Die Konzentrationsfluktuationen vom homogenen Blend PS - PPO sind in der Abbildung 4.13 über die Polystyrolkonzentration aufgetragen. Hier wird ähnlich zu den Konzentrationsfluktuationen von PI - PB2 in Abbildung 4.10 deutlich, dass ein Verlauf der Konzentration Werte außerhalb von 0 - 1 annimmt. In diesem Falle sind es die lokalen Konzentrationen ϕ_{PS} , welche bei einer Polystyrolkonzentration von ca. 0,15 ein Minimum aufweisen und negativ sind. Somit ist dieser Konzentrationsverlauf physikalisch nicht sinnvoll und bei der Berechnung von T_G in Abbildung 4.11 ist nur der

Glasübergang als Funktion der lokalen Konzentration von PPO dargestellt. Die lokalen Konzentrationen von ϕ_{PPO} zeigen nur eine geringe Abweichung zu dem allgemeinen Volumenbruch ϕ_{PPO} und die daraus resultierende berechnete Glasübergangstemperatur weist ebenfalls nur eine geringe Abweichung zu einem linearen Verlauf zwischen den beiden Reinstoffglasübergangstemperaturen auf. Dennoch stellt auch hier die Berechnung der Glasübergangstemperatur eine geeignete Möglichkeit zur Anpassung des Wechselwirkungsparameters dar.

heterogenes Blend PS - PVME

Heterogene Polymerblends bilden Bereiche mit zweiphasigen und homogenen/ einphasigen Gebieten. Hierbei bietet es sich also an, den Wechselwirkungsparameter ζ_{ij} an gemessene experimentelle Phasengleichgewichte aus der Literatur anzupassen.

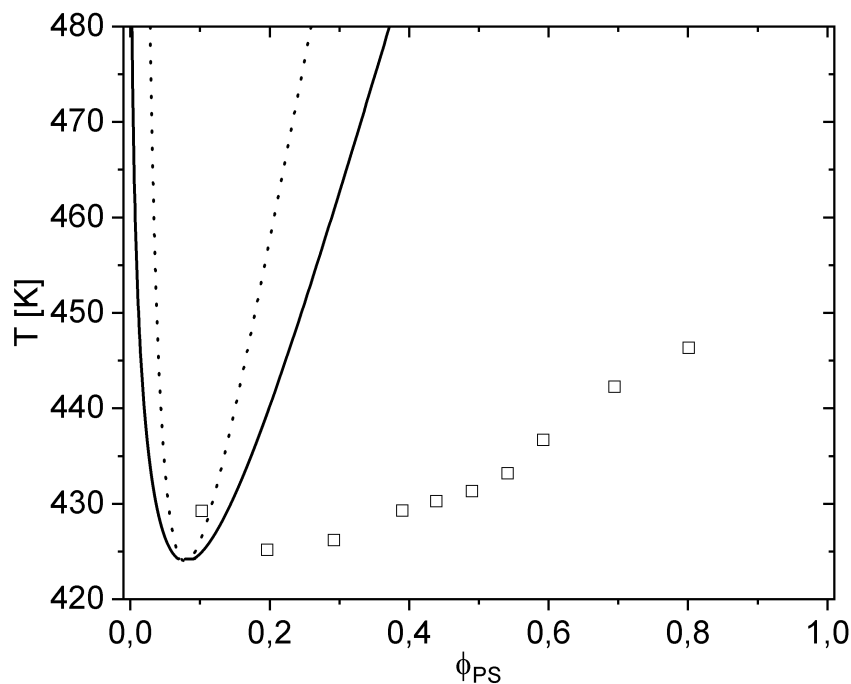


Abbildung 4.14: Berechnete Binodale (—) und Spinodale (···) von PS ($M = 230 \text{ kg/mol}$) und PVME ($M = 389 \text{ kg/mol}$) zur Anpassung des SL-Wechselwirkungsparameters $\zeta_{PS,PVME} = 0,99607$ und Vergleich mit experimentellen Spinodaldaten [115].

Im Folgenden soll die Beschreibung der Glasübergangstemperatur von dem heterogenen Blend PS-PVME erfolgen. Zur Anpassung des SL-Wechselwirkungsparameter sind experimentelle Spinodaldaten [115] vorhanden. In Abbildung 4.14 sind die berechnete Binodale und Spinodale im Vergleich zu den Messwerten dargestellt. Das Blend PS-PVME in Abbildung 4.14 zeigt ein LCST-Verhalten (gemäß der Abbildung 2.6), wobei die Lage des kritischen Punktes ungefähr bei 424 K liegt. Der kritische Punkt wurde hier aber nicht explizit berechnet. Die Beschreibung des Phasengleichgewichts von PS-PVME kann mithilfe des SL-Wechselwirkungsparameter zwar auf

der Ordinatenachse verschoben und somit an die kritische Temperatur angepasst werden, aber eine verbesserte Beschreibung hinsichtlich der Breite der Mischungslücke ist nicht möglich. Die Anpassung ist sehr sensitiv, sodass $\zeta_{PS,PVME}$ bis auf die fünfte Nachkommastelle genau gegeben wird. Sicherlich ist es möglich das Phasengleichgewicht passender zu den experimentellen Daten, durch beispielsweise einen konzentrationsabhängigen Wechselwirkungsparameter, zu berechnen. Da der Fokus der Arbeit aber nicht auf der möglichst genauen Beschreibung von Polymerphasengleichgewichten, sondern der Berechnung von T_G liegt, werden hier keine weiteren Anpassungen in der Zustandsgleichung vorgenommen. Der Wechselwirkungsparameter aus der Anpassung der Mischungslücke von PS-PVME in Abbildung 4.14 kann nun genutzt werden, um die Glasübergangstemperatur des Blends als reine Vorhersage zu berechnen.

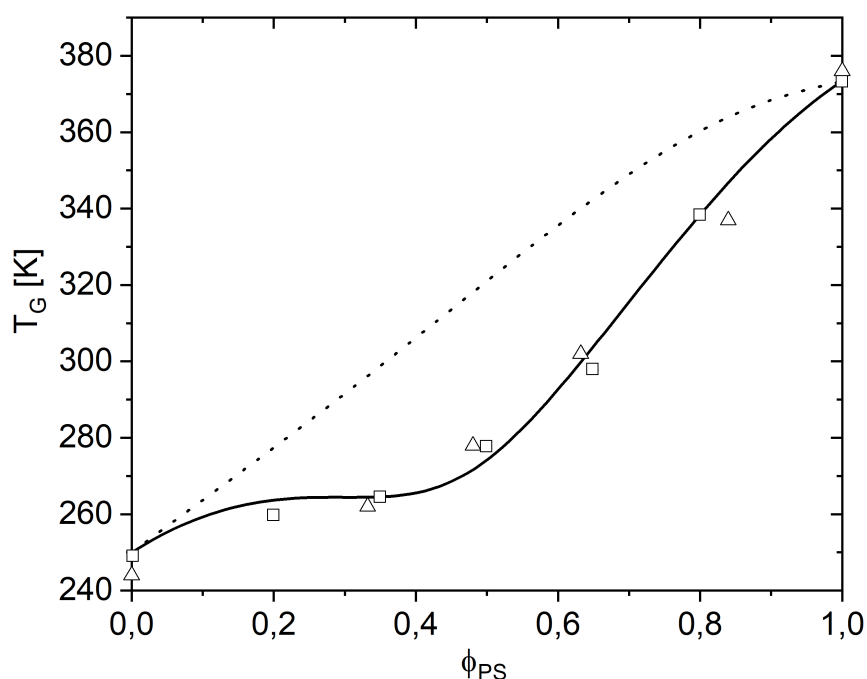


Abbildung 4.15: Vergleich experimenteller Daten (\square [96] $M_{PS} = 66 \text{ kg/mol}$, $M_{PVME} = 21,9 \text{ kg/mol}$, \triangle [97] $M_{PS} = 74 \text{ kg/mol}$, $M_{PVME} = 52,2 \text{ kg/mol}$) und berechneter Glasübergangstemperaturen ($T_{G,PVME} \cdots$, $T_{G,PS} \text{—}$) bei dem heterogenen Polymerblend PS-PVME.

Die Berechnung der Glasübergangstemperatur für PS-PVME ist in Abbildung 4.15 im Vergleich zu experimentellen Daten aus der Literatur von Leroy et al. [96] und Miwa et

al. [97] dargestellt. Beide Autorengruppen [96, 97] haben die Glasübergangstemperatur mittels einer DSC-Messung bei einer Heizrate von 10 K/min ermittelt und übereinstimmende Messwerte erhalten. Für die berechneten Glasübergangstemperaturen gibt es zwei mögliche Ergebnisse in Abbildung 4.15, wobei die Berechnung von $T_{G,PS}$, also als Funktion von ϕ_{PS} , in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten der Autoren [96, 97] ist. Die Berechnung von $T_{G,PVME}$, als Funktion von ϕ_{PVME} , scheint keine physikalische Bedeutung zu haben. Die Übereinstimmung der experimentellen Daten [96, 97] mit der berechneten Glasübergangstemperatur, ohne das eine Anpassung etc. vorgenommen wurde, zeigt, dass eine Vorhersage von Glasübergangstemperaturen in einem Blend mithilfe der *GET* und der *SL-EOS* sehr gut möglich ist. Bei der Betrachtung der Ordinatenachse des Phasengleichgewichts von PS-PVME in Abbildung 4.14 und der Glasübergangstemperaturen in Abbildung 4.15 wird deutlich, dass das System zwar eine Mischungslücke ausbildet, diese aber deutlich oberhalb der Glasübergangstemperaturen des Blends liegt. Bei der Berechnung von T_G im Blend in Abbildung 4.15 liegt in diesem Temperaturbereich ($250 \text{ K} - 380 \text{ K}$) keine Mischungslücke vor.

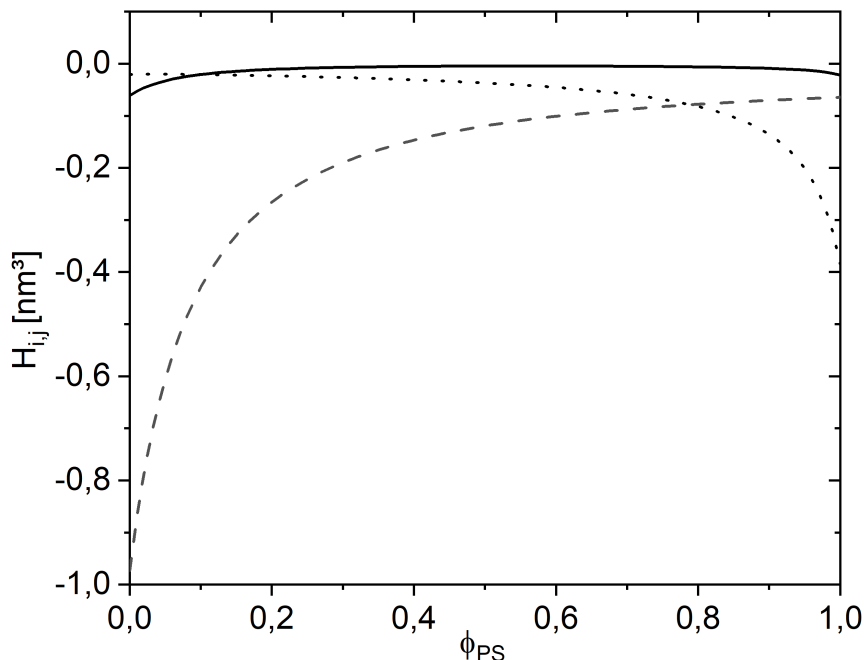


Abbildung 4.16: Berechnete Kirkwood-Buff Integrale $H_{PS,PS}$ (---), $H_{PS,PVME}$ (—) und $H_{PVME,PVME}$ (···) bei $T_{G,PS}$ für das System PS-PVME.

In Abbildung 4.16 sind die Ergebnisse zur Berechnung der Kirkwood-Buff Integrale für PS-PVME aufgetragen. Die Kirkwood-Buff Integrale in Abbildung 4.16 sind wiederum alle negativ, wie es vorher auch schon im homogenen Blend PI-PB2 in Abbildung 4.9 gezeigt wurde. Insgesamt sind die Integrale in Abbildung 4.16 vom Betrag her ähnlicher (im Bereich zwischen $0 - 1 \text{ nm}^3$), als es für PI-PB2 der Fall ist (im Bereich zwischen $0 - 23 \text{ nm}^3$). Die Konzentrationsfluktuationen für PS-PVME, welche aus den Kirkwood-Buff Integralen berechnet wurden sind in der Abbildung 4.17 dargestellt.

Die Konzentrationsfluktuationen von PS-PVME in Abbildung 4.17 verlaufen jeweils im Konzentrationsbereich zwischen $[0 - 1]$, sodass sich für das System zwei mögliche Glasübergangstemperaturen ergeben. Dies ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Im Vergleich zu den berechneten Glasübergangstemperaturen in Abbildung 4.15 wird deutlich, dass sich der Verlauf der Konzentrationsfluktuationen in den berechneten Glasübergangstemperaturen widerspiegelt.

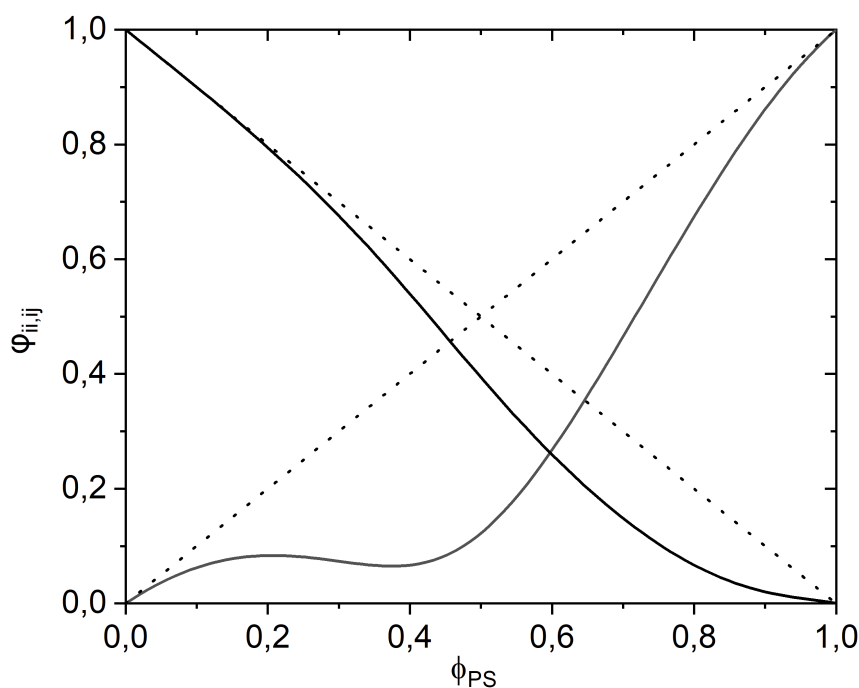


Abbildung 4.17: Berechnete lokale Konzentration φ_{ij} (—) als Abweichung zu den allgemeinen Volumenbrüchen (\dots) über ϕ_{PS} aufgetragen bei der jeweiligen T_G für das System PS-PVME.

heterogenes Blend SAN - PMMA

Als weiteres heterogenes Blend wird SAN-PMMA betrachtet. Die Ergebnisse zur Berechnung der *SL-EOS*-stoffspezifischen Parameter von PAN (Tabelle 4.3) und die Berechnung des Glasübergangs des Copolymers SAN (Abbildung 4.7) fließen hierbei ein. Da es sich bei SAN-PMMA um ein heterogenes Blend handelt, wird der *SL*-Wechselwirkungsparameter an experimentelle Phasengleichgewichtsdaten angepasst. In der Literatur [102, 116–118] lassen sich mehrere vermessene Phasengleichgewichte für SAN-PMMA finden. Die PAN-Konzentration im Copolymer SAN betragen hierbei 28 – 30 mol%. Die Abweichungen der einzelnen Daten ergeben sich aus den unterschiedlichen molaren Massen der gemessenen Blends. Eine Übersicht zu den Literaturdaten [102, 116–118] und den molaren Massen der einzelnen Beispiele ist in Tabelle 4.4 gegeben. In Abbildung 4.18 sind die gemessenen Binodalen unterschiedlicher Autoren [102, 116–118] dargestellt.

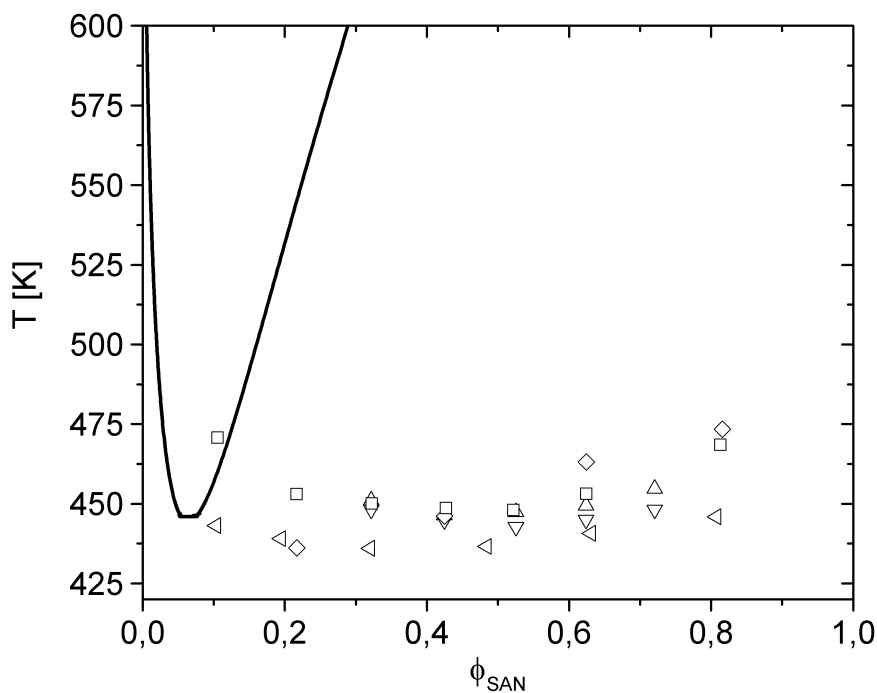


Abbildung 4.18: Berechnetes Phasengleichgewicht (—) von SAN-PMMA zur Anpassung von $\zeta_{SAN,PMMA} = 0,9947$ und Vergleich mit experimentellen Daten (□[102], ◁[116], △[117], ▽[117], ◇[118]).

Tabelle 4.4: Gemessene Binodalen des Blends SAN-PMMA aus der Literatur, welche in Abbildung 4.18 dargestellt sind.

Referenz	Symbol in Abb. 4.18	M_{SAN} [kg/mol]	M_{PMMA} [kg/mol]	mol% AN
Suess [102]	□	178	43	28,2
Song [116]	◁	130	198	30
Jiang [117]	△	108	48	29,9
Jiang [117]	▽	108	85	29,9
Du [118]	◇	64	38	28

Das System SAN-PMMA zeigt in Abbildung 4.18 ein LCST-Verhalten, wobei die Lage des kritischen Punktes abhängig von der Referenz [102, 116–118] ungefähr zwischen 437 K und 450 K liegt. Die Bestimmung des SL -Wechselwirkungsparameters erfolgt anhand der experimentellen Daten [102, 116–118], wobei auch hier nur eine Verschiebung entlang der Ordinatenachse möglich ist. Die Berechnung einer breiteren Mischungslücke, entsprechend den experimentellen Daten, ist mit der hier genutzten SL -EOS nicht möglich. Der Wechselwirkungsparameter $\zeta_{SAN,PMMA} = 0,9947$ wird nun zur Berechnung der Glasübergangstemperatur des Blends in Abbildung 4.19 genutzt.

Die Streuung der experimentell bestimmten Glasübergangstemperaturen [102–104] für SAN-PMMA in Abbildung 4.19 ist sehr groß. Es wurden nur Messwerte ausgewählt, für die die AN-Zusammensetzung im Copolymer SAN rund 30% beträgt. Die dennoch auftretenden Differenzen können unterschiedliche Ursachen haben. Zum einen kann es daran liegen, dass die Autoren verschiedene Messmethoden genutzt haben. Suess et al. [102] und Kumaraswamy et al. [103] haben DSC-Messungen bei einer Heizraten von 10 K/min durchgeführt. Bei Wen et al. [104] wurden Flüssigdichten gemessen und daraus die Glasübergangstemperaturen bestimmt. Zum anderen kann die Herstellung der einzelnen Polymere bzw. des Copolymers sehr unterschiedlich erfolgt sein. Somit ergeben sich beispielsweise bei der Glasübergangstemperatur von reinem PMMA schon deutlichen Abweichungen von ca. 40 K, welches sich auch in einem unterschiedlichen stoffspezifischen k Parameter (Gleichung 3.4) in Tabelle 4.2 widerspiegelt. So haben Suess et al. [102] nicht nur für PMMA deutlich höhere Glasübergangstemperaturen gemessen, sondern haben auch bei SAN einen höheren Wert für T_G ermittelt als es bei Wen et al. [104] und Kumaraswamy et al. [103] der Fall ist. Diese Abweichungen liegen nicht im Bereich von Messunsicherheiten, sondern müssen andere Ursachen haben.

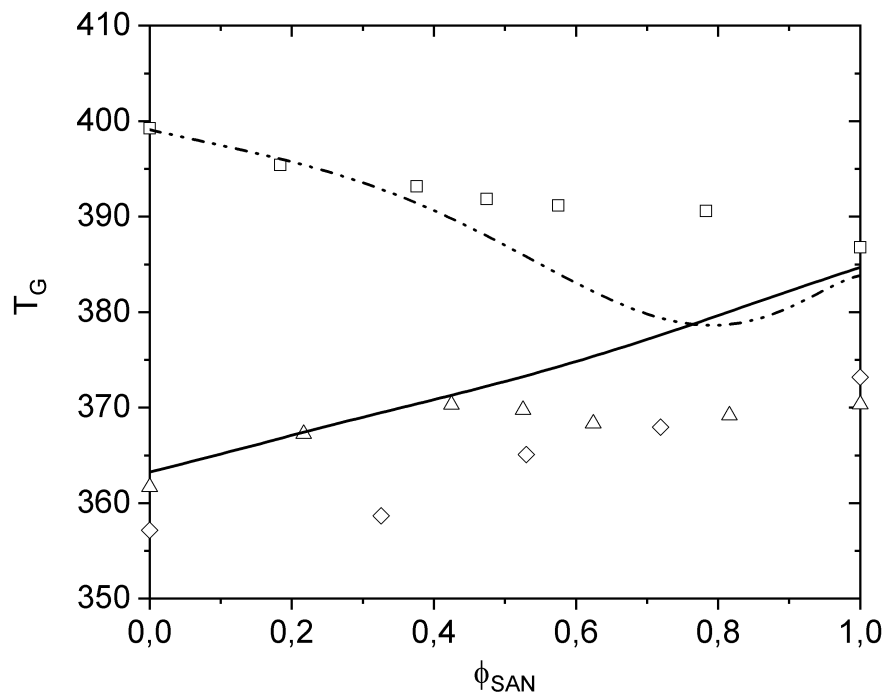


Abbildung 4.19: Vergleich experimenteller Daten (\square [102], \diamond [103], \triangle [104]) und berechneter Glasübergangstemperaturen ($-\cdots-$ SAN-PMMA2, $-$ SAN-PMMA3) mit $\zeta_{SAN,PMMA} = 0,9947$ bei dem heterogenen Polymerblend SAN-PMMA.

Generell verdeutlichen die experimentellen Daten in Abbildung 4.18, dass weitere Daten zur verbesserten Beschreibung des Blends SAN-PMMA benötigt werden um auch Einflüsse wie z.B. Herstellung des Polymers, Messmethoden genauer unterscheiden zu können.

Eine generelle Vorhersage der Glasübergangstemperatur mit der *GET* und der *SL-EOS* ist möglich insofern die Phasengleichgewichtsdaten zur Anpassung des *SL* - Wechselwirkungsparameters vorhanden sind.

4.2 Berechnung der Glasübergangstemperatur mit der *PC-SAFT-EOS*

Zur Berechnung der Glasübergangstemperatur mit der *PC-SAFT-EOS* werden die folgenden stoffspezifischen Parameter genutzt: die Segmentzahl m , der Segmentdurchmesser σ und der Energieparameter ε .

Tabelle 4.5: Mit der *PC – SAFT – EOS* berechnete Polymere und deren stoffspezifischen Parameter aus der Literatur.

Polymer	m/M_w [(mol/g)]	σ [Å]	ε/k [K]	Ref.
PS	0,033238	3,5022	320,1372	[119]
PVME	0,024245	3,9145	372,4584	[119]
P(L)LA	0,0455	2,92	230	[120]
P(D)LA	0,037	3,120	240	[120]

P(D)LA und P(L)LA sind Stereoisomere von PLA (Polylactide), einem Polymer aus Milchsäure [121]. Für Polystyrol sind neben den hier tabellierten Parametern von Arce et al. [119] weitere *PC-SAFT* Parametersätze in der Literatur vorhanden [122, 123]. Die Parameter für Polystyrol von Gross und Sadowski [123] wurden an reine Polymere und Polymermischungen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln angepasst. In dieser Arbeit werden aber nur reine Polymere betrachtet, sodass die Parameteranpassung mit Polymeren in Lösungsmitteln hierfür ungeeignet erscheint. Die Parameter von Enders et al. [122] wurden zur Beschreibung von Gleichgewichten für Hochdruckanwendungen angepasst und werden aus diesem Grund hier nicht berücksichtigt. Die *PC-SAFT*-Parameter von Arce et al. [119] für Polystyrol sind in Abbildung 4.20 zur Berechnung von Flüssigdichten bei unterschiedlichen Drücken (0,1 – 100 MPa) im Vergleich mit experimentellen Daten [124] aufgetragen.

In Abbildung 4.20 ist erkennbar, dass mit den *PC-SAFT*-Parametern von Arce et al. [119] eine gute Beschreibung der experimentellen Flüssigdichten [124] möglich ist, sodass diese für die weitere Berechnung mit Polystyrol genutzt werden können.

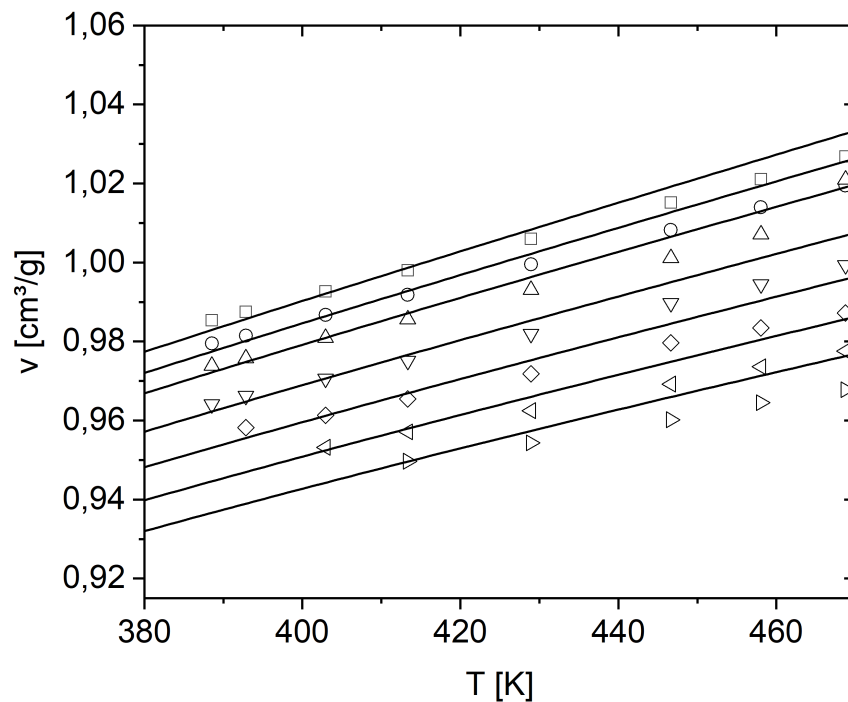


Abbildung 4.20: Berechnete (Linien) und gemessene Flüssigdichten (Symbole [124]: □ 0,1 MPa, ○ 10 MPa, △ 20 MPa, ▽ 40 MPa, ◇ 60 MPa, ◁ 80 MPa, ▷ 100 MPa) von Polystyrol zur Validierung der gewählten *PC-SAFT*-Parameter (— [119]).

Für die Berechnung von T_G in Polymeren und Polymerblends mit der *PC-SAFT* Zustandsgleichung [21] und der *GET* [13] wird wiederum die Gesamtentropie des Systems benötigt. Dies stellt sich als etwas problematisch mit der *PC-SAFT-EOS* dar. Zum einen wird bei der *PC-SAFT-EOS* die residuelle Entropie berechnet und nicht die gesamte Entropie. Zum anderen ist die *PC-SAFT* Zustandsgleichung auf das ideale Gas zurückzuführen. Deshalb liefert bei der Berechnung der Gesamtentropie die Verbindung der residuellen Entropie mit der Entropie des idealen Gases sicherlich keine gute Beschreibung für die Entropie eines amorphen Stoffes.

4.2.1 Berechnung der Gesamtentropie

Die Gesamtentropie setzt sich aus der residuellen Entropie und der idealen Entropie zusammen:

$$s = s^{ideal} + s^{res} \quad (4.6)$$

Die mittels *PC – SAFT* berechnete residuelle Entropie kann aus der freien Energie f^{res} (Gleichung 3.28) wie folgt berechnet werden [21]:

$$s^{res} = -T \left(\left(\frac{\partial f^{res}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} + \frac{f^{res}}{T} \right) \quad (4.7)$$

Die Bestimmung des Idealanteils der Entropie in Gleichung 4.6 soll in dieser Arbeit mithilfe von experimentell bestimmten Wärmekapazitätsdaten erfolgen. Wärmekapazitäten können gut mittels DSC gemessen werden und die isobare Wärmekapazität c_p steht im direkten Zusammenhang mit der Entropie:

$$c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{P, n} \quad (4.8)$$

Analog zur Berechnung der Entropie in Gleichung 4.6 besteht die isobare Wärmekapazität aus einem idealen und einem residuellen Anteil:

$$c_p = c_p^{ideal} + c_p^{res} \quad (4.9)$$

Zur Bestimmung des Idealanteils der isobaren Wärmekapazität können experimentelle Daten oberhalb der Glasübergangstemperatur genutzt werden:

$$c_p^{ideal} = c_p^{exp, T > T_G} - c_p^{res} \quad (4.10)$$

Eine direkte Berechnung von c_p^{res} aus der Entropie ist mit der *PC-SAFT-EOS* nur schwer möglich, da hierbei der Druck konstant gehalten werden müsste. Im Gegensatz dazu ist es wesentlich einfacher das Volumen bzw. die Dichte konstant zu halten und somit c_v^{res} zu bestimmen. Die residuelle Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p^{res} kann aus der residuellen Wärmekapazität bei konstantem Volumen c_v^{res} über folgenden Ausdruck in Gleichung 4.11 bestimmt werden [125]:

$$c_p^{res} = c_v^{res} - R + R \frac{\left(Z + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} \right)^2}{Z + \rho \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho} \right)_{T, x_i}} \quad (4.11)$$

Die residuelle Wärmekapazität bei konstantem Volumen und Stoffmenge kann aus der residuellen Entropie (Gleichung 4.7) wie folgt berechnet werden:

$$c_v^{res} = T \left(\frac{\partial s^{res}}{\partial T} \right)_{v,n} \quad (4.12)$$

Somit sind alle Gleichungen zur Beschreibung der idealen isobaren Wärmekapazität in Gleichung 4.10 gegeben. Für die Berechnung der Entropie aus der Wärmekapazität wird die Integrationskonstante bzw. die absolute Entropie am Glasübergang benötigt. Diese kann wiederum aus den experimentellen Daten der isobaren Wärmekapazität unterhalb von T_G mit einer numerischen Näherung der Messdaten beschrieben werden und wird spezifisch für jedes Polymer angegeben. Die Integrationskonstante wird hierbei zu Null gesetzt, da die Entropie am Nullpunkt gegen Null geht. Somit kann ein expliziter Wert am Glasübergang für die Gesamtentropie eines Polymers bestimmt werden.

Die Berechnung der idealen Entropie aus c_p^{ideal} kann nun durch das Einsetzen der Gleichung 4.10 in die Gleichung 4.8 erfolgen, beziehungsweise muss hierfür noch die Stammfunktion gebildet werden. Zusätzlich müssen für die gesamte Entropie noch die Entropie unterhalb des Glasübergangs $c_p^{exp,T < T_G}$ und die residuelle Entropie aus Gleichung 4.11 addiert werden:

$$s^{gesamt} [J/kgK] = \int_{T=0}^{T_G} (c_p^{exp,T < T_G} / T) dT + \int_{T_G}^T (c_p^{ideal} / T) dT + s^{res}(PC - SAFT) \quad (4.13)$$

Die Problematik im Zusammenhang mit der Bestimmung des Idealanteils der Entropie und der *PC-SAFT-EOS* wurde bereits in der Literatur von Stavrou et al. [126] festgestellt. Anders als bei Stavrou et al. [126], welche die ideale Entropie an viele niedermolekulare Stoffe, in polar und unpolare unterteilt, bei einer konstanten Temperatur von $T = 300 K$ angepasst und daraus universelle Parameter bestimmt haben, soll hier der Idealanteil der Entropie aus den jeweiligen Wärmekapazitätsdaten der Polymere bestimmt werden. Vorteil hierbei ist zum einen der direkte Bezug zu den jeweiligen Polymerdaten, somit wird nicht über viele Stoffe gemittelt [126]. In dem Fall können Abweichungen in beide Richtungen sehr groß sein, im Mittel aber dennoch gute Ergebnisse dargestellt werden. Durch die jeweilige Anpassung ist eine genaue Beschreibung

jedes Polymers möglich, auch wenn dafür mehr Daten ausgewertet werden müssen. Zum anderen muss auch berücksichtigt werden, dass niedermolekulare Stoffe sicherlich besser mit der Näherung des idealen Gases beschrieben werden können und sich ähnlicher verhalten, als wenn diese mit einem Polymer verglichen werden.

4.2.2 Entropiedichte im Homopolymer

Die Bestimmung der Entropiedichte im Homopolymer erfolgt nun mittels Iteration der Dichte aus der *PC-SAFT-EOS* und der Berechnung der Entropie aus Gleichung 4.13. Für Letztere werden wiederum experimentelle Wärmekapazitätsdaten benötigt. In der Abbildung 4.21 sind die experimentellen Daten von Marti et al. [127] zusammen mit der residuellen Wärmekapazität, welche mit der *PC-SAFT-EOS* (Gleichung 4.11) berechnet wurde und die resultierende ideale Wärmekapazität dargestellt.

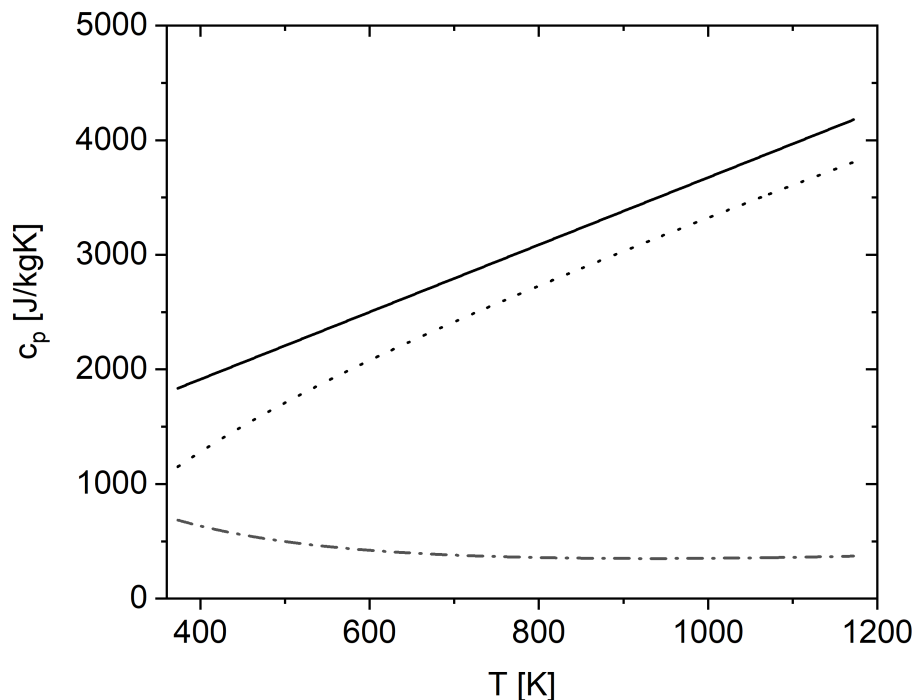


Abbildung 4.21: Darstellung der isobaren Wärmekapazität von Polystyrol aus experimentellen Daten [127] (—), die mit der *PC-SAFT-EOS* berechnete residuelle Wärmekapazität (- · -) und der daraus resultierende Idealanteil der Wärmekapazität (···).

Die experimentelle Wärmekapazität von Polystyrol in der Abbildung 4.21 wird oberhalb des Glasübergangs über die folgende Gleichung beschrieben [127]:

$$c_{p,PS}^{exp,T>T_G} = (740,25 + 2,934T) \text{ J/kgK} \quad (4.14)$$

Die in der Abbildung 4.21 gezeigte ideale Wärmekapazität c_p^{ideal} wurde mit der Gleichung 4.10 berechnet und kann als Polynom zweiten Grades wie folgt genähert werden:

$$c_{p,PS}^{ideal,T>T_G} = (-350194/T + 1146,02 + 2,52654T) \text{ J/kgK} \quad (4.15)$$

Für die Berechnung der gesamten Entropie in Gleichung 4.13 wird zudem die experimentelle Wärmekapazität unterhalb des Glasübergangs benötigt. Marti et al. [127] geben hier die folgende Gleichung 4.16 an, welche an experimentelle Daten angepasst wurde:

$$c_{p,PS}^{exp,T<T_G} = (-95,668 + 4,393T) \text{ J/kgK} \quad (4.16)$$

Die Gleichungen 4.15 und 4.16 für die Wärmekapazität können nun in die Gleichung 4.13 zusammen mit der residuellen Entropie 4.7 eingesetzt werden um die Gesamtentropie von Polystyrol zu beschreiben.

In Abbildung 4.22 sind die residuelle, die ideale und die gesamte Entropie für Polystyrol dargestellt. Zusätzlich kann die Dichte von Polystyrol mit der *PC-SAFT-EOS* berechnet und somit das Produkt aus Gesamtentropie und Dichte, die Entropiedichte, bestimmt werden.

Die Entropie von PS in Abbildung 4.22 verläuft mit der Temperatur monoton steigend. Interessanterweise ist die residuelle Entropie, welche mit der *PC-SAFT-EOS* berechnet wurde, negativ und somit die resultierende Entropie größer als die ideale Entropie. Eine physikalische Erklärung dafür gibt es nicht, es stellt aber auch keinen Widerspruch dar. Im Bereich von sehr hohen Temperaturen läuft die residuelle Entropie gegen Null. Aus der Zustandsgleichung heraus liegt hierbei der Grenzwert bei hohen Temperaturen beim idealen Gas, sodass hier der Einfluss der residuellen Größen verschwinden muss. Die Entropiedichte besitzt ein Maximum bei ca. $T = 1050 \text{ K}$, sodass die Berechnung der Glasübergangstemperatur auch im Zusammenhang mit der *PC-SAFT-EOS* und der *GET* möglich ist.

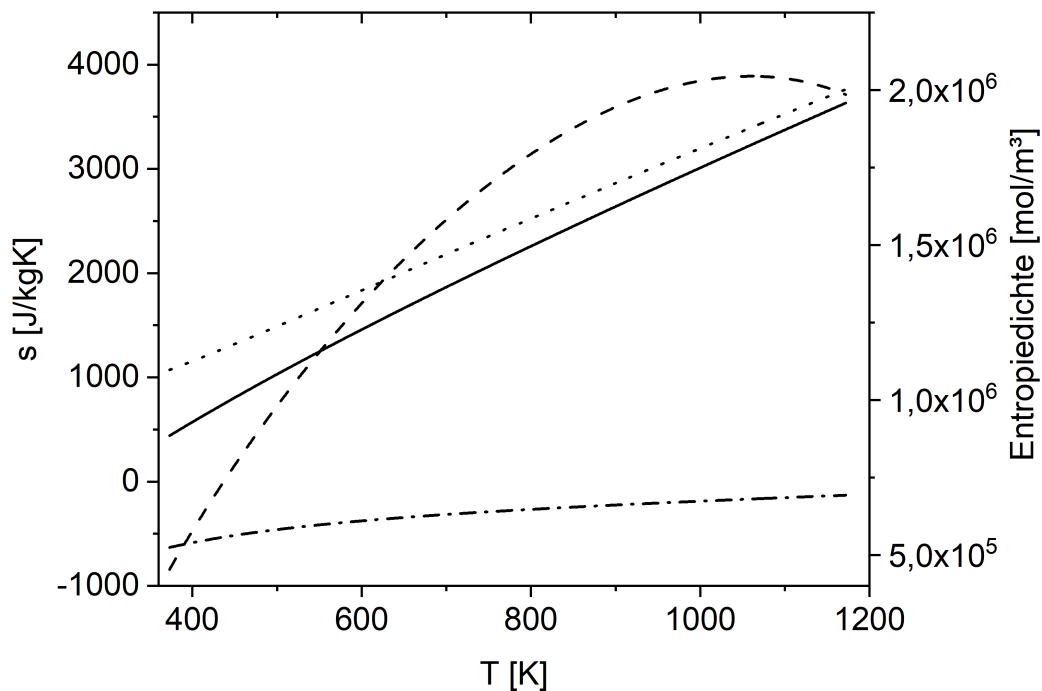


Abbildung 4.22: Darstellung der Entropie von PS: gesamte Entropie (—), die mit der *PC-SAFT-EOS* berechnete residuelle Entropie (- · -), der Idealanteil der Entropie (· · ·) integriert aus experimentellen Wärmekapazitätsdaten [127] und die berechnete Entropiedichte (—), welche auf der rechten Ordinate abzulesen ist.

Die Berechnung des Idealanteils der Entropie von PVME erfolgt nach der gleichen Vorgehensweise wie es vorher am Beispiel von Polystyrol gezeigt wurde. Aus gemessenen Wärmekapazitäten [128] kann erst die ideale Wärmekapazität und dann die gesamte Entropie und die Entropiedichte berechnet werden.

Experimentelle Wärmekapazitäten von PVME oberhalb der Glasübergangstemperatur werden bei Pyda et al [128] mit der folgenden Gleichung beschrieben:

$$c_{p,PVME}^{exp,T>T_G} = (1263,1 + 2,3416T) \text{ J/kgK} \quad (4.17)$$

Die Berechnung der idealen Wärmekapazität erfolgt als Differenz aus der experimentellen (Gleichung 4.17) und der residuellen Wärmekapazität (Gleichung 4.11) und

kann mit folgender Gleichung genähert werden:

$$c_{p,PVME}^{ideal,T>T_G} = (-1443,175 + 11,575T - 0,012T^2 + 5 * 10^{-6}T^3) J/kgK \quad (4.18)$$

Pyda et al. [128] geben experimentelle Daten für die Wärmekapazität unterhalb der Glasübergangstemperatur an. Die folgende Gleichung ist eine numerische Näherung der Messwerte von Pyda et al. [128] :

$$c_{p,PVME}^{exp,T<T_G} = (-64,314 + 9,76T - 0,034T^2 + 7,23 * 10^{-5}T^3) J/kgK \quad (4.19)$$

In der Abbildung 4.23 sind die Wärmekapazitäten von PVME über der Temperatur aufgetragen.

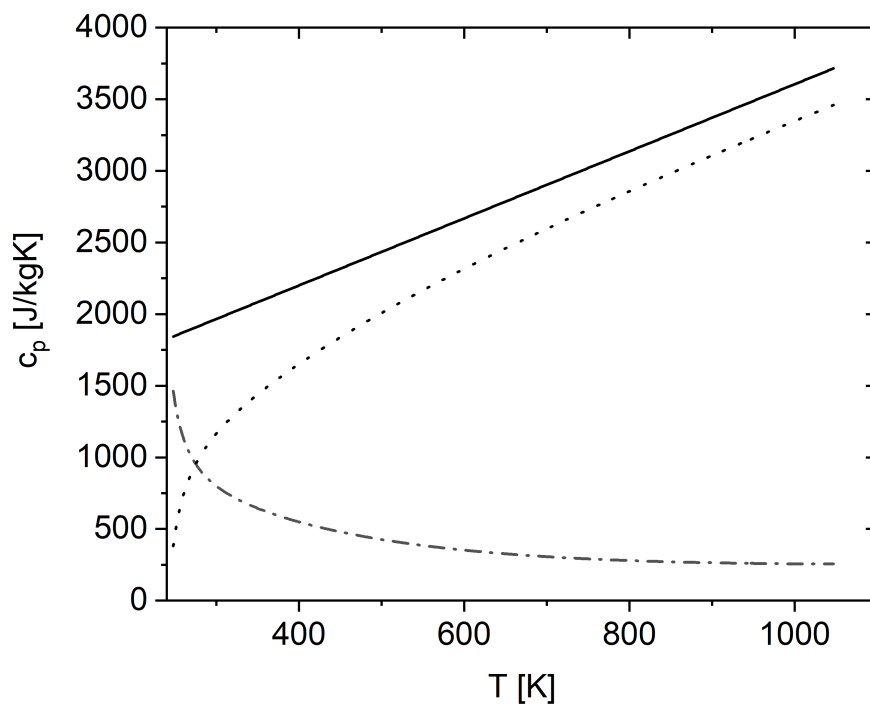


Abbildung 4.23: Darstellung der isobaren Wärmekapazität von PVME aus experimentellen Daten [128] (—), die mit der *PC-SAFT-EOS* berechnete residuelle Wärmekapazität (---) und der daraus resultierende Idealanteil der Wärmekapazität (···).

Die gesamte isobare Wärmekapazität von PVME in der Abbildung 4.23 ist als experimentelle Wärmekapazität von Pyda et al. [128] dargestellt. Die ideale Wärmekapazität kann resultierend aus den Messwerten [128] und aus der residuellen Wärmekapazität, aus der *PC-SAFT-EOS*, bestimmt werden. Bei Temperaturen kurz oberhalb der Glasübergangstemperatur $T_{G,PVME} = 249,5 \text{ K}$ ist die residuelle Wärmekapazität verhältnismäßig hoch, sodass diese deutlich größer als die ideale Wärmekapazität ist. Über den weiteren Temperaturverlauf sinkt die residuelle Wärmekapazität jedoch stark, dadurch ist bei hohen Temperaturen die ideale Wärmekapazität deutlich größer als die residuelle Wärmekapazität.

Die Berechnung der Gesamtentropie erfolgt auch für PVME mit der Gleichung 4.13 und lässt sich mit Hilfe der Gleichungen 4.7, 4.18 und 4.19 bestimmen. Die Entropieanteile und die Entropiedichte ist in der Abbildung 4.24 dargestellt:

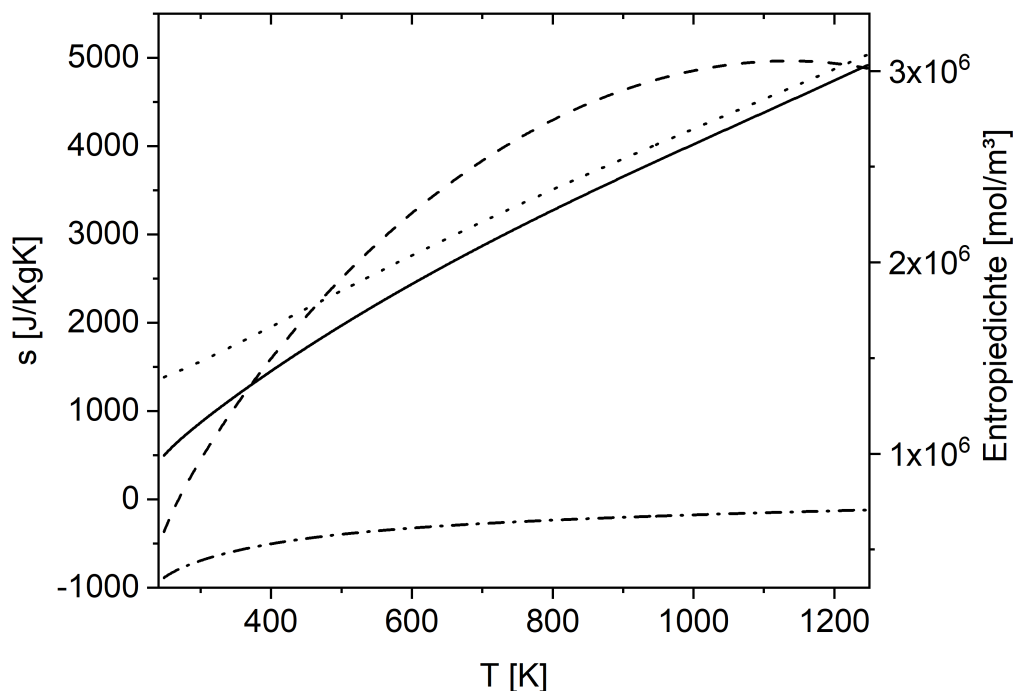


Abbildung 4.24: Darstellung der Entropie von PVME: gesamte Entropie (—), die mit der *PC-SAFT-EOS* berechnete residuelle Entropie (---), der Idealanteil der Entropie (···) integriert aus experimentellen Wärmekapazitätsdaten [128] und die berechnete Entropiedichte (— —), welche auf der rechten Ordinate abzulesen ist.

In Abbildung 4.24 ist die gesamte, die residuelle und die ideale Entropie und die Entropiedichte von PVME gezeigt. Die residuelle Entropie wird zwar mit zunehmender Temperatur größer, ist aber vom Betrag her wiederum negativ. Somit ist die aus der idealen und residuellen Entropie resultierende Gesamtentropie geringer, als die ideale Entropie. Bei der Darstellung der Wärmekapazitäten von PVME in der Abbildung 4.23 konnte bei Temperaturen kurz oberhalb der Glasübergangstemperatur eine sehr hohe residuelle Wärmekapazität beobachtet werden. Für die residuelle Entropie in der Abbildung 4.24 ist hingegen keine Besonderheit zu erkennen. Die Berechnung der Entropiedichte erfolgt als Produkt von Entropie und Dichte und zeigt auch hier ein Maximum, welches bei ca. $T = 1100 \text{ K}$ liegt, also geringfügig größer als das Maximum der Entropiedichte von PS ist.

4.2.3 Entropiedichte im Copolymer

Die Gesamtentropie für das Copolymer P(DL)LA, welches aus den Monomeren DLA und LLA copolymerisiert wird, soll im Folgenden berechnet werden. Das von Pyda et al. [121] vermessene P(DL)LA besteht zu 16,4% aus dem Monomer DLA. Für die Berechnung der idealen Wärmekapazität wird zunächst die experimentelle Wärmekapazität von Pyda et al. [121] mit der folgenden Gleichung angenähert:

$$c_{p,P(DL)LA}^{exp,T>T_G} = (1667,63 + 1,0546T) \text{ J/kgK} \quad (4.20)$$

Mit Gleichung 4.20 und der residuellen Wärmekapazität, welche mit der *PC-SAFT-EOS* berechnet wird, kann nun der ideale Anteil der Wärmekapazität über das folgende Polynom beschrieben werden:

$$c_{p,P(DL)LA}^{ideal,T>T_G} = (-161,39 + 6,328T - 0,0065T^2 + 2,57 * 10^{-6}T^3) \text{ J/kgK} \quad (4.21)$$

Pyda et al. [121] veröffentlichten auch experimentelle Wärmekapazitätsdaten unterhalb der Glasübergangstemperatur, welche mittels der nachfolgenden Gleichung numerisch angenähert werden können:

$$c_{p,P(DL)LA}^{exp,T<T_G} = (314,377 + 3,247T) \text{ J/kgK} \quad (4.22)$$

Die isobare Wärmekapazität von P(DL)LA oberhalb der Glasübergangstemperatur ist in der Abbildung 4.25 gezeigt. Außerdem ist die mit der *PC-SAFT-EOS* nach der Gleichung 4.11 berechnete residuelle Wärmekapazität und die aus Gleichung 4.9 resultierende ideale Wärmekapazität dargestellt. Die experimentelle und ideale Wärmekapazität steigen mit der Temperatur, hingegen die residuelle berechnete Wärmekapazität sinkt leicht bei steigenden Temperaturen.

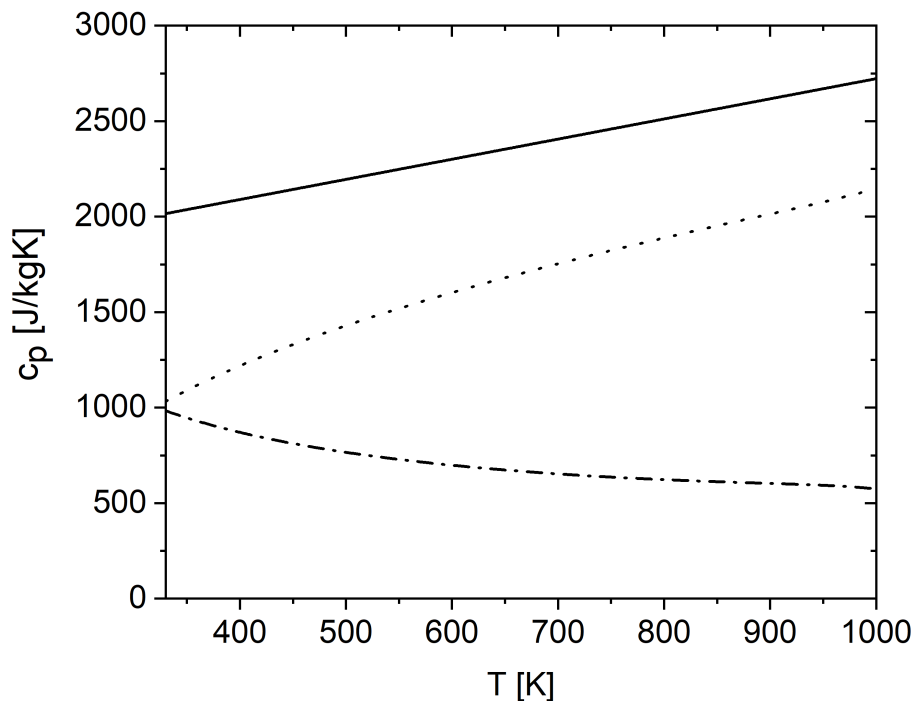


Abbildung 4.25: Darstellung der isobaren Wärmekapazität von P(DL)LA aus experimentellen Daten [121] (—), die mit der *PC-SAFT-EOS* berechnete residuelle Wärmekapazität (-·-) und der daraus resultierende Idealanteil der Wärmekapazität (···).

Die ideale Wärmekapazität kann mit der Gleichung 4.20 beschrieben werden. Mithilfe der Wärmekapazitäten in den Gleichungen 4.20, 4.22 und der *PC-SAFT-EOS* für die residuelle Wärmekapazität können nun die Entropien von P(DL)LA berechnet werden. In der Abbildung 4.26 sind die Gesamtentropie, die residuelle und die ideale Entropie sowie die Entropiedichte von P(DL)LA aufgetragen. Die residuelle Entropie vom Copolymer P(DL)LA in der Abbildung 4.26 ist wiederum negativ, wie es auch schon bei den Homopolymeren Polystyrol (Abbildung 4.22) und Polyvinylmethylether

(Abbildung 4.22) gezeigt wurde. Somit ist auch hier die Gesamtentropie kleiner als der Idealanteil der Entropie. Die Entropiedichte zeigt ein Maximum, welches bei ca. $T = 600 \text{ K}$ liegt. Somit kann auch bei dem Copolymer die Glasübergangstemperatur mit der *PC-SAFT-EOS* und der *GET* erfolgen.

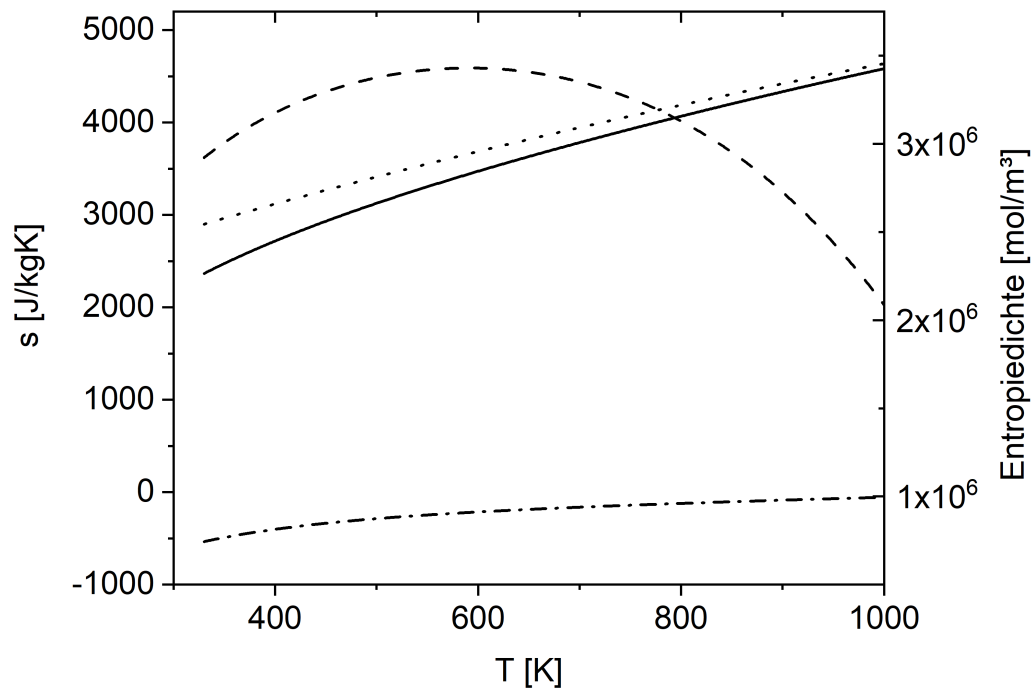


Abbildung 4.26: Darstellung der Entropie vom Copolymer P(DL)LA: gesamte Entropie (—), die mit der *PC-SAFT-EOS* berechnete residuelle Entropie (---), der Idealanteil der Entropie (···) integriert aus experimentellen Wärmekapazitätsdaten [121] und die berechnete Entropiedichte (— —), welche auf der rechten Ordinate abzulesen ist.

4.2.4 Glasübergangstemperatur von Homopolymeren

Mithilfe der Entropiedichte und der Gleichung 3.3 aus der *GET* wird nun die Glasübergangstemperatur von den Homopolymeren Polystyrol und Polyvinylmethylether ermittelt. Die Bestimmung des spezifischen Parameters k zur Berechnung von T_G muss für die *PC-SAFT-EOS* neu erfolgen und dieser wird ebenso an experimentelle Daten der reinen Polymere angepasst. In Abbildung 4.27 sind die Ergebnisse der *PC-SAFT* und der *SL-Zustandsgleichung* im Vergleich mit experimentellen Daten als Funktion der molaren Masse dargestellt.

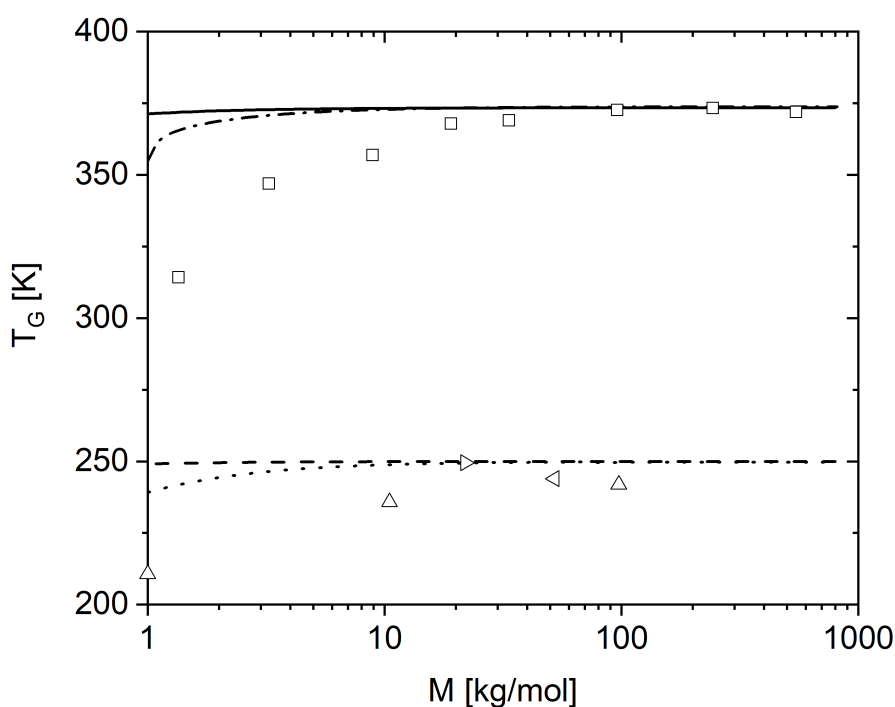


Abbildung 4.27: Berechnete Glasübergangstemperaturen (Linien) mit der *PC-SAFT-EOS* und der *SL-EOS* für PS und PVME in Abhängigkeit von der molaren Masse und Vergleich mit experimentellen Daten (PS: SL (— $k = 12,6$), *PC-SAFT* (- - $k = 5,3$), exp. □ [92], PVME: SL (- - $k = 5,5$), *PC-SAFT* (··· $k = 3,3$), exp. ▷ [96], < [97], △ [129]).

Mit der *PC-SAFT-EOS* erfolgt eine leicht verbesserte Beschreibung der Glasübergangstemperatur bei PS und PVME in Abhängigkeit von der molaren Masse. Für Polystyrol kann zwar der Einfluss der molaren Masse etwas deutlicher dargestellt werden

als es mit der *SL-EOS* möglich ist, aber eine genaue Wiedergabe der experimentellen Daten [92] ist nicht möglich. Im Bereich von höheren Molmassen $M > 10 \text{ kg/mol}$ geht die Glasübergangstemperatur von PS und PVME auch mit der *PC-SAFT* Zustandsgleichung in einen konstanten Wert über. Für PVME zeigt die Berechnung mit der *PC-SAFT-EOS* nur einen geringen Einfluss der molaren Masse auf die Glasübergangstemperatur. Die charakteristischen Parameter k zur Bestimmung von T_G (Gleichung 3.4) sind jeweils unterschiedlich, ob die *PC-SAFT-EOS* oder die *SL-EOS* verwendet wurde. Sowohl bei PVME, als auch bei PS, sind die charakteristischen Parameter für die Berechnung der Glasübergangstemperatur mit der *PC-SAFT-EOS* deutlich kleiner. Generell ist mit der *PC-SAFT-EOS* eine Beschreibung der Glasübergangstemperatur der reinen Polymere möglich. Vorteil hierbei ist eine etwas verbesserte Darstellung der Abhängigkeit von der molaren Masse bei kurzkettigen Polymeren. Nachteil ist aber, das etwas aufwändigere Vorgehen durch das Auswerten experimenteller Daten der Wärmekapazität für die Bestimmung der Gesamtentropie. So können schon kleine Ungenauigkeiten bei der Beschreibung der Wärmekapazitäten durch Polynome zu größeren Abweichungen bei der Berechnung der Entropie entstehen. Die gitterbasierte *SL*-Zustandsgleichung liefert durch die bessere Beschreibung der Gesamtentropie eine zeitlich effizientere Möglichkeit zur Berechnung der Glasübergangstemperatur, auch wenn die *SL-EOS* nicht den Einfluss der molaren Masse auf T_G bei kleinen Molmassen wiedergibt.

4.2.5 Glasübergangstemperatur vom Copolymer

Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur in Copolymeren mit der *PC-SAFT-EOS* erfolgt hier am Beispiel von P(DL)LA. Für die Berechnung wurde von einer Zusammensetzung der Polymilchsäure aus 50% Comonomer DLA und 50% Comonomer LLA ausgegangen. Die Glasübergangstemperatur wird analog zur Abbildung 4.27 als Funktion der molaren Masse bestimmt. In der Abbildung 4.28 sind gemessene Glasübergangstemperaturen von Steendam et al. [130] und Lübbert et al. [131] und die mit der *PC-SAFT-EOS* und der *GET* berechneten Glasübergangstemperaturen dargestellt. Beide Autorengruppen [130, 131] haben Polymilchsäuren mit ähnlichen Comonomeranteilen von DLA und LLA untersucht und es zeigt sich deutlich, dass die Glasübergangstemperaturen mit steigender molaren Masse ansteigen und bei ca. 50 kg/mol in einen konstanten Wert übergehen. Bei kleinen molaren Massen zwischen $5 - 15 \text{ kg/mol}$ ändert sich die T_G um ca. 12 K .

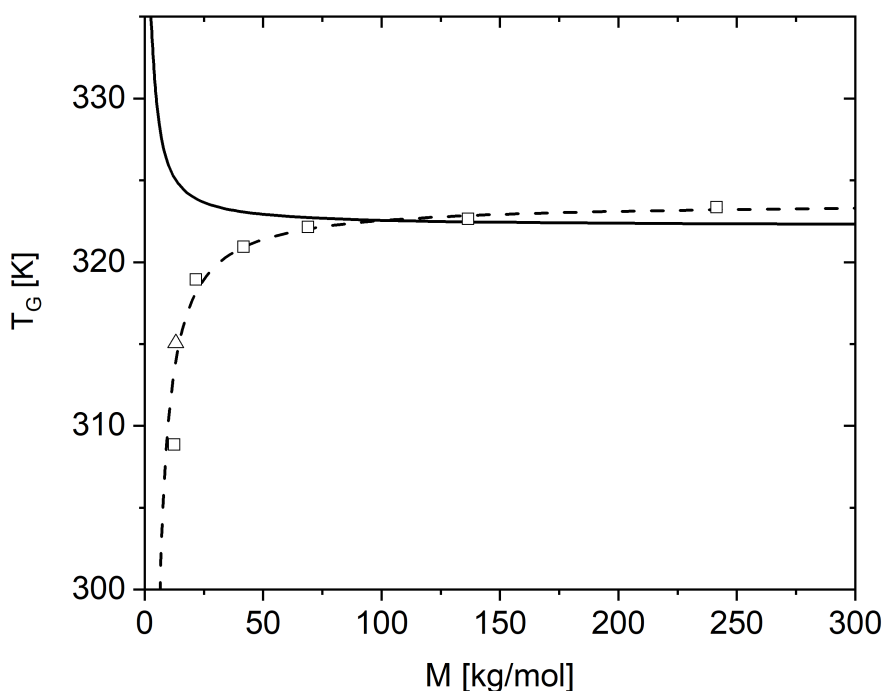


Abbildung 4.28: Experimentelle Glasübergangstemperatur von P(DL)LA (□ 50% DLA, 50% LLA [130], △ 45% DLA, 55% LLA [131]) im Vergleich mit der *PC-SAFT-EOS* berechneten Glasübergangstemperatur (mit *PC-SAFT*-Parametern aus der Literatur [120] (— $k = 21, 1$) und veränderten Energieparametern (— $k_{P(L)LA} = 34, 8, k_{P(D)LA} = 32, 8$)).

Zunächst erfolgte die Berechnung von T_G in der Abbildung 4.28 mit den *PC-SAFT*-Reinstoffparametern aus der Literatur [120]. Hierbei stellt sich aber eine falsche Molmassenabhängigkeit ein. Bei kleiner werdenden molaren Massen kommt es zu einem Anstieg der Glasübergangstemperatur, dies steht im Widerspruch zu den experimentellen Daten von P(DL)LA [130, 131]. Auch der Verlauf von T_G in Abhängigkeit von der molaren Masse von PS und PVME in Abbildung 4.27 zeigt, dass die Glasübergangstemperaturen mit steigenden molaren Massen größer werden. Aus diesem Grund wurden hier die Reinstoffparameter von P(D)LA und P(L)LA aus der Tabelle 4.5 genauer untersucht.

Es zeigt sich, dass durch eine kleine Veränderung des Energieparameters ε zu einem Wert von $\varepsilon_{P(L)LA}/k = 290 \text{ K}$ und $\varepsilon_{P(D)LA}/k = 300 \text{ K}$ eine ziemlich genaue Berechnung der Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit der molaren Masse in Abbildung

4.28 möglich ist. Im Vergleich der einzelnen Energieparameter der Polymere in der Tabelle 4.5 sind die Werte von ε für die Polymilchsäure deutlich geringer als bei PS und PVME. Eine Veränderung des Segmentdurchmessers σ von P(D)LA oder P(L)LA änderte nicht die Molmassenabhängigkeit von T_G . Im weiteren Verlauf soll die Bezeichnung P(DL)LA-1 für Berechnungen mit den Parametern aus der Literatur [120] und P(DL)LA-2 für die hier neu gewählten Energieparameter verwendet werden.

Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur erfolgt in der *GET* als Funktion der Dichte und der Entropie. Die Beschreibung der Dichte mit der *PC-SAFT-EOS* erfolgt meist in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten, beziehungsweise erfolgt die Anpassung der Reinstoffparameter von Polymeren an Flüssigdichten (Abbildung 4.20). Aus diesem Grund wird hier auf die Entropie eingegangen, um die falsche Molmassenabhängigkeit der Glasübergangstemperatur in der Abbildung 4.28 genauer zu untersuchen. Die Gesamtentropie wird als Summe der idealen und der residuellen Entropie betrachtet, wobei der Idealanteil in dieser Arbeit aus experimentellen Wärmekapazitätsdaten bestimmt wurde. Diese Wärmekapazitätsdaten weisen keine Abhängigkeit von der molaren Masse auf, sodass die mit der *PC-SAFT-EOS* bestimmte residuelle Entropie ausschlaggebend sein muss. Dafür wurden die residuellen Entropien der Homopolymere PS und PVME sowie der Copolymere P(DL)LA-1 und P(DL)LA-2 als Funktion der molaren Masse in Abbildung 4.29 dargestellt. Um alle Polymere einheitlich darstellen zu können wurde der jeweilige Maximalwert der residuellen Entropien aufaddiert und die Ordinate logarithmisch skaliert.

Die in der Abbildung 4.29 dargestellten residuellen Entropien für die Polymere PS, PVME, P(DL)LA-1 und P(DL)LA-2 wurden mit der *PC-SAFT-EOS* bei $T = 370 \text{ K}$ berechnet und über einen kleinen Bereich der molaren Masse aufgetragen. Für die residuelle Entropie von P(DL)LA-1 wurden die *PC-SAFT*-Parameter aus der Literatur [120] genutzt. P(DL)LA-2 wurde mit leicht veränderten *PC-SAFT*-Parametern von $\varepsilon_{P(L)LA}/k = 290 \text{ K}$, $\varepsilon_{P(D)LA}/k = 300 \text{ K}$ berechnet. Hierbei fällt auf, dass die residuellen Entropien bei PS, PVME, P(DL)LA-2 mit der molaren Masse fallen, hingegen die residuelle Entropie von P(DL)LA-1 einen steigenden Verlauf hat. Inwiefern dieser steigende Verlauf der residuellen Entropie mit den molaren Massen physikalisch überhaupt möglich ist, soll hier nicht weiter erläutert werden, da dafür die jeweiligen Bezugszustände der Zustandsgleichung genauer analysiert werden müssten.

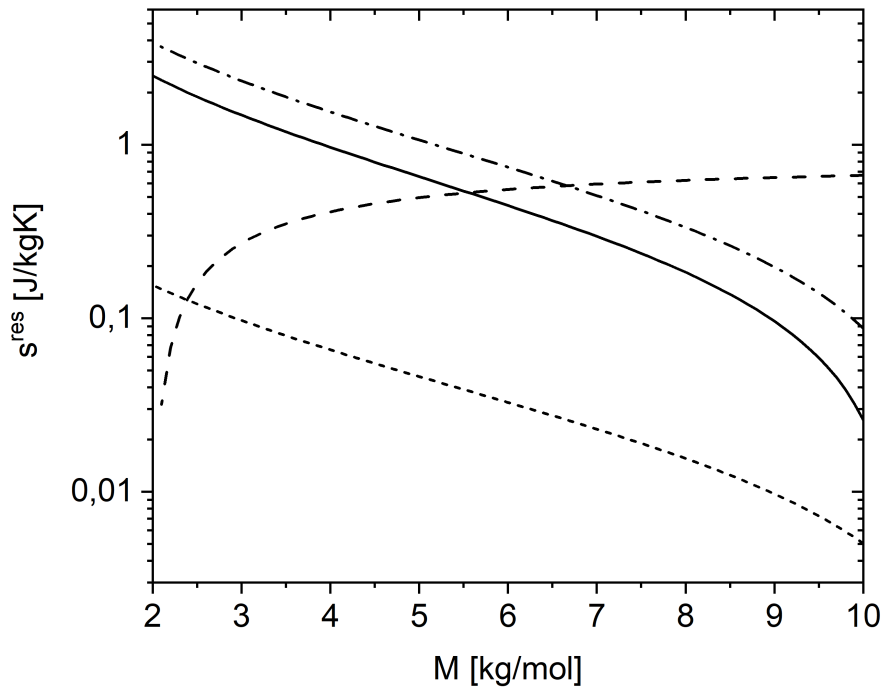


Abbildung 4.29: Die residuelle Entropie bei $T = 370 \text{ K}$ mit der *PC-SAFT-EOS* berechnet für PS ($\text{—} \Delta s^{res} = 636,1 \text{ J/kgK}$), PVME ($\text{-}\cdot\text{-} \Delta s^{res} = 547,1 \text{ J/kgK}$), P(DL)LA-1 ($\text{-}\text{-} \Delta s^{res} = 434,2 \text{ J/kgK}$) und P(DL)LA-2 ($\text{\dots} \Delta s^{res} = 603,1 \text{ J/kgK}$).

In der Abbildung 4.30 ist die Glasübergangstemperatur von P(DL)LA-2 in Abhängigkeit von der Copolymerzusammensetzung dargestellt. Außerdem wurden experimentelle Daten aus der Literatur [130, 132–134] bei verschiedenen Zusammensetzungen ergänzt. Hierbei fällt auf, dass in der Literatur keine Copolymere mit einem LLA-Anteil $< 0.5\%$ vermessen wurden.

Für die Auswahl der experimentellen Daten in der Abbildung 4.30 wurde darauf geachtet, dass die Copolymere mindestens eine molare Massen von 50 kg/mol besitzen. Somit kann davon ausgegangen werden, dass es nicht in Folge von deutlich kleinere Molmassen zu einer Beeinflussung der Glasübergangstemperatur kommt. Dennoch weisen die experimentellen Daten [130, 132–134] auch bei sehr ähnlichen Zusammensetzungen eine gewisse Streuung auf. Beispielsweise haben Steendam et al. [130] bei einer Zusammensetzung von $z_{PLLA} = 0,75$ eine deutlich geringe Glasübergangstemperatur vermessen, welche etwas außerhalb von den anderen Daten liegt. Die Auto-

ren [130] geben hierbei jedoch an, dass das Copolymer von einem anderen Hersteller kommt als alle anderen vermessenen Polymere. Somit können eventuell Verunreinigungen oder ein leicht veränderter Produktionsprozess zu einer veränderten Glasübergangstemperatur führen. Die berechnete Glasübergangstemperatur für P(DL)LA-2 mit der *PC-SAFT-EOS* und der *GET* kann den Trend der experimentellen Daten [130, 132–134] bestätigen, dass die Glasübergangstemperatur mit steigendem LLA-Anteil steigt. Für Copolymere mit einem LLA-Anteil $< 0.5\%$ wäre es interessant zu sehen, ob die Berechnung der Glasübergangstemperatur im Bereich der experimentellen Daten liegt, sofern diese vorliegen.

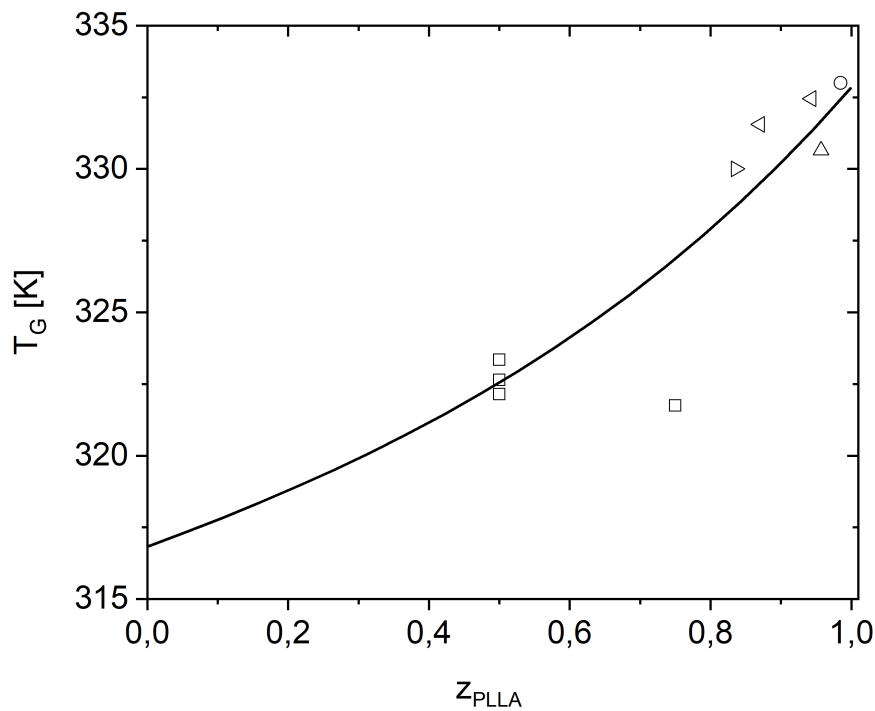


Abbildung 4.30: Die berechnete Glasübergangstemperatur vom Copolymer P(DL)LA-2 ($k_{P(L)LA} = 34,8$, $k_{P(D)LA} = 32,8$) in Abhängigkeit von der Copolymerzusammensetzung und Vergleich mit experimentellen Daten aus der Literatur (\square [130], \triangleright [132], \circ [133], \triangle [134], \triangleleft [135]).

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die *GET* im Zusammenhang mit einer Zustandsgleichung verwendet werden kann, um die Glasübergangstemperaturen in reinen Polymeren, Copolymeren und Polymerblends zuverlässig zu berechnen. Erstmals wurden die theoretischen Ergebnisse der *GET* mit experimentellen Daten aus der Literatur verglichen. Es zeigte sich eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Messung.

Für die theoretische Beschreibung der Glasübergangstemperatur spielt die Temperaturabhängigkeit der Entropiedichte, das Produkt aus Entropie und Dichte, eine wesentliche Rolle. Die Bestimmung der Entropiedichte erfolgte zunächst mit der *SL-EOS* und es wurde gezeigt, dass sich diese Zustandsgleichung zur Beschreibung der Entropiedichte von Polymeren eignet. Aufgrund dieses Erkenntnis konnte die Glasübergangstemperatur und der Einfluss der molaren Masse auf T_G anhand von unterschiedlichen Polymeren berechnet und mit experimentellen Daten aus der Literatur verglichen werden. Dazu war die Anpassung eines stoffspezifischen Parameters zur exakten Beschreibung notwendig. Dieser Parameter wurde an die jeweilige gemessene Glasübergangstemperatur des reinen Polymers angepasst. Bei der Betrachtung der Abhängigkeit von T_G von der molaren Masse zeigt sich, dass in gemessenen Daten die Glasübergangstemperatur bei kleineren Molmassen abnimmt. Diese Beobachtung wird durch den Ansatz der Verknüpfung der *SL-EOS* und der *GET* nicht wiedergegeben. Hingegen bei Molmassen ab ca. 20 kg/mol ändert sich T_G nicht mit der molaren Masse für gemessene Daten. Diese konstante Glasübergangstemperatur bei hohen molaren Massen konnten auch mit der *SL-EOS* in Verbindung mit der *GET* berechnet werden.

In einem weiteren Schritt wurde die Berechnung von T_G in Copolymeren untersucht, welche aus zwei Monomeren copolymerisiert wurden. Hierbei zeigte sich, dass für Polyacrylnitril keine zuverlässigen stoffspezifischen *SL*-Parameter in der Literatur vorhanden sind. Die Parameter wurden in dieser Arbeit daher mithilfe von experimentellen Flüssigdichten von Styrol-Acrylnitril-Copolymer (SAN) bestimmt. Neben den *SL*-Reinstoffparametern wurde ein Parameter zur Korrektur der Mischungsregel der Wechselwirkungen der Homopolymere untereinander mitangepasst. Mithilfe dieser neuen Parameter konnten im Copolymer SAN die Glasübergangstemperaturen für unterschiedliche Zusammensetzungen vorhergesagt werden. Die Ergebnisse stimmen mit experimentellen Daten aus der Literatur überein. Der hier gewählte Ansatz kann die

Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Copolymer wiedergeben, wenn die viel genutzte empirische Gleichung aus der Literatur, die Gordon-Taylor Gleichung, dazu nicht in der Lage ist.

Die Berechnung der Glasübergangstemperaturen in Polymermischungen erfolgt neben den theoretischen Ansätzen der GET, durch die Berücksichtigung von Konzentrationsfluktuationen. Konzentrationsfluktuationen sind lokal auftretende Konzentrationsunterschiede und können mithilfe der Kirkwood-Buff Integrale, welche mikroskopische mit makroskopischen Eigenschaften verknüpfen, berechnet werden. Zur Berechnung der Kirkwood-Buff Integrale wurde wiederum die *SL-EOS* verwendet, um das partielle molare Volumen, die Kompressibilität und die Ableitung des chemischen Potentials nach der Dichte zu bilden. In homogenen Polymermischungen wird zudem der *SL*-Wechselwirkungsparameter an Glasübergangstemperaturen der Mischungen angepasst. Dies zeigt sich hier als eine gute Möglichkeit zur Bestimmung von binären Wechselwirkungsparametern, wenn keine Phasengleichgewichte dafür genutzt werden können.

Für die Berechnung der Glasübergangstemperatur in binären heterogenen Polymerblends wurden zunächst die Phasengleichgewichte berechnet und anschließend der *SL*-Wechselwirkungsparameter an die Phasengleichgewichte angepasst. Obwohl die Beschreibung der Phasengleichgewichte mit der hier gewählten *SL-EOS* nur qualitativ möglich ist, können mit dem daraus angepassten Wechselwirkungsparameter Glasübergangstemperaturen in Mischungen vorhergesagt werden. Am Beispiel von PS-PVME zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der theoretischen Vorhersage mit den experimentellen Daten aus der Literatur. Bei der Untersuchung des heterogenen Blends SAN-PMMA erfolgt wiederum die Berechnung des Phasengleichgewichts, um den Wechselwirkungsparameter daran anpassen zu können. Für die Betrachtung der Glasübergangstemperatur zeigte sich, dass sich die Daten in der Literatur schon für das reine Polymer PMMA sehr unterscheiden. Es ist zwar eine Vorhersage für den Glasübergang in der Mischung möglich, aber die Güte dieser Vorhersage ist gegenüber den streuenden experimentellen Daten schwer abzuschätzen.

Des Weiteren wurde in dieser Arbeit dargestellt, dass auch eine Berechnung der Glasübergangstemperatur im reinen Polymer oder Copolymer mit einer anderen Zustandsgleichung, hier der *PC-SAFT-EOS*, möglich ist. Für die Berechnung der Entropiedichte liefert die *PC-SAFT-EOS* nur den residuellen Anteil der Entropie, somit fehlt für die Berechnung der Gesamtentropie noch der Idealanteil. In dieser Arbeit wurden experi-

mentelle Wärmekapazitätsdaten aus der Literatur genutzt, um daraus die Gesamtentropie von Homopolymeren und einem Copolymer zu berechnen. Mithilfe der Gesamtentropie und der Dichte konnte nun wiederum die Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit von der molaren Masse bei reinen Polymeren berechnet werden. Im direkten Vergleich mit der *SL-EOS* zeigen die Ergebnisse mit der *PC-SAFT-EOS* eine etwas verbesserte Darstellung der Molmassenabhängigkeit der Glasübergangstemperatur bei kleinen molaren Massen. Für hohe Molmassen wurden für beide Zustandsgleichungen in Verbindung mit der *GET* konstante Glasübergangstemperaturen berechnet. Für die Berechnung von T_G mit der *PC-SAFT-EOS* ist jeweils ein stoffspezifischer Parameter, welche an Glasübergangstemperaturen reiner Polymere angepasst wird, notwendig.

Bei der Betrachtung der Glasübergangstemperatur von Copolymeren zeigte sich, dass die Reinstoffparameter für Polymilchsäure einen entscheidenden Einfluss auf T_G und deren Abhängigkeit von der molaren Masse haben. Mit Parametern aus der Literatur sinkt die Glasübergangstemperatur zunächst mit steigenden Molmassen bei Polymilchsäure. Dies konnte mit experimentellen Daten aus der Literatur nicht bestätigt werden. Eine leichte Veränderung der vorliegenden Energieparameter führte zu einer physikalisch plausiblen und den Messwerten folgenden korrekten Berechnung der Glasübergangstemperatur. Der Verlauf der residuellen Entropien bestätigte hierbei den Trend, dass diese mit der molaren Masse fallen sollten, um die richtige Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der molaren Masse zu berechnen. Es konnte gezeigt werden, dass eine Neuanpassung der Energieparameter von Polymilchsäure zu einer richtigen Berechnung von T_G als Funktion der molaren Masse führte. In einem weiteren Schritt konnte auch die Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Polymilchsäure bestimmt werden.

Generell ist die Verbindung einer Zustandsgleichung mit der *GET* eine gute Möglichkeit die Glasübergangstemperatur in Copolymeren in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bzw. in Polymerblends konzentrationsabhängig vorherzusagen. In einem weiteren Schritt könnten weitere Effekte mit dem Modell untersucht werden. Beispielsweise wurde bereits in Experimenten gezeigt, dass gelöste Gase in Polymeren zu einem starken Absenken der Glasübergangstemperatur führen. Hierfür wäre die *GET* in Verbindung mit einer Zustandsgleichung sicherlich ein geeignetes Modell, welches es zu validieren gilt. Außerdem könnte auch untersucht werden, inwiefern die Polydispersität in Polymeren die Glasübergangstemperatur beeinflusst.

Literatur

- [1] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*, 3., verb. und aktualisierte Aufl., Oldenbourg, München, **2011**.
- [2] K. H. Wedepohl, *Glas in Antike und Mittelalter: Geschichte eines Werkstoffs*, Schweizerbart, Stuttgart, **2003**.
- [3] P. W. Anderson, *Science (New York, N.Y.)* **1995**, 267, 1615–1616.
- [4] A. Prudic, Y. Ji, G. Sadowski, *Molecular Pharmaceutics* **2014**, 11, 2294–2304.
- [5] Y. Roos, M. Karel, *Journal of Food Science* **1991**, 56, 1676–1681.
- [6] S. Palzer, U. Zürcher, *Chemie Ingenieur Technik* **2004**, 76, 1594–1599.
- [7] A. H. Chan, D. R. Paul, *Journal of Applied Polymer Science* **1979**, 24, 1539–1550.
- [8] B. Ilschner, R. F. Singer, *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik: Eigenschaften, Vorgänge, Technologien*, 5., neu bearbeitete Aufl., Springer, Berlin, **2010**.
- [9] L. D. Landau, E. M. Lifsic, *Statistische Physik: Teil 1*, 8., berichtigte und ergänzte Auflage, Akademie-Verl., Berlin, **1987**.
- [10] F. Simon, *Fünfundzwanzig Jahre Nernstscher Wärmesatz*, Springer, Berlin und Heidelberg, **1930**.
- [11] G. Tammann, *Der Glaszustand*, L. Voss, Leipzig, **1933**.
- [12] G. Adam, J. H. Gibbs, *The Journal of Chemical Physics* **1965**, 43, 139–146.
- [13] J. Dudowicz, K. F. Freed, J. F. Douglas, *Advances in Chemical Physics* **2008**, 137, 125–222.
- [14] J. Dudowicz, K. F. Freed, J. F. Douglas, *The Journal of Chemical Physics* **2014**, 140, 194901.
- [15] J. Dudowicz, J. F. Douglas, K. F. Freed, *The Journal of Chemical Physics* **2014**, 140, 244905.
- [16] J. Dudowicz, J. F. Douglas, K. F. Freed, *The Journal of Chemical Physics* **2014**, 141, 234903.
- [17] J. G. Kirkwood, F. P. Buff, *The Journal of Chemical Physics* **1951**, 19, 774–777.

- [18] M. Gordon, J. S. Taylor, *Journal of Applied Chemistry* **1952**, 2, 493–500.
- [19] T. K. Kwei, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1984**, 22, 307–313.
- [20] I. C. Sanchez, R. H. Lacombe, *Macromolecules* **1978**, 11, 1145–1156.
- [21] J. Gross, G. Sadowski, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2001**, 40, 1244–1260.
- [22] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Springer Berlin Heidelberg, **2014**.
- [23] P. Eyerer, T. Hirth, P. Elsner, *Polymer Engineering: Technologien und Praxis*, Springer Berlin Heidelberg, **2008**.
- [24] G. B. McKenna, S. L. Simon, *Macromolecules* **2017**, 50, 6333–6361.
- [25] G. Ehrenstein, *Polymer-Werkstoffe: Struktur ; Eigenschaften ; Anwendung*, 3. Aufl., Carl Hanser Fachbuchverlag, München, **2011**.
- [26] T. G. Fox, P. J. Flory, *Journal of Applied Physics* **1950**, 21, 581–591.
- [27] R. Simha, R. F. Boyer, *The Journal of Chemical Physics* **1962**, 37, 1003–1007.
- [28] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *Journal of the American Chemical Society* **1955**, 77, 3701–3707.
- [29] G. R. Strobl, *The Physics of Polymers*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1997**.
- [30] D. Turnbull, M. H. Cohen, *The Journal of Chemical Physics* **1958**, 29, 1049–1054.
- [31] M. H. Cohen, D. Turnbull, *The Journal of Chemical Physics* **1959**, 31, 1164–1169.
- [32] D. Turnbull, M. H. Cohen, *The Journal of Chemical Physics* **1961**, 34, 120–125.
- [33] J. S. Vrentas, J. L. Duda, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1977**, 15, 403–416.
- [34] M. Cukierman, J. W. Lane, D. R. Uhlmann, *The Journal of Chemical Physics* **1973**, 59, 3639–3644.
- [35] I. C. Sanchez, *Journal of Applied Physics* **1974**, 45, 4204–4215.
- [36] M. H. Cohen, G. S. Grest, *Physical Review B* **1979**, 20, 1077–1098.

- [37] P. G. de Gennes, *The European Physical Journal E* **2000**, 2, 201–205.
- [38] W. Kauzmann, *Chemical Reviews* **1948**, 43, 219–256.
- [39] E.-J. Donth, *The Glass Transition, Bd. 48*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2001**.
- [40] F. H. Stillinger, *The Journal of Chemical Physics* **1988**, 88, 7818–7825.
- [41] J. H. Gibbs, E. A. DiMarzio, *The Journal of Chemical Physics* **1958**, 28, 373–383.
- [42] P. J. Flory, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1956**, 234, 60–73.
- [43] T. G. Fox, *Am. Phys. Soc.* **1956**, 11, 123.
- [44] M. Bank, J. Leffingwell, C. Thies, *Macromolecules* **1971**, 4, 43–46.
- [45] W. Brostow, R. Chiu, I. M. Kalogeras, A. Vassilikou-Dova, *Materials Letters* **2008**, 62, 3152–3155.
- [46] P. J. Flory, *The Journal of Chemical Physics* **1942**, 10, 51–61.
- [47] M. L. Huggins, *Annals of the New York Academy of Sciences* **1942**, 43, 1–32.
- [48] H. Tompa, *Transactions of the Faraday Society* **1949**, 45, 1142.
- [49] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, NY, **1953**.
- [50] P. J. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrij, *Journal of the American Chemical Society* **1964**, 86, 3507–3514.
- [51] I. C. Sanchez, R. H. Lacombe, *The Journal of Physical Chemistry* **1976**, 80, 2352–2362.
- [52] R. H. Lacombe, I. C. Sanchez, *The Journal of Physical Chemistry* **1976**, 80, 2568–2580.
- [53] M. B. Kiszka, M. A. Meilchen, M. A. McHugh, *Journal of Applied Polymer Science* **1988**, 36, 583–597.
- [54] E. Kiran, Y. Xiong, W. Zhuang, *The Journal of Supercritical Fluids* **1993**, 6, 193–203.
- [55] I. C. Sanchez, A. C. Balazs, *Macromolecules* **1989**, 22, 2325–2331.
- [56] I. C. Sanchez, *Journal of Applied Physics* **1985**, 58, 2871–2874.

- [57] N. Koak, R. A. Heidemann, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1996**, *35*, 4301–4309.
- [58] R. A. Krenz, T. Laursen, R. A. Heidemann, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48*, 10664–10681.
- [59] K. F. Freed, *Journal of Physics A: Mathematical and General* **1985**, *18*, 871–877.
- [60] K. W. Foreman, K. F. Freed, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7279–7295.
- [61] K. W. Foreman, K. F. Freed, *Advances in Chemical Physics* **1998**, 335–390.
- [62] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, *Fluid Phase Equilibria* **1989**, *52*, 31–38.
- [63] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1990**, *29*, 1709–1721.
- [64] S. H. Huang, M. Radosz, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1990**, *29*, 2284–2294.
- [65] J. Gross, G. Sadowski, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, *41*, 5510–5515.
- [66] F. Tumakaka, J. Gross, G. Sadowski, *Fluid Phase Equilibria* **2005**, 228–229, 89–98.
- [67] J. Gross, O. Spuhl, F. Tumakaka, G. Sadowski, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2003**, *42*, 1266–1274.
- [68] C. McCabe, A. Galindo, M. N. García-Lisbona, G. Jackson, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2001**, *40*, 3835–3842.
- [69] N. von Solms, M. L. Michelsen, G. M. Kontogeorgis, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2003**, *42*, 1098–1105.
- [70] N. Pedrosa, L. F. Vega, J. A. P. Coutinho, I. M. Marrucho, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, *46*, 4678–4685.
- [71] J. Dudowicz, K. F. Freed, J. F. Douglas, *The Journal of Physical Chemistry. B* **2005**, *109*, 21285–21292.
- [72] J. Dudowicz, K. F. Freed, J. F. Douglas, *The Journal of Physical Chemistry. B* **2005**, *109*, 21350–21356.
- [73] J. Dudowicz, K. F. Freed, J. F. Douglas, *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *124*, 64901.

- [74] J. Dudowicz, K. F. Freed, J. F. Douglas, *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*, 111102.
- [75] W. Gotze, L. Sjogren, *Reports on Progress in Physics* **1992**, *55*, 241–376.
- [76] S. Sastry, P. G. Debenedetti, F. H. Stillinger, *Nature* **1998**, *393*, 554–557.
- [77] I. M. Kalogeras, W. Brostow, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2009**, *47*, 80–95.
- [78] T. P. Lodge, E. R. Wood, J. C. Haley, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2006**, *44*, 756–763.
- [79] W. Göpel, H.-D. Wiemhöfer, *Statistische Thermodynamik*, Spektrum Akad. Verl., Heidelberg, **2000**.
- [80] G. H. Findenegg, T. Hellweg, *Statistische Thermodynamik*, 2. Aufl., Springer, Berlin, **2015**.
- [81] A. Ben-Naim, *The Journal of Chemical Physics* **1977**, *67*, 4884–4890.
- [82] J. Dudowicz, K. F. Freed, *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *96*, 1644–1647.
- [83] J. Dudowicz, M. Lifschitz, K. F. Freed, J. F. Douglas, *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *99*, 4804–4820.
- [84] P. Debye, *The Journal of Physical and Colloid Chemistry* **1947**, *51*, 18–32.
- [85] M. Rubinstein, R. H. Colby, *Polymer Physics*, Reprinted., Oxford Univ. Press, Oxford, **2010**.
- [86] I. L. Shulgin, E. Ruckenstein, *The Journal of Physical Chemistry. B* **2006**, *110*, 12707–12713.
- [87] R. Haase, *Thermodynamik der Mischphasen: Mit einer Einführung in die Grundlagen der Thermodynamik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg und s.l., **1956**.
- [88] G. Sadowski, *Thermodynamik der Polymerlösungen: Technische Universität Berlin, Habilitationsschrift, 2000*, Shaker, Aachen, **2003**.
- [89] J. A. Barker, D. Henderson, *The Journal of Chemical Physics* **1967**, *47*, 4714–4721.
- [90] J. A. Barker, D. Henderson, *The Journal of Chemical Physics* **1967**, *47*, 2856–2861.

- [91] D. Boudouris, L. Constantinou, C. Panayiotou, *Fluid Phase Equilibria* **2000**, *167*, 1–19.
- [92] J. Hintermeyer, A. Herrmann, R. Kahlau, C. Goiceanu, E. A. Rössler, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9335–9344.
- [93] J. Roovers, P. M. Toporowski, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3454–3461.
- [94] G.-C. Chung, J. A. Kornfield, S. D. Smith, *Macromolecules* **1994**, *27*, 5729–5741.
- [95] Y. Hirose, O. Urakawa, K. Adachi, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2004**, *42*, 4084–4094.
- [96] E. Leroy, A. Alegría, J. Colmenero, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5587–5590.
- [97] Y. Miwa, K. Usami, K. Yamamoto, M. Sakaguchi, M. Sakai, S. Shimada, *Macromolecules* **2005**, *38*, 2355–2361.
- [98] J. M. G. Cowie, *European Polymer Journal* **1975**, *11*, 297–300.
- [99] B. Metin, F. D. Blum, *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *124*, 054908.
- [100] R. B. Beevers, E. F. T. White, *Trans. Faraday Soc.* **1960**, *56*, 744–752.
- [101] E. V. Thompson, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* **1966**, *4*, 199–208.
- [102] M. Suess, J. Kressler, H. W. Kammer, *Polymer* **1987**, *28*, 957–960.
- [103] G. N. Kumaraswamy, C. Ranganathaiah, M. D. Urs, H. B. Ravikumar, *European Polymer Journal* **2006**, *42*, 2655–2666.
- [104] G. Wen, L. An, *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, *90*, 959–962.
- [105] G. Dlubek, J. Pionteck, D. Kilburn, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, *205*, 500–511.
- [106] W. M. Prest, R. S. Porter, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* **1972**, *10*, 1639–1655.
- [107] P. Zoller, H. H. Hoehn, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1982**, *20*, 1385–1397.
- [108] M. Minagawa, H. Kanoh, S. Tanno, Y. Nishimoto, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2002**, *203*, 2475–2480.
- [109] L. Fan, D. Zhao, C. Bian, Y. Wang, G. Liu, *Polymer Bulletin* **2011**, *67*, 1311–1323.

- [110] M. Minagawa, H. Kanoh, S. Tanno, M. Satoh, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2002**, *203*, 2481–2487.
- [111] E. Penzel, J. Rieger, H. A. Schneider, *Polymer* **1997**, *38*, 325–337.
- [112] P. P. Gan, D. R. Paul, A. R. Padwa, *Polymer* **1994**, *35*, 1487–1502.
- [113] J. Kressler, B. Rudolf, K. Shimomai, T. Ougizawa, T. Inoue, *Macromolecular Rapid Communications* **1995**, *16*, 631–636.
- [114] R. B. Beevers, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **1964**, *2*, 5257–5265.
- [115] C. C. Han, B. J. Bauer, J. C. Clark, Y. Muroga, Y. Matsushita, M. Okada, Q. Tran-cong, T. Chang, I. C. Sanchez, *Polymer* **1988**, *29*, 2002–2014.
- [116] M. Song, B. Jiang, *Polymer* **1992**, *33*, 1445–1448.
- [117] X. Jiang, Y. Huang, T. Xia, Q. Yang, G. Li, *Journal of Macromolecular Science, Part B* **2015**, *54*, 1233–1247.
- [118] M. Du, J. Gong, Q. Zheng, *Polymer* **2004**, *45*, 6725–6730.
- [119] P. F. Arce, M. Aznar, *Fluid Phase Equilibria* **2009**, *286*, 17–27.
- [120] G. Cocchi, M. G. D. Angelis, G. Sadowski, F. Doghieri, *Fluid Phase Equilibria* **2014**, *374*, 1–8.
- [121] M. Pyda, R. Bopp, B. Wunderlich, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2004**, *36*, 731–742.
- [122] S. Enders, H. Kahl, J. Winkelmann, *Fluid Phase Equilibria* **2005**, *228–229*, 511–522.
- [123] J. Gross, G. Sadowski, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, *41*, 1084–1093.
- [124] A. Quach, R. Simha, *Polymer* **1971**, *42*, 4592–4606.
- [125] M. B. Ewing, C. J. Peters in *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures*, Experimental Thermodynamics, Elsevier, **2000**, S. 5–34.
- [126] M. Stavrou, M. Lampe, A. Bardow, J. Gross, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, *53*, 18029–18041.
- [127] E. Marti, E. Kaisersberger, E. Moukhina, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2006**, *85*, 505–525.

- [128] M. Pyda, K. van Durme, B. Wunderlich, B. van Mele, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2005**, *43*, 2141–2153.
- [129] H. A. Schneider, B. Leikauf, *Thermochimica Acta* **1987**, *114*, 165–170.
- [130] R. Steendam, M. J. van Steenberg, W. E. Hennink, H. W. Frijlink, C. F. Lerk, *Journal of Controlled Release* **2001**, *70*, 71–82.
- [131] C. Luebbert, F. Huxoll, G. Sadowski, *Molecules* **2017**, *22*, 1–17.
- [132] M. Pyda, B. Wunderlich, *Macromolecules* **2005**, *38*, 10472–10479.
- [133] M. Pyda, A. Czerniecka-Kubicka in *Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid)*, (Hrsg.: M. L. Di Lorenzo, R. Androsch), *Advances in Polymer Science*, Springer International Publishing, Cham, **2018**, S. 153–193.
- [134] N. Delpouve, L. Delbreilh, G. Stoclet, A. Saiter, E. Dargent, *Macromolecules* **2014**, *47*, 5186–5197.
- [135] K. Aou, S. L. Hsu, L. W. Kleiner, F.-W. Tang, *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 12322–12327.