Evenwichten tussen fluïde fasen in systemen van lineair polyetheen en etheen

Th.W. de Loos

**Delftse Universitaire Pers** 



Evenwichten tussen fluïde fasen

## in systemen van

# lineair polyetheen en etheen



C10047 89861





### Evenwichten tussen fluïde fasen

### in systemen van

### lineair polyetheen en etheen

### Proefschrift

ter verkrijging van de graad van doctor in de technische wetenschappen aan de Technische Hogeschool Delft, op gezag van de rector magnificus prof.ir. B.P.Th. Veltman, voor een commissie aangewezen door het college van dekanen te verdedigen op woensdag 18 februari 1981 te 16.00 uur

door

### Theodoor Willem de Loos

scheikundig ingenieur geboren te 's-Gravenhage



Delft University Press/1981

Dit proefschrift is goedgekeurd door de promotor Prof.dr.ir. G.A.M. Diepen

aan mijn moeder voor Greet en Erik

#### Voorwoord

Allen die op enigerlei wijze hebben bijgedragen aan het tot standkomen van dit proefschrift wil ik langs deze weg bedanken.

Prof.dr. R. Koningsveld en dr. L.A. Kleintjens van het Centraal Laboratorium, DSM dank ik voor de vele waardevolle discussies en voor het beschikbaar stellen van de polyetheenmonsters.

De gedachtenwisseling met prof.dr. R.N. Lichtenthaler over de inhoud van het proefschrift heb ik zeer op prijs gesteld.

Veel dank ben ik verschuldigd aan de heer W. Poot voor het vele experimentele werk dat hij ten behoeve van dit onderzoek heeft verricht en voor de prettige samenwerking in de afgelopen jaren. De heer J.H.F. Grondel dank ik voor zijn constructie- en tekenwerk en ir. C.J. Peters voor het omzetten van thermodynamische problemen in een voor de computer begrijpelijke taal. De betrokken medewerkers van de Metaalinstrumentmakerij van het Gebouw voor scheikunde wil ik bedanken voor het bouwen en repareren van meetapparatuur.

Het typewerk voor dit proefschrift is op kundige wijze verzorgd door mevrouw J. Esselink-Postma. De heer J.C. Ruis heeft het tekenwerk grotendeels voor zijn rekening genomen. Ook de heren J. Verbeek en J. van Willigen hebben bijgedragen aan het vervaardigen van de tekeningen. Het fotowerk werd verzorgd door de Foto-/reprografische dienst van het Gebouw voor scheikunde.

#### INHOUD

| Hoofdstuk | I   | INLEIDING   | 1      |
|-----------|-----|---|--------|
|           |     | 1 De fabricage van lage dichtheid polyetheen  | 1      |
|           |     | 2 Doel van het onderzoek  | 2      |
|           |     | 3 Literatuur  | 4      |
| Upofdatuk | тт  | EVENTITOUTEN THECEN DINTE FACEN IN DET CVCTEEM I INFAID   |        |
| HOOLUSLUK | LT  | EVENWICHTEN IUSSEN FLUTDE FASEN IN HEI SISTEEFI LINEAIK   | 5      |
|           |     | Turini dina   | 5      |
|           |     | $\frac{1}{2}  \text{Directions}  -\frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right] \left[ \frac{1}{2} - \frac{1}$ | כ<br>ד |
|           |     | 2 Dinatre n-aixaan + eineen systemen  | , , ,  |
|           |     | 3 Multicomponent polymeer + oplosmladel systemen  | 11     |
|           |     | 4 Literatuur  | 16     |
| Hoofdstuk | III | THERMODYNAMICA VAN POLYMEER + OPLOSMIDDEL SYSTEMEN  | 17     |
|           |     | 1 Inleiding   | 17     |
|           |     | 2 De karakterisering van polymeren en polymeeroplossingen   | 20     |
|           |     | 3 De Flory-Huggins theorie  | 22     |
|           |     | 4 De Prigogine-Flory-Patterson theorie  | 25     |
|           |     | 5 Evenwichtsvoorwaarden en kritische punten   | 30     |
|           |     | 6 Literatuur  | 34     |
| Hoofdstuk | TV  | APPARATUUR EN MEETMETHODE   | 37     |
|           |     | 1 Inleiding   | 37     |
|           |     | 2 De autoclaaf  | 37     |
|           |     | 3 De autoclaafopstelling  | 39     |
|           |     | 4 De vulmethodiek   | 43     |
|           |     | 5 De meetmethodiek  | 45     |
|           |     | 6 Literatuur  | 48     |

| Hoofdstuk V    | EXPERIMENTELE VLOKPUNTSCURVEN EN KRITISCHE LIJNEN  | 49  |
|----------------|--|-----|
|                | 1 Inleiding  | 49  |
|                | 2 Experimentele vlokpuntscurven                    | 49  |
|                | 3 Experimentele kritische lijnen                   | 61  |
|                | 4 Literatuur                                       | 73  |
|                |  |     |
| Hoofdstuk VI   | BEREKENDE VLOKPUNTSCURVEN                          | 75  |
|                | 1 Inleiding  | 75  |
|                | 2 De bepaling van de modelparameters               | 75  |
|                | 3 Berekeningsmethoden                              | 84  |
|                | 4 Resultaten en discussie                          | 86  |
|                | 5 Literatuur                                       | 97  |
|                |  |     |
| Appendix A     | DE PRECIPITATIEDREMPEL IN DE FLORY-HUGGINS THEORIE | 99  |
|                | 1 De precipitatiedrempel                           | 99  |
|                | 2 Berekeningsmethode                               | 101 |
|                | 3 Literatuur                                       | 103 |
|                |  |     |
| Appendix B     | KRITISCHE PUNTEN VOLGENS DE FLORY THEORIE          | 105 |
|                |  |     |
| Appendix C     | KARAKTERISERING VAN DE POLYETHEENMONSTERS          | 109 |
|                |  |     |
| Appendix D     | EXPERIMENTELE VLOKPUNTSISOPLETHEN                  | 113 |
|                |  |     |
| Samenvatting   |  | 131 |
|                |  |     |
| Summary        |  | 133 |
|                |  |     |
| Lijst van veel | gebruikte symbolen                                 | 135 |

#### Hoofdstuk I INLEIDING

#### 1 De fabricage van lage dichtheid polyetheen

De polymerisatie van etheen tot polyetheen bij hoge druk is een technisch zeer belangrijk proces. Volgens dit proces wordt jaarlijks 8 miljoen ton lage dichtheid polyetheen (LDPE) gefabriceerd [1]. Dit maakt het LDPE tot het wat betreft de geproduceerde hoeveelheid belangrijkste polyolefine. Naast de ammoniaksynthese volgens Haber is de fabricage van LDPE dan ook het belangrijkste, op technische schaal uitgevoerde hoge druk proces.

De fabricage van LDPE uit etheen vindt plaats in buisreactoren of geroerde autoclaven bij drukken van 1400 tot 3500 bar en temperaturen van 400 tot 600 K [1]. Hierbij wordt 10 tot 35% van het etheen omgezet tot polyetheen. De afscheiding van het polyetheen uit het reactiemengsel vindt plaats in een hoge druk afscheider bij 150 - 350 bar. Hierbij vormt zich een polyetheenrijke fase en een etheenrijke fase. Het etheen wordt na afscheiding van laag moleculaire polyolefinen naar de reactor teruggevoerd. Het polyetheen wordt na verdere ontgassing gegranuleerd.

Kennis van de ligging van de fasenevenwichten in het systeem polyetheen + etheen is niet alleen van belang voor het ontwerp van de hoge druk afscheider. Ook voor het bedrijven van de reactor is het noodzakelijk de begrenzing van het fluïde éénfasegebied en het fluïde tweefasengebied onder reactorcondities te kennen. Een scheiding van het reactiemengsel in een zware polymeerrijke fluïde fase en een lichte etheenrijke fluïde fase beĭnvloedt de kinetiek van de polymerisatie sterk, waardoor een ander product verkregen wordt. Bovendien ontstaat hierdoor een afzetting op de reactorwand van hoog moleculair materiaal met een slechte warmteoverdrachtscoëfficiënt, hetgeen plaatselijk tot overhitting kan leiden. Een onvoldoende warmteafvoer via de reactorwand kan leiden tot een explosieve omzetting van het etheen in koolstof en methaan.

#### 2 Doel van het onderzoek

De literatuurgegevens over de evenwichten tussen fluïde fasen in systemen van polyetheen + etheen zijn schaars [2-7] en hebben meestal betrekking op slecht gedefinieerde polyetheen + etheen systemen. Deels wordt dit veroorzaakt doordat gemeten is aan reagerende systemen, deels omdat essentiële informatie over de moleculairgewichtsverdeling en vertakkingsgraad van het polyetheen ontbreekt. Aangetoond is echter dat de moleculairgewichtsverdeling en de vertakkingsgraad van het polymeer van grote invloed zijn op fasenevenwichten in fluïde polymeer + oplosmiddel systemen [8,9]. De invloed van de vertakkingsgraad op de begrenzing van het éénfase fluïde gebied en het tweefasen fluïde gebied in systemen van polyetheen + etheen wordt geïllustreerd door figuur I.1.

Deze begrenzing ligt bij de in de figuur weergegeven systemen voor een lineair (onvertakt) polyetheen ongeveer 400 bar hoger dan voor een vertakt polyetheen met 5.18 eindgroepen/100 C-atomen en een vergelijkbare moleculairgewichtsverdeling. Pogingen om de ligging van de evenwichten tussen fluïde fasen in polyetheen + etheen systemen te berekenen worden eveneens bemoeilijkt door het ontbreken van voldoende experimentele gegevens waaraan de in de verschillende berekeningsmodellen gehanteerde parameters aangepast kunnen worden [9-11].

Het ontbreken van voldoende literatuurgegevens over de ligging van de evenwichten tussen fluïde fasen in systemen van polyetheen + etheen was voor ons aanleiding tot het opzetten van een systematisch onderzoek naar de ligging van deze evenwichten. Bij dit onderzoek wordt vooral aandacht besteed aan de invloed van moleculairgewicht, moleculairgewichtsverdeling en vertakkingsgraad van het polyetheen. Het uiteindelijke doel van dit onderzoek is te komen tot een thermodynamisch model waarmee de invloed van deze factoren voorspeld kan worden.

Het doel van het in dit proefschrift beschreven onderzoek is het experimenteel bepalen van de grenzen van het fluïde éénfasegebied en het fluïde tweefasengebied van een aantal systemen van lineair polyetheen + etheen, en na te gaan in hoeverre het mogelijk is met behulp van thermodynamische modellen deze fasengrenzen te voorspellen. De hiervoor benodigde, zo goed mogelijk gekarakteriseerde polyetheenmonsters zijn ter beschikking gesteld door het Centraal Laboratorium, DSM. Voor het experimenteel bepalen van de fasengrenzen is gekozen voor de synthetische methode, omdat met behulp van de synthetische methode bij hoge druk betere resultaten worden verkregen dan met de analytische methode en omdat de hiervoor benodigde apparatuur voorhanden was. Een nadeel van de synthetische methode is dat deze methode bewerkelijker is dan de analy-



Figuur I.1 Experimentele vlokpuntscurven in het systeem polyetheen + etheen bij 423.15 K

- lineair polyetheen,  $M_n = 8.6 \text{ kg/mol}, M_w = 55 \text{ kg/mol}$
- 0 vertakt polyetheen,  $M_n = 7 \text{ kg/mol}$ ,  $M_w = 54 \text{ kg/mol}$ ,  $\delta = 5.18 \text{ eindgroepen/100 C-atomen}$

tische methoden. Het polymeriseren van het etheen wordt tegengegaan door het toevoegen van een inhibitor. Voor de thermodynamische beschrijving van de onderzochte systemen is gekozen voor het roostermodel van Flory en Huggins [12] en de tegenwoordig veel toegepaste theorie van Prigogine, Flory en Patterson [13-16]. De keuze van deze modellen, die ontwikkeld zijn voor de vloeistoffase, wordt gerechtvaardigd door het feit dat de dichtheid van het polyetheen + etheen mengsel onder de door ons gebruikte experimentele omstandigheden (T: 130 -  $170^{\circ}$ C; p: 1000 - 2000 bar) vergelijkbaar is met de dichtheid van vloeistoffen.

3 Literatuur

- 1 G. Luft, Chem.-Ing.-Tech., 51, 960 (1979).
- 2 P. Ehrlich, J. Polym. Sci., A3, 131 (1965).
- 3 T. Swelheim, J. de Swaan Arons en G.A.M. Diepen, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, <u>84</u>, 261 (1965).
- 4 R. Steiner en K. Horlé, Chem.-Ing.-Tech., 44, 1010 (1972).
- 5 R. Steiner, Chem.-Ing.-Tech., 48, 533 (1976).
- 6 G. Luft en A. Lindner, Angew. Makrom. Chem., 56, 99 (1976).
- 7 F. Nees, Proefschrift, Karlsruhe, 1978.
- 8 R. Koningsveld, Proefschrift, Leiden, 1967.
- 9 L.A. Kleintjens, Proefschrift, Essex, 1979.
- 10 D.C. Bonner, D.P. Maloney en J.M. Prausnitz, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 13, 91 (1974).
- 11 D.D. Liu en J.M. Prausnitz, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., <u>19</u>, 205 (1980).
- 12 P.J. Flory, Principles of polymer chemistry, Cornell University Press, 1953.
- 13 I. Prigogine, The molecular theory of solutions, North-Holland Publ. Co., 1957.
- 14 P.J. Flory, Disc. Faraday Soc., 49, 7 (1970).
- 15 D. Patterson, Pure Appl. Chem., 31, 133 (1972).
- 16 D. Patterson en G. Delmas, Disc. Faraday Soc., 49, 98 (1970).

Hoofdstuk II EVENWICHTEN TUSSEN FLUIDE FASEN IN HET SYSTEEM LINEAIR POLY-ETHEEN + ETHEEN

#### 1 Inleiding

Lineair polyetheen is een polymere stof, die bestaat uit ketenmoleculen van verschillende ketenlengte. Deze ketenmoleculen zijn opgebouwd uit slechts één type monomeer eenheden: de  $(c^{H_2}-c^{H_2})$  groep. Een lineair polyetheen wordt nu gekarakteriseerd door een zogenaamde moleculairgewichtsverdeling<sup>\*</sup>, die voor de verschillende polyethenen verschillend is. Deze m.g.v. die aangeeft in welke verhouding de verschillende ketenlengtes in het polymeer aanwezig zijn is strikt gesproken discontinu. Omdat het verschil in moleculairgewicht (m.g.) van twee in ketenlengte opeenvolgende moleculen meestal klein is ten opzichte van het m.g. van deze moleculen wordt de m.g.v. in goede benadering weergegeven door een continue verdeling. In figuur II.1 is een voorbeeld van een m.g.v. weergegeven.



Figuur II.1 Voorbeeld van een moleculairgewichtsverdeling: gewichtsfractie w(M) van moleculen met m.g. M als functie van M

\* In de verdere tekst zal moleculairgewichtsverdeling worden afgekort met m.g.v. en moleculairgewicht met m.g.



Figuur II.2 Schematische weergave van de p-T projectie van de kritische lijnen van binaire n-alkaan + etheen systemen

Van de onderzochte polyethenen bestaat het polymeermonster met gemiddeld het laagste aantal monomeereenheden per molecuul uit moleculen met gemiddeld 200 koolstofatomen. Het valt te verwachten dat zowel het grote verschil in ketenlengte [1,2] tussen de etheenmoleculen en de polyetheenmoleculen als het polydisperse karakter [3,4] van het polyetheen van invloed zullen zijn op de ligging van de fasenevenwichten in het systeem polyetheen + etheen. Welke invloed het verschil in ketenlengte tussen de etheenmoleculen en de polyetheenmoleculen op deze evenwichten zal hebben is na te gaan aan de hand van binaire n-alkaan + etheen systemen. De invloed van de polydispersiteit van het polyetheen kan worden opgehelderd met behulp van het fasengedrag van een ternair systeem bestaande uit etheen en twee polymere polyetheen componenten.

#### 2 Binaire n-alkaan + etheen systemen

Een overzicht van het fasengedrag van binaire n-alkaan + etheen systemen wordt gegeven door Diepen en de Zeeuw [5]. In figuur II.2 zijn de druk-temperatuur projecties van de in de literatuur bekende kritische lijnen van etheen + n-alkaan systemen schematisch weergegeven. De kritische punten van de n-alkanen [6] verschuiven vanaf ethaan met toenemend koolstofgetal naar lagere druk en hogere temperatuur. De kritische lijnen van de systemen methaan + etheen, ethaan + etheen, propaan + etheen, n-butaan + etheen, n-heptaan + etheen en n-decaan + etheen lopen van het kritische punt van etheen [6] (T = 282.4 K, p = 50.4 bar) via een drukmaximum ononderbroken naar het kritische punt van het betrokken n-alkaan. Met toenemend koolstofgetal van het n-alkaan verschuift het drukmaximum van de kritische lijn naar hogere drukken en hogere temperaturen. In het systeem n-hexadecaan + etheen treedt ontmenging in de vloeistoffase op. Als gevolg hiervan bestaat de kritische lijn uit twee takken. De ene tak loopt van het kritische punt van etheen naar het bovenkritische eindpunt van het driefasenevenwicht vloeistof - vloeistof - gas (LLG), de andere tak van de kritische lijn loopt van het benedenkritische eindpunt van dit driefasenevenwicht via een drukmaximum naar het kritische punt van n-hexadecaan. Het temperatuurtraject waarover de ontmenging in de vloeistoffase optreedt is overigens maar klein; de temperatuur van het onderkritische eindpunt is ongeveer 283.7 K, de temperatuur van het bovenkritische eindpunt is lager dan 292.17 K. Het valt te verwachten dat het temperatuurtraject waarover de ontmenging zich uitstrekt met toenemend koolstofgetal van het n-alkaan groter zal worden. Hoewel dit niet direct uit literatuurgegevens volgt kan dit worden afgeleid uit het fasengedrag van n-alkaan + methaan systemen [7]. Dit is een





reeks systemen waarvan het fasengedrag grote overeenkomst vertoont met het fasengedrag van de reeks n-alkaan + etheen systemen en waarvan vrij veel literatuurgegevens voorhanden zijn.

Bij een verdere toename van het koolstofgetal van het n-alkaan treden bij de reeks n-alkanen + methaan systemen ten gevolge van de afnemende oplosbaarheid van het vaste n-alkaan in het vloeibare methaan ook evenwichten op van het vaste n-alkaan naast twee vloeibare fasen. Dit evenwicht ontmoet het vloeistof - vloeistof - gas evenwicht in een quadrupelpunt. Bij nog hogere koolstofgetallen verschuift het quadrupelpunt naar hogere temperaturen en passeert dit punt het bovenkritische eindpunt van de vloeistof - vloeistof - gas lijn, hetgeen tot gevolg heeft dat het vloeistof - vloeistof - gas evenwicht metastabiel wordt ten opzichte van het gebied vast n-alkaan in evenwicht met gas [8]. Zie figuur II.3. Een verdere verhoging van het koolstofgetal heeft geen verdere wijziging van het fasengedrag tot gevolg. In de reeks n-alkaan + etheen systemen behoren de systemen n-octacosaan + etheen en n-hexatriacontaan + etheen eveneens tot het type systemen met metastabiele ontmenging in de vloeistoffase. Zie de figuren II.2 en II.3. Het is dus aannemelijk dat binaire systemen bestaande uit een monodispers polyetheen en etheen ook tot dit type systemen behoren.

Uitgaande van figuur II.3 is het mogelijk zogenaamde p-x, T-x en p-T doorsneden te construeren. In deze doorsneden valt te zien welke één- en tweefasengebieden respectievelijk bij constante temperatuur, constante druk en constante brutosamenstelling stabiel voorkomen. In figuur II.4 zijn een aantal p-x doorsneden schematisch weergegeven voor temperaturen die zijn aangegeven in figuur II.3. In werkelijkheid liggen de sublimatiedruk van zuiver B in figuur II.4a en de kookdruk van zuiver B in figuur II.4b bij zeer lage drukken en is het kritische punt L  $\equiv$  G nog dichter naar de as  $x_{p}$  = 0 verschoven. Dit is een gevolg van het grote verschil in vluchtigheid van de beide componenten. In figuur II.5 is een T-x doorsnede bij een druk gelegen tussen de druk van het tripelpunt van component B en de druk van het kritische eindpunt q van de lijn  $S_{\rm B}L_2G$  schematisch weergegeven voor voor dit onderzoek relevante temperaturen. Ook in dit soort doorsneden ligt de samenstelling van het kritische punt L = G dicht bij de as  $x_{p} = 0$ , evenals de lijn die de samenstelling aangeeft van de met vloeistof in evenwicht verkerende gasfase. Een dergelijke asymmetrische ligging van een tweefasengebied wordt ook aangetroffen bij vloeistof - vloeistof ontmenging in polymeer + oplosmiddel systemen [1].

In figuur II.6 zijn de voor de interpretatie van metingen volgens de zogenaamde synthetische methode zo belangrijke p-T doorsneden weergegeven, in figuur II.6a voor brutosamenstellingen  $x_B < x_a$ , in figuur II.6b voor brutosa-





Figuur II.5 T-x doorsnede van figuur II.3 bij  $p = p_1$ 

menstellingen  $x_B > x_q$ , waarbij  $x_q$  de samenstelling van vloeistof- en gasfase in het kritische eindpunt q van de lijn  $S_BL_2G$  is. De in dit proefschrift beschreven metingen komen overeen met de overgangen  $G \rightarrow L_2 + G$  en  $L_2 \rightarrow L_2 + G$ , de begrenzingen van het  $L_2 + G$  gebied bij hoge drukken.

#### 3 Multicomponent polymeer + oplosmiddel systemen

De invloed van het polydisperse karakter van het polyetheen op het fasengedrag van het systeem polyetheen + etheen kan het eenvoudigst worden nagegaan aan de hand van het fasengedrag van een ternair systeem met etheen (E) en twee monodisperse lineaire polyethenen ( $PE_1$  en  $PE_2$ ) als componenten [3,4]. De samenstelling van een dergelijk systeem kan met twee onafhankelijke samenstellingsvariabelen x en y worden weergegeven in een gelijkbenige driehoek.

In figuur II.7 is het fasengedrag van dit systeem schematisch weergegeven in een P-x-y diagram bij een constante temperatuur, die hoger is dan de temperatuur van de tripelpunten van de componenten  $PE_1$  en  $PE_2$ . Het diagram is opgebouwd uit de zogenaamde binaire zijkanten, die gevormd worden door druk-samenstellingsdoorsneden van de binaire systemen E +  $PE_1$ , E +  $PE_2$  en  $PE_1$  +  $PE_2$  en



Figuur II.6 p-T doorsneden van figuur II.3 voor  $x < x_q$  en  $x > x_q$ 



Figuur II.7 Vloeistof-dampevenwicht in een ternair systeem bestaande uit etheen E en twee polyetheen componenten  $PE_1$  en  $PE_2$  bij constante temperatuur.  $C_1C_2C_3$ : kritische lijn; ADC<sub>2</sub>EB: binodale bij p =  $p_3$ ; AB en DE: nodenlijnen

ternaire x-y doorsneden bij een aantal aangegeven constante drukken  $p_1$  t/m  $p_8$ . De binaire druk-samenstelling doorsneden van de systemen E +  $PE_1$  en E +  $PE_2$  hebben de gedaante van figuur II.4c. De druk-samenstelling doorsnede van het systeem  $PE_1$  +  $PE_2$  wordt gevormd door een smalle vloeistof-damp lus. De punten A en B en D en E geven samenstellingen van met elkaar in evenwicht zijnde vloeistof- en gasfasen weer. Welke gasfase met welke vloeistoffase in evenwicht is wordt weergegeven door zogenaamde *nodenlijnen* (b.v. AB en DE). De verzameling van de punten  $ADC_2EB$  wordt de *binodale* genoemd. De verzameling van de kritische punten van de x-y doorsneden vormt de kritische lijn  $C_1C_2C_3$ . De verhouding van de hoeveelheden van de componenten in een bepaald polymeer

wordt bepaald door de m.g.v. Hierdoor liggen de samenstellingsvariabelen van het zuivere polymeer vast. Een polyetheen opgebouwd uit de componenten  $PE_1$  en  $PE_2$  kan dus worden weergegeven met een vast punt PE op de  $PE_1 - PE_2$  as. Brutosamenstellingen van mengsels van dit polyetheen met etheen liggen in de figuur in een plat vlak bepaald door de punten  $p_1$ , E en PE. Voor dergelijke mengsels is de lijn E(PE) de samenstellingsas. De doorsnijding van dit vlak met het oppervlak dat gevormd wordt door de binodalen wordt een *quasi-binaire doorsnede* van het ternaire systeem genoemd en is weergegeven in figuur II.8.



Figuur II.8 Quasi-binaire p-x doorsnede door het vlak p-E-PE van figuur II.7

Deze quasi-binaire doorsnede is van groot belang omdat door deze doorsnede de begrenzing van het éénfase fluïde gebied en het tweefasen fluïde gebied wordt vastgelegd. Experimenteel kan deze quasi-binaire doorsnede worden bepaald met behulp van de zogenaamde *synthetische methode*, waarbij door drukvariatie bij constante temperatuur visueel kan worden waargenomen bij welke druk de begrenzing van het éénfase en het tweefasen gebied voor een mengsel van polyetheen en etheen met bekende brutosamenstelling ligt. Verlaagt men uitgaande van een homogeen mengsel bij constante temperatuur langzaam de druk dan wordt het verschijnen van de tweede fase waargenomen als het verschijnen van een wolk van fijn verdeelde gasbelletjes of vloeistofdruppeltjes. In de engelstalige literatuur worden dergelijke quasi-binaire doorsneden daarom aangeduid met de naam *cloud-point curve*. De nederlandse benaming *vlokpuntscurve* is minder geschikt gekozen. De vorm van de vlokpuntscurve kan afgeleid worden uit figuur II.9.



Figuur II.9 Projecties van de binodalen uit figuur II.7 op de samenstellingsdriehoek. De kritische punten zijn weergegeven met cirkels. Enkele nodenlijnen zijn aangegeven

Figuur II.9 is de projectie van de binodalen uit figuur II.7, op de samenstellingsdriehoek. De snijpunten van de lijn E(PE) met de binodalen zijn punten van de vlokpuntscurve. Uit het verloop van de aangegeven nodenlijnen en de kritische lijn is duidelijk te zien, dat twee bij één druk (b.v. bij p<sub>3</sub>) gevonden snijpunten geen coëxisterende fasen voorstellen en dat het kritische punt niet op het maximum van de vlokpuntscurve behoeft te liggen, zoals dat het geval is bij werkelijk binaire systemen.

De samenstelling van mengsels van etheen en n polymere componenten kan worden weergegeven met n onafhankelijke variabelen in een n-dimensionale ruimte. Het fasengedrag van een dergelijk systeem kan bij constante temperatuur worden weergegeven in een n+1-dimensionaal druk-samenstellingsdiagram. Een bepaald polyetheen kan in de n-dimensionale samenstellingsruimte weer worden weergegeven door een punt PE, waarvan de ligging wordt bepaald door de m.g.v. van het polyetheen. De doorsnijding van het n+1-dimensionale oppervlak dat gevormd wordt door de binodalen met het platte vlak gevormd door de druk-as en de lijn E(PE), de samenstellingsas voor mengsels van etheen en het betrokken polyetheen, levert weer een vlokpuntscurve op van de gedaante van figuur II.8. Ook nu behoeft het maximum van de vlokpuntscurve geen kritisch punt te zijn en stellen de twee samenstellingen die in figuur II.8 gevonden werden bij één drukwaarde geen coëxisterende fasen voor. In navolging van Tompa [9] kan het drukmaximum van de vlokpuntscurve met de naam *precipitatiedrempel* aangeduid worden.

#### 4 Literatuur

- 1 P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, 1953.
- 2 G.M. Schneider in: Chemical Thermodynamics, ed. M.L. McGlashan, The Chemical Society, 1978, Vol. II.
- 3 H. Tompa, Polymer Solutions, Butterworths, 1956.
- 4 R. Koningsveld, Proefschrift, Leiden, 1967.
- 5 G.A.M. Diepen en M.A. de Zeeuw in: Ethylene and its Industrial Derivatives, ed. S.A. Miller, Ernest Benn Limited, 1969.
- 6 R.C. Reid, J.M. Prausnitz en T.K. Sherwood, The Properties of Gases and Liquids, McGraw Hill Inc., 1977.
- 7 H.J. van der Kooi, Proefschrift, Delft, 1981.
- 8 F.E.C. Scheffer, Heterogene Evenwichten, Uitgeverij Waltman, 1960.
- 9 H. Tompa, Trans. Faraday Soc., 46, 970 (1950).

#### 1 Inleiding

Volgens de thermodynamische evenwichtsvoorwaarden voor een tweefasenevenwicht in een gesloten systeem [1,2] zijn bij evenwicht de druk p en de temperatuur T in beide fasen gelijk, evenals de chemische potentialen van alle bij het evenwicht betrokken componenten. Dus

$$p = p' = p''$$
 (III.1)

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}' = \mathbf{T}'' \tag{III.2}$$

$$\mu'_{i} = \mu''_{i} \text{ voor alle i}$$
(III.3)

De twee fasen zijn aangegeven met ' en ". De chemische potentiaal  $\mu_{i}$  van component i is gedefinieerd door

$$\mu_{i} = (\delta G / \delta n_{i})_{p,T,\hat{n}_{i}}$$
(III.4)

of door de gelijkwaardige definitie

$$\mu_{i} = (\delta A / \delta n_{i})_{V,T,\hat{n}_{i}}$$
(III.5)

waarin G = de Gibbsenergie van het mengsel,

A = de Helmholtzenergie van het mengsel,

n; = het aantal mol. van component i in het mengsel,

V = het volume van het mengsel.

In principe is de chemische potentiaal van component i in een homogeen mengsel van N componenten een functie van de druk, de temperatuur en m onafhankelijke samenstellingsvariabelen f;:

$$\mu_{i} = \mu_{i}(p, T, f_{1}, f_{2}, \dots, f_{m})$$
(III.6)

met m = N - 1, waarbij

$$f_{i} = f_{i}(n_{1}, n_{2}, \dots, n_{N})$$
 (III.7)

Het tweefasenevenwicht wordt vastgelegd door 2 N variabelen, te weten p, T,  $f'_1$ ,  $f'_2$ , ....,  $f'_m$ ,  $f''_1$ ,  $f''_2$ , ....,  $f''_m$ , zodat als G gegeven is als

 $G = G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_N)$  (III.8)

en de druk of de temperatuur en de samenstelling van één van de twee fasen bekend is, met behulp van de N vergelijkingen (III.3) de overige N variabelen berekend kunnen worden. Met behulp van statisch thermodynamische modellen zijn uitdrukkingen voor G van de gedaante van vgl. (III.8) af te leiden. Twee voor polymeeroplossingen veel gebruikte modellen zijn het model van Flory [3] en Huggins [4] en het model van Prigogine [5], Flory [6] en Patterson [7]. Zie III.3 en III.4.

Koningsveld [8] heeft aangetoond dat de aanpasbare parameters in dit soort modellen vaak met succes kunnen worden berekend aan de hand van experimenteel bepaalde kritische punten. De thermodynamische relaties voor het kritische punt zijn afgeleid door Gibbs [1] en worden gegeven door

$$(D_{sp})_{T} = \begin{bmatrix} \delta^{2}\overline{A}/\delta\overline{V}^{2} & \delta^{2}\overline{A}/\delta\overline{V}\delta f_{1} & \delta^{2}\overline{A}/\delta\overline{V}\delta f_{2} & \dots & \delta^{2}\overline{A}/\delta\overline{V}\delta f_{m} \\ \delta^{2}\overline{A}/\delta\overline{V}\delta f_{1} & \delta^{2}\overline{A}/\delta f_{1}^{2} & \delta^{2}\overline{A}/\delta f_{1}\delta f_{2} & \dots & \delta^{2}\overline{A}/\delta f_{1}\delta f_{m} \\ \delta^{2}\overline{A}/\delta\overline{V}\delta f_{2} & \delta^{2}\overline{A}/\delta f_{1}\delta f_{2} & \delta^{2}\overline{A}/\delta f_{2}^{2} & \dots & \delta^{2}\overline{A}/\delta f_{2}\delta f_{m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \delta^{2}\overline{A}/\delta\overline{V}\delta f_{m} & \delta^{2}\overline{A}/\delta f_{1}\delta f_{m} & \delta^{2}\overline{A}/\delta f_{2}\delta f_{m} & \dots & \delta^{2}\overline{A}/\delta f_{m}^{2} \end{bmatrix} = 0$$

$$(III.9)$$

en

$$(D_{c})_{T} = \begin{pmatrix} \delta D_{sp} / \delta \overline{v} & \delta D_{sp} / \delta f_{1} & \delta D_{sp} / \delta f_{2} & \dots & \delta D_{sp} / \delta f_{m} \\ \delta^{2} \overline{A} / \delta \overline{v} \delta f_{1} & \delta^{2} \overline{A} / \delta f_{1}^{2} & \delta^{2} \overline{A} / \delta f_{1} \delta f_{2} & \dots & \delta^{2} \overline{A} / \delta f_{1} \delta f_{m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \delta^{2} \overline{A} / \delta \overline{v} \delta f_{m} & \delta^{2} \overline{A} / \delta f_{1} \delta f_{m} & \delta^{2} \overline{A} / \delta f_{2}^{2} & \dots & \delta^{2} \overline{A} / \delta f_{2} \delta f_{m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \delta^{2} \overline{A} / \delta \overline{v} \delta f_{m} & \delta^{2} \overline{A} / \delta f_{1} \delta f_{m} & \delta^{2} \overline{A} / \delta f_{2} \delta f_{m} & \dots & \delta^{2} \overline{A} / \delta f_{m}^{2} \\ (III.10)$$

of door de hieraan gelijkwaardige vergelijkingen

$$(D'_{sp})_{p,T} = \begin{vmatrix} \delta^2 \overline{G} / \delta f_1^2 & \delta^2 \overline{G} / \delta f_1 \delta f_2 & \dots & \delta^2 \overline{G} / \delta f_1 \delta f_m \\ \delta^2 \overline{G} / \delta f_1 \delta f_2 & \delta^2 \overline{G} / \delta f_2^2 & \dots & \delta^2 \overline{G} / \delta f_2 \delta f_m \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \delta^2 \overline{G} / \delta f_1 \delta f_m & \delta^2 \overline{G} / \delta f_2 \delta f_m & \dots & \delta^2 \overline{G} / \delta f_m^2 \end{vmatrix} = 0$$

$$(III.11)$$

en

 $(D_{c}^{*})_{p,T} = \begin{bmatrix} \delta D_{sp}^{*} / \delta f_{1} & \delta D_{sp}^{*} / \delta f_{2} & \delta D_{sp}^{*} / \delta f_{3} & \dots & \delta D_{sp}^{*} / \delta f_{m} \\ \delta^{2} \overline{G} / \delta f_{1} \delta f_{2} & \delta^{2} \overline{G} / \delta f_{2}^{2} & \delta^{2} \overline{G} / \delta f_{2} \delta f_{3} & \dots & \delta^{2} \overline{G} / \delta f_{2} \delta f_{m} \\ \delta^{2} \overline{G} / \delta f_{1} \delta f_{3} & \delta^{2} \overline{G} / \delta f_{2} \delta f_{3} & \delta^{2} \overline{G} / \delta f_{3}^{2} & \dots & \delta^{2} \overline{G} / \delta f_{3} \delta f_{m} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \delta^{2} \overline{G} / \delta f_{1} \delta f_{m} & \delta^{2} \overline{G} / \delta f_{2} \delta f_{m} & \delta^{2} \overline{G} / \delta f_{3} \delta f_{m} & \dots & \delta^{2} \overline{G} / \delta f_{3}^{2} \delta f_{m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \delta^{2} \overline{G} / \delta f_{1} \delta f_{m} & \delta^{2} \overline{G} / \delta f_{2} \delta f_{m} & \delta^{2} \overline{G} / \delta f_{3} \delta f_{m} & \dots & \delta^{2} \overline{G} / \delta f_{m}^{2} \end{bmatrix}$  (III.12)

Als voor de concentratievariabelen f bijvoorbeeld de mol. fracties, de volumefracties of de gewichtsfracties worden gebruikt, dienen voor  $\overline{G}$ ,  $\overline{A}$  en  $\overline{V}$  de Gibbsenergie, de Helmholtzenergie en het volume respectievelijk per mol., per gewichtseenheid of per volume-eenheid te worden genomen.

#### 2 De karakterisering van polymeren en polymeeroplossingen

Zoals in II.1 reeds gesteld is wordt een polymeer gekarakteriseerd door een m.g.v. Door de ontwikkeling van de gel permeatie chromatografie (GPC) is een methode ter beschikking gekomen waarmee de m.g.v. van een polymeer, hoewel niet absoluut, bepaald kan worden. Een indruk van de vorm van een m.g.v. kan verkregen worden uit de verhouding van het aantal gemiddelde m.g.  $M_n$ , het gewichtsgemiddelde m.g.  $M_w$  en het z-gemiddelde m.g.  $M_z$ . Deze m.g.'en zijn experimenteel direct bepaalbaar en als volgt gedefinieerd:

 $M_{n} = \sum_{i} n_{i} M_{i} / \sum_{i} n_{i}$ (III.13)

$$M_{W} = \sum_{i} n_{i} M_{i}^{2} / \sum_{i} n_{i} M_{i}$$
(III.14)

$$M_{z} = \sum_{i} n_{i} \frac{M_{i}^{3}}{i} \sum_{i} n_{i} \frac{M_{i}^{2}}{i}$$
(III.15)

Hierin is  $n_i$  het aantal mol. van polymeermoleculen met m.g.  $M_i$ .  $M_n$ ,  $M_w$  en  $M_z$  spelen een belangrijke rol in de verschillende thermodynamische betrekkingen voor polymeeroplossingen.

Bij de beschrijving van het gedrag van polymeeroplossingen worden vaak de gewichtsfractie en de segmentfractie als samenstellingsvariabelen gebruikt. In de verschillende theoriën voor polymeeroplossingen worden het oplosmiddelmolecuul en de polymeermoleculen in meestal even grote segmenten verdeeld. Voor een mengsel bestaande uit een oplosmiddel en m polymere componenten zijn deze samenstellingsvariabelen als volgt gedefinieerd,

gewichtsfractie oplosmiddel:

$$w_{o} = n_{o} M_{o} / (n_{o} M_{o} + \sum_{i=1}^{m} n_{i} M_{i})$$
 (III.16a)

gewichtsfractie polymeercomponent i:

$$w_{i} = n_{i} M_{i} / (n_{o} M_{o} + \sum_{i=1}^{m} n_{i} M_{i})$$
 (III.16b)

overall polymeergewichtsfractie:

$$w_{p} = \sum_{i=1}^{m} n_{i} M_{i} / (n_{o} M_{o} + \sum_{i=1}^{m} n_{i} M_{i})$$
  
= 
$$\sum_{i=1}^{m} w_{i} = 1 - w_{o}$$
 (III.16c)

segmentfractie oplosmiddel:

$$\phi_{0} = n_{0} r_{0} / (n_{0} r_{0} + \sum_{i=1}^{m} n_{i} r_{i})$$
(III.17a)

segmentfractie polymeercomponent i:

$$\phi_{i} = n_{i} r_{i} / (n_{o} r_{o} + \sum_{i=1}^{m} n_{i} r_{i})$$
(III.17b)

overall polymeersegmentfractie:

$$\phi_{p} = \sum_{i=1}^{m} n_{i} r_{i} / (n_{o} r_{o} + \sum_{i=1}^{m} n_{i} r_{i})$$

$$= \sum_{i=1}^{m} \phi_{i} = 1 - \phi_{o}$$
(III.17c)

waarin n = aantal mol. oplosmiddelmoleculen met m.g. M,

n; = aantal mol. polymeermoleculen met m.g. M;,

r = aantal segmenten in een oplosmiddelmolecuul,

r; = aantal segmenten in een polymeermolecuul met m.g. M;.

De wijze van opdelen van de moleculen in segmenten kan op een aantal manieren geschieden. Bepaalt men de verhouding van het aantal segmenten in een polymeermolecuul en in een oplosmiddelmolecuul uit

$$r_{i}/r_{o} = v_{p}^{o} M_{i}/v_{o}^{o} M_{o}$$
(III.18)

waarin  $v_p^o$  en  $v_o^o$  de specifieke volumina van het polymeer en het oplosmiddel zijn dan spreekt men in plaats van segmentfractie over volumefractie. Deelt men de moleculen op in segmenten ter grootte van een monomeereenheid dan spreekt men in plaats van segmentfractie over stammol. fractie [9] ("basic mole fraction" of "Grundmolenbruch"). Voor een polymeer + monomeer systeem zoals het systeem polyetheen + etheen zijn de stammol. fractie en de gewichtsfractie gelijk. Stelt men in het algemeen

$$r_i/r_o = \text{const. } M_i/M_o$$
 (III.19)

dan wordt het verband tussen de gewichtsfractie en \$\$\$\$\$\$\$\$\$\$\$\$\$\$; gegeven door

$$\phi_i = \text{const. } w_i / (w_0 + \text{const. } w_p)$$
(III.20)

De verschillende gemiddelden van de relatieve ketenlengte worden gedefinieerd door:

$$r_{n} = \sum_{i=1}^{m} n_{i} r_{i}^{M} r_{i}^{m} = \sum_{i=1}^{m} \phi_{i}^{M} r_{i}^{m} (\phi_{i}^{N} r_{i}) = 1 / \sum_{i=1}^{m} (\phi_{i}^{0} / r_{i}) =$$

$$= 1 / \sum_{i=1}^{m} (w_{i}^{0} / r_{i}) = \text{const. } r_{0} M_{n} / M_{0}$$

$$r_{w} = \sum_{i=1}^{m} n_{i} r_{i}^{2} / \sum_{i=1}^{m} n_{i} r_{i} = \sum_{i=1}^{m} \phi_{i} r_{i} / \sum_{i=1}^{m} \phi_{i} = \sum_{i=1}^{m} \phi_{i}^{0} r_{i} =$$

$$= \sum_{i=1}^{m} w_{i}^{0} r_{i} = \text{const. } r_{0} M_{w} / M_{0}$$

$$r_{z} = \sum_{i=1}^{m} n_{i} r_{i}^{3} / \sum_{i=1}^{m} n_{i} r_{i}^{2} = \sum_{i=1}^{m} \phi_{i} r_{i}^{2} / \sum_{i=1}^{m} \phi_{i} r_{i} = \sum_{i=1}^{m} \phi_{i}^{0} r_{i}^{2} / \sum_{i=1}^{m} \phi_{i}^{0} r_{i} =$$

$$= \sum_{i=1}^{m} w_{i}^{0} r_{i}^{2} / \sum_{i=1}^{m} w_{i}^{0} r_{i} = \text{const. } r_{0} M_{z} / M_{0}$$

$$(III.23)$$

waarbij het verband tussen de segmentfractie van polymeercomponent i in het mengsel  $\phi_i$  en in het oplosmiddelvrije polymeer  $\phi_i^o$  wordt gegeven door

$$\phi_{i} = \phi_{i}^{O} \phi_{p} \tag{III.24}$$

Vg1. (III.24) is de vergelijking voor de samenstellingsas E(PE) (hoofdstuk II.3, figuur II.9).

 $w_i^o$  is de gewichtsfractie van polymeercomponent i in het zuivere polymeer.

#### 3 De Flory-Huggins theorie

De aanzet voor de eerste, kwantitatief bruikbare theorie voor polymeeroplossingen werd in 1942 door Flory [10,11] en Huggins [12,13] gegeven. Zij leidden onafhankelijk van elkaar op basis van het reeds door Meyer [14,15] geintroduceerde roostermodel voor polymeeroplossingen een uitdrukking af voor de combinatorische mengentropie van een mengsel van lineaire ketenmoleculen en bij benadering bolvormige oplosmiddelmoleculen. Een polymeermolecuul wordt opgedeeld in segmenten ter grootte van een oplosmiddelmolecuul en het polymeer + oplosmiddel mengsel wordt in het model voorgesteld door een star rooster waarvan de roosterplaatsen bezet zijn met oplosmiddelmoleculen en segmenten van de polymeermoleculen. De combinatorische mengentropie van een dergelijk systeem kan berekend worden door het aantal mogelijke rangschikkingen van de polymeermoleculen over het rooster te berekenen:

$$\Delta_{\text{mix}} \overline{S}_{\text{comb}} / R = -\phi_0 \ln \phi_0 - (\phi_p / r) \ln \phi_p$$
 (III.25)

waarin  $\triangle_{mix} \overline{S}_{comb}$  = de combinatorische mengentropie per mol. roosterplaatsen, R = de gasconstante,

r = het aantal segmenten per ketenmolecuul.

In combinatie met een Van Laar-term voor de mengenthalpie verkrijgt men de bekende Flory-Huggins uitdrukking voor de Gibbsmengenergie:

 $\Delta_{\text{mix}} \bar{G}_{\text{F-H}}/\text{RT} = \phi_0 \ln \phi_0 + (\phi_p/\text{r}) \ln \phi_p + g \phi_0 \phi_p \qquad (\text{III.26})$ 

waarin  ${\rm A}_{\rm mix}~\overline{\rm G}_{\rm F-H}$  = de Gibbsmengenergie per mol. roosterplaatsen,

T = de absolute temperatuur,

g = de Van Laar-wisselwerkingsparameter.

De wisselwerkingsparameter g wordt gegeven door

$$g = z \Delta u_{op} / RT$$
 (III.27)

waarin z = het coördinatiegetal van het rooster,

∆u op = het verschil in wisselwerkingsenergie van een oplosmiddelmolecuul-polymeersegment contact en het rekenkundig gemiddelde van de wisselwerkingsenergie van een oplosmiddelmolecuul-oplosmiddelmolecuul contact en een polymeersegment-polymeersegment contact.

Op basis van hetzelfde model is een uitdrukking voor de Gibbsmengenergie af te leiden voor een systeem bestaande uit een oplosmiddel en m homologe polymeercomponenten:

$$\Delta_{\min} \overline{G}_{F-H}/RT = \phi_0 \ln \phi_0 + \sum_{i=1}^{m} \phi_i r_i^{-1} \ln \phi_i + g \phi_0 \phi_p$$
(III.28)

Strikt gesproken is de uitdrukking voor de combinatorische mengentropie, vgl. (III.25), alleen geldig voor niet te verdunde polymeeroplossingen. Het berekenen van het aantal mogelijke rangschikkingen van de polymeermoleculen over het rooster geschiedt namelijk door de polymeermoleculen segment na segment en molecuul na molecuul in het lege rooster te plaatsen. Hierbij wordt aangenomen dat de kans dat een bepaalde roosterplaats reeds bezet is met een polymeersegment gelijk is aan de fractie reeds met polymeersegmenten bezette roosterplaatsen. Deze aanname is bij een sterk verdunde polymeeroplossing niet reëel, omdat het relatief geringe aantal reeds aanwezige segmenten door de aanwezigheid van chemische bindingen niet willekeurig over het rooster ver-

deeld is. Voor de afleiding van de uitdrukking voor de mengenthalpie is een soortgelijke aanname gebruikt. Een kwalitatieve beschrijving van de zogenaamde verdunde-oplossingeffecten [16-18] is echter nog niet mogelijk. Hoewel bij fasenevenwichten in polymeeroplossingen vaak verdunde fasen betrokken zijn zal daarom noodgedwongen toch van vgl. (III.28) gebruik moeten worden gemaakt.

Uit experimenten blijkt dat de grootheid  $\Delta u_{op}$  niet zoals oorspronkelijk werd aangenomen constant is, maar vaak afhangt van de temperatuur, de overall polymeerconcentratie en het m.g. van het polymeer. De wisselwerkingsparameter g dient dan ook meer als een correctieparameter voor de Gibbsenergie opgevat te worden. Een meer verfijnde beschouwing van het roostermodel geeft reeds een uitdrukking van de vorm [19,20]:

$$g = (z - 2 + 2/r_p)(\Delta u_{op}/RT)(1 - \gamma \phi_p)^{-1}$$
(III.29a)

met

$$\gamma = 2(1 - r_{\rm p}^{-1})/z$$
 (III.29b)

Verwaarlozen we de termen in  $r_n^{-1}$  en voeren we een empirische entropiecorrectieparameter  $\alpha$  in dan resulteert de door Koningsveld en Kleintjens [20] gehanteerde wisselwerkingsparameter:

$$g = \alpha + \beta / (1 - \gamma \phi_p)$$
(III.30)

De temperatuurafhankelijkheid van g kan vaak met

$$\beta = \beta_0 + \beta_1 / T \tag{III.31}$$

worden beschreven. Met enige aanpassingen is dit verfijnde roostermodel ook voor oplossingen van vertakte polymeren toepasbaar [21].

Door Koningsveld is in samenwerking met anderen aangetoond (zie b.v. [18]), dat de Flory-Huggins theorie met vrucht aangewend kan worden voor de thermodynamische beschrijving van polymeeroplossingen onder atmosferische druk en in het bijzonder van vloeistof - vloeistof evenwichten in dit soort systemen. Een nadeel van de Flory-Huggins theorie is echter dat gebruik gemaakt wordt van een star rooster waarmee zowel het zuivere oplosmiddel, het oplosmiddel vrije polymeer en de oplossing beschreven wordt. Hierdoor is het niet mogelijk de bij menging optredende volume-effecten te beschrijven en ook niet de daarmee samenhangende bijdrage in de mengentropie en de mengenthalpie. Hoe-

wel dit formeel is op te lossen door g te beschouwen als een drukafhankelijke wisselwerkingsparameter zal de toepasbaarheid van de Flory-Huggins theorie toch beperkt blijven tot polymeer + oplosmiddel systemen met een vloeistofachtige dichtheid die weinig compressibel zijn. Een voorbeeld van een dergelijke drukafhankelijke g is gegeven door Koningsveld et al. [22], die een uitdrukking van de vorm

$$g = \beta_{00} + \beta_{01}/T + (\beta_{10} + \beta_{11}/T)p$$
 (III.32)

gebruikten om de metingen van Swelheim [23] aan het polyetheen + etheen te beschrijven.

#### 4 De Prigogine-Flory-Patterson theorie

Een beschrijving van de bij menging optredende volume-effecten is wel mogelijk met behulp van de theorie van Prigogine of de theorie van Flory. Prigogine en medewerkers [5,24,25] hebben het celmodel [26-28] in combinatie met een aantal uitdrukkingen voor de intermoleculaire potentiaal gebruikt voor de beschrijving van het thermodynamische gedrag van vloeibare polymeren en polymeeroplossingen. De theorie van Flory [29-31] is gebaseerd op een gegeneraliseerde Van der Waals-toestandssom. Patterson [32-34] heeft aangetoond dat de resultaten van de theorie van Flory afgeleid kunnen worden uit de theorie van Prigogine als het celmodel in combinatie met een  $(3,\infty)$ -Lennard-Jones-potentiaal wordt gebruikt. Hier zal alleen de eenvoudiger theorie van Flory worden behandeld, die overigens veel elementen uit de theorie van Prigogine in zich draagt en bovendien iets betere resultaten geeft [32,35].

De gegeneraliseerde Van der Waals-toestandssom voor een systeem met n moleculen luidt [28]:

$$Z = (1/n!)(v_f/\Lambda^3)^n (q_{r,v,e})^n [exp(-E_o/kT)]^n$$
(III.33)

waarin Z = de canonische toestandssom van het systeem,

k = de constante van Boltzmann,

- v<sub>e</sub> = het vrije volume per molecuul,
- $\Lambda = h/(2\pi m kT)^{1/2}$ , met h de constante van Planck en m de massa van een molecuul,
- q<sub>r,v,e</sub> = de moleculaire toestandssom voor rotatie, vibratie en electronenbeweging, d.i. voor één molecuul,

 $E_o =$  de gemiddelde intermoleculaire potentiële energie. Volgens Prigogine [5,24] kan  $q_{r,v,e}$  worden opgedeeld in een intern gedeelte  $q_{int}$  en in een extern gedeelte  $q_{ext}$ :

$$q_{r,v,e} = q_{int}(T) \cdot q_{ext}(T,V)$$
(III.34)

Het interne gedeelte is slechts afhankelijk van de temperatuur en wordt veroorzaakt door bewegingen in het molecuul, zoals de electronenbeweging, die praktisch onafhankelijk zijn van de omgeving van het molecuul. Het externe gedeelte is afhankelijk van de temperatuur én het volume en wordt veroorzaakt door die bewegingen die wel beïnvloed worden door de omgeving van het molecuul. Voor kleine bolvormige moleculen wordt in het algemeen aangenomen dat de bijdragen van rotatie en vibratie in  $q_{r,v,e}$  onafhankelijk van de dichtheid zijn, zodat voor dit soort systemen geldt  $q_{ext} = 1$ . Voor ketenmoleculen is dit echter zeker niet het geval. Voor een r-meer stelde Prigogine het totaal aantal externe vrijheidsgraden per molecuul, inclusief de drie translatievrijheidsgraden die leiden tot de term  $(v_r/\Lambda^3)$  in vgl. (III.33) gelijk aan 3rc.

De toestandssom van Flory [6,30] voor een systeem van n moleculen met elk r segmenten wordt gegeven door:

$$Z = Z_{comb} (v_f / \Lambda^3)^{nrc} [exp(-E_o / kT)]^n$$
(III.35)

waarin Z = de combinatorische toestandssom,

v<sub>f</sub> = het vrije volume per segment.

Aangenomen is dat elke externe vrijheidsgraad  $(v_f/\Lambda^3)^{1/3}$  aan de toestandssom bijdraagt.

Voor de berekening van  $v_f$  gebruikt Flory een generalisatie van de toestandssom van Tonks [36] voor een ééndimensionaal systeem van n elkaar niet aantrekkende, harde bollen:

$$v_{f} = \lambda (v^{1/3} - v^{\star 1/3})^{3}$$
(III.36)

waarin  $\lambda$  = een geometrische pakkingsfactor,

v = het volume per segment (= V/nr),

v\* = het harde kernvolume van een segment.

De intermoleculaire potentiële energie wordt volgens Flory gegeven door:

$$E_{o} = - rs\eta/2v \tag{III.37}$$
waarin s = het aantal intermoleculaire contacten per segment,

n/v = de gemiddelde contactenergie voor de wisselwerking tussen twee contactplaatsen.

Met behulp van de bekende relatie

$$p = -\delta A/\delta v = \delta (kT \ln Z)/\delta v$$
(III.38)

vinden we uit vgl. (III.35) in combinatie met vgl. (III.36) en vgl. (III.37) de toestandsvergelijking:

$$\int_{v}^{v} \sqrt{2} = \frac{v^{1/3}}{v^{1/3}} - \frac{v^{1/3}}{v^{1/3}} - \frac{1}{v^{1/3}} - \frac{1}{v^{1/3}} - \frac{1}{v^{1/3}}$$
 (III.39a)

met

$$\tilde{p} = p/p^{\star}$$
 (III.39b)

$$\breve{T} = T/T^{\star}$$
 (III.39c)

$$\dot{v} = v/v^{\star}$$
 (III.39d)

In de toestandsvergelijking, die hier in de vorm van een gereduceerde toestandsvergelijking is gegeven, dragen alleen de volumeafhankelijke termen uit vgl. (III.35) bij. De reductieparameters  $p^*$  en  $T^*$  zijn gedefinieerd door:

$$p^{\star} = s_{\eta}/(2v^{\star 2}) \tag{III.40a}$$

$$\mathbf{T}^{\star} = \mathrm{sn}/(2\mathrm{kv}^{\star}\mathrm{c}) \tag{III.40b}$$

p<sup>\*</sup>, T<sup>\*</sup>, v<sup>\*</sup> en c zijn onderling verbonden via de vergelijking

$$p^{\mathbf{x}}\mathbf{v}^{\mathbf{x}}/(\mathbf{k}\mathbf{T}^{\mathbf{x}}) = c \tag{III.40c}$$

Door de keuze van de potentiaal is vgl. (III.35) slechts toepasbaar op fluïda met een hoge dichtheid. Bij lage dichtheden gaat de toestandsvergelijking ook niet over in de ideale gaswet. Uit vgl. (III.39) volgt namelijk

$$\lim_{V \to \infty} (pV/n RT) = rc$$
(III.41)

Voor de beschrijving van polymeermengsels wordt gebruik gemaakt van een

zogenaamde one-fluid theorie. Dit houdt in dat het mengsel beschreven wordt met dezelfde toestandsvergelijking als de zuivere componenten. De stofafhankelijke parameters van het mengsel worden via mengregels berekend uit de stofafhankelijke parameters van de zuivere stoffen. De toestandssom van een mengsel van een oplosmiddel ( $r_0 = 1$ ) en m homologe polymeercomponenten wordt nu

$$Z = \text{constante.} Z_{\text{comb}} \left( \sqrt[\infty]{1/3} - 1 \right)^{3 \text{rnc}} \left[ \exp\left(-\frac{E_0}{kT} \right) \right]^n$$
(III.42)

n, r en c worden gegeven door:

$$n = n_{o} + \sum_{i=1}^{m} n_{i}$$
(III.43)

$$\bar{\mathbf{r}} = (\mathbf{n}_{0} + \sum_{i=1}^{m} \mathbf{n}_{i} \mathbf{r}_{i})/\mathbf{n}$$
(III.44)

$$\overline{c} = (n_{o} c_{o} + \sum_{i=1}^{m} n_{i} r_{i} c_{p})/\overline{rn} = \phi_{o} c_{o} + \phi_{p} c_{p}$$
(III.45)

Het oplosmiddel en het polymeer worden respectievelijk met de indices o en p aangeduid.

De intermoleculaire energie van het mengsel vinden we uit

$$E_{0} = -\bar{r} \bar{s} \bar{\eta}/2v \qquad (III.46)$$

waarbij s en n worden gedefinieerd door:

$$\overline{s} = \phi_0 s_0 + \phi_p s_p$$
(III.47)

$$\overline{\eta} = \theta_0^2 \eta_{00} + 2 \theta_0 \theta_p \eta_{0p} + \theta_p^2 \eta_{pp}$$
(III.48)

 $\boldsymbol{\theta}_{o}, \ \boldsymbol{\theta}_{p}$  = de contactplaatsfractie van oplosmiddel, respectievelijk polymeer.

 $\theta_{o}$  en  $\theta_{p}$  vinden we uit:

$$\theta_{o} = n_{o} s_{o} / (n_{o} s_{o} + \sum_{i=1}^{m} n_{i} r_{i} s_{p}) = \phi_{o} s_{o} / (\phi_{o} s_{o} + \phi_{p} s_{p})$$
(III.49a)

$$\Theta_{p} = \sum_{i=1}^{m} n_{i} r_{i} s_{p} / (n_{o} s_{o} + \sum_{i=1}^{m} n_{i} r_{i} s_{p}) = \phi_{p} s_{p} / (\phi_{o} s_{o} + \phi_{p} s_{p}) (\text{III.49b})$$

Stellen we

$$\Delta \eta = \eta_{oo} + \eta_{pp} - 2\eta_{op}$$
(III.50)

dan vinden we uit

$$p^{\ddagger} = \bar{s} \bar{n} / (2v^{\ddagger 2})$$
 (III.51)

$$\mathbf{p}^{\mathbf{x}} = \phi_{o} \ \mathbf{p}_{o}^{\mathbf{x}} + \phi_{p} \ \mathbf{p}_{p}^{\mathbf{x}} - \phi_{o} \ \theta_{p} \ \mathbf{X}_{op}$$
(III.52)

met

$$X_{op} = s_{o} \Delta \eta / (2v^{2})$$
(III.53)

en uit

$$T^{\star} = p^{\star} v^{\star} / (\bar{c} k)$$
 (III.54)

$$\mathbf{T}^{\star} = \mathbf{p}^{\star} / (\phi_{o} \ \mathbf{p}_{o}^{\star} \ \mathbf{T}_{o}^{\star-1} + \phi_{p} \ \mathbf{p}_{p}^{\star} \ \mathbf{T}_{p}^{\star-1})$$
(III.55)

 $X_{op}$  is een aanpasbare mengselinteractieparameter.

Uit A = - kT ln Z vinden we de Helmholtzenergie per mol. roosterplaatsen:

$$\overline{A} = \overline{A}_{comb} - 3RT(\phi_0 c_0 + \phi_p c_p) \ln (v^{1/3} - 1) - p^{\bigstar} \overline{v}^{\bigstar}/v^{(111.56)}$$

waarin  $\overline{\mathrm{A}}$  = de Helmholtzenergie per mol. segmenten,

 $\bar{A}_{c\,omb}$  = de combinatorische Helmholtzenergie per mol. segmenten,  $\bar{V}^{\star}$  = het harde kern volume per mol. segmenten.

Uit vgl. (III.56) volgt voor de Helmholtzmengenergie A per mol. segmenten:

$$\Delta_{\text{mix}} \ \overline{A} = \Delta_{\text{mix}} \ \overline{A}_{\text{comb}} - 3RT(\phi_{o} \ c_{o} + \phi_{p} \ c_{p}) \ \ln \ (\overset{\sim}{v}^{1/3} - 1) + 3RT \ \phi_{o} \ c_{o} \ \ln \ (\overset{\sim}{v}^{1/3}_{o} - 1) + 3RT \ \phi_{p} \ c_{p} \ \ln \ (\overset{\sim}{v}^{1/3}_{p} - 1) - p^{\star} \ \overline{v}^{\star}/\overset{\sim}{v} + \phi_{o} \ p^{\star}_{o} \ \overline{v}^{\star}/\overset{\sim}{v}_{o} + \phi_{p} \ p^{\star}_{p} \ \overline{v}^{\star}/\overset{\sim}{v}_{p}$$
(III.57)

 $\tilde{v}_{o}$  en  $\tilde{v}_{p}$  zijn de gereduceerde volumina van respectievelijk het oplosmiddel en het polymeer bij de druk en temperatuur van het mengsel. In de Flory theorie wordt nu  $\Delta_{mix} \bar{A}_{comb}$  gelijk gesteld aan  $\Delta_{mix} \bar{A}_{comb}$ .F-H:

$$\Delta_{\min} \bar{A}_{comb} = RT(\phi_0 \ln \phi_0 + \sum_{i=1}^{m} \phi_i r_i^{-1} \ln \phi_i)$$
(III.58)

Vergelijken we vgl. (III.57) met vgl. (III.26) en vgl. (III.29) dan blijkt vgl. (III.57) over te gaan in vgl. (III.26) en vgl. (III.29) als we stellen

$$\overset{\circ}{\mathbf{v}} = \overset{\circ}{\mathbf{v}}_{\mathbf{o}} = \overset{\circ}{\mathbf{v}}_{\mathbf{p}} = 1$$
 (III.59)

$$\Delta \eta / 2 \mathbf{v}^{\star} = \Delta \mathbf{u}_{\text{OD}} \tag{III.60}$$

$$s_{z}/s_{z} = (z - 2)/z = (1 - \gamma)$$
 (III.61)

# 5 Evenwichtsvoorwaarden en kritische punten

Uitgaande van een Flory-Huggins uitdrukking voor de Gibbsmengenergie van de gedaante

$$\Delta_{\min} \overline{G}/RT = \phi_0 \ln \phi_0 + \sum_{i=1}^{m} \phi_i r_i^{-1} \ln \phi_i + \phi_0 \phi_p [\alpha + \beta(p, T)/(1 - \gamma \phi_p)]$$
(III.62)

kunnen met behulp van vgl. (III.4) de volgende uitdrukkingen voor de chemische potentialen worden afgeleid:

$$\mu_{o}/RT = \mu_{o}^{\star}/RT + \ln \phi_{o} + (1 - 1/r_{n})\phi_{p} + [\alpha + \beta(1 - \gamma)/(1 - \gamma \phi_{p})^{2}]\phi_{p}^{2}$$
(III.63a)  
$$\mu_{i}/RT = \mu_{i}^{\star}/RT + \ln \phi_{i} + 1 - r_{i}\phi_{p}/r_{n} - r_{i}\phi_{o} + [\alpha + \beta/(1 - \gamma \phi_{p})^{2}]r_{i}\phi_{o}^{2}$$

(III.63b)

 $\mu_0^{\star}$  en  $\mu_1^{\star}$  zijn de chemische potentialen van het zuivere oplosmiddel respectievelijk van de zuivere polymeercomponent i bij de druk en temperatuur van het mengsel. De evenwichtsvoorwaarde, vgl. (III.3), leidt tot de volgende vergelijkingen:

$$\ln \phi_{o}' + (1 - 1/r_{n}')\phi_{p}' + [\alpha + \beta(1 - \gamma)/(1 - \gamma \phi_{p}')^{2}]\phi_{p}'^{2} = \\ \ln \phi_{o}'' + (1 - 1/r_{n}'')\phi_{p}'' + [\alpha + \beta(1 - \gamma)/(1 - \gamma \phi_{p}'')^{2}]\phi_{p}''^{2} \qquad (III.64a)$$
$$\ln \phi_{i}' - r_{i} \phi_{p}'/r_{n}' - r_{i} \phi_{o}' + [\alpha + \beta/(1 - \gamma \phi_{p}'^{2})]r_{i} \phi_{o}'^{2} = \\ \ln \phi_{i}'' - r_{i} \phi_{p}''/r_{n}'' - r_{i} \phi_{o}'' + [\alpha + \beta/(1 - \gamma \phi_{p}''^{2})]r_{i} \phi_{o}''^{2} \qquad (III.64b)$$

Bij het oplossen van dit stelsel vergelijkingen kan met vrucht gebruik gemaakt worden van de door Flory [3] gedefinieerde verdelingscoëfficiënt:

$$\phi_{i}^{"}/\phi_{i}^{!} = \exp(\sigma r_{i})$$
(III.65a)

met

σ

$$= \ln(\phi_{o}^{"}/\phi_{o}^{'}) + 2\alpha(\phi_{p}^{"} - \phi_{p}^{'}) + \beta[(1 - 2\phi_{p}^{'} + \gamma \phi_{p}^{'2})/(1 - \gamma \phi_{p}^{'})^{2} - (1 - 2\phi_{p}^{"} + \gamma \phi_{p}^{"2})/(1 - \gamma \phi_{p}^{"})^{2}]$$
(III.65b)

De precipitatiedrempel wordt vastgelegd door de vergelijking [37,38]

$$\sum_{i=1}^{m} \frac{\phi_{i}^{"} - \phi_{i}^{'}}{r_{i}} + (\phi_{o}^{"} - \phi_{o}^{'}) [2\alpha + 2\beta(1 - \gamma)/(1 - \gamma \phi_{p}^{'})^{3} - 1/\phi_{o}^{'}](1 - \phi_{o}^{'}) = 0$$
(III.66)

De afleiding van deze vergelijking wordt gegeven in appendix A.

Koningsveld [8] heeft vgl. (III.11) en vgl. (III.12), de relaties voor het kritische punt, uitgewerkt voor een Gibbsmengenergie van de gedaante van vgl. (III.28) met een concentratie afhankelijke wisselwerkingsparameter  $g = g(\phi_p)$  tot:

$$1/(1 - \phi_{p}) - 2g + 2(1 - 2\phi_{p}) \delta g/\delta \phi_{p} + \phi_{o} \phi_{p} \delta^{2}g/\delta \phi_{p}^{2} = -1/(\phi_{p} r_{w}) (III.67)$$

en

$$\frac{1}{(1 - \phi_{p})^{2} - 6\delta g/\delta \phi_{p} + 3(1 - 2\phi_{p})\delta^{2}g/\delta \phi_{p}^{2} + \phi_{p}(1 - \phi_{p})\delta^{3}g/\delta \phi_{p}^{3} = r_{z}^{2}/(r_{w}^{2}\phi_{p}^{2})$$
(III.68)

Opvallend is dat de ligging van het kritische punt slechts afhankelijk is van

 $r_w en r_z en dus van M_w en M_z en niet van de gehele m.g.v. Voor een systeem dat voldoet aan vgl. (III.30) vinden we nu voor het kritische punt [20]:$ 

$$2[\alpha + \beta(1 - \gamma)/(1 - \gamma \phi_p)^3] - 1/(\phi_p r_w) - 1/\phi_o = 0$$
 (III.69)

en

$$6\beta\gamma(1 - \gamma)/(1 - \gamma \phi_p)^4 + r_z/(r_w^2 \phi_p^2) - 1/\phi_o^2 = 0$$
 (III.70)

Uit vgl. (III.5), vgl. (III.57) en vgl. (III.58) vinden we de uitdrukkingen voor de chemische potentialen voor de Flory theorie:

$$\mu_{o}/RT = \mu_{o}^{\star}/RT + \ln \phi_{o} + (1 - 1/r_{n})\phi_{p} + (\overline{v}^{\star}/R) \{ (3p_{o}^{\star}/T_{o}^{\star}) \ln [(v_{o}^{1/3} - 1)/(v_{o}^{1/3} - 1)] + (p/T)(v_{o}^{\star} - v_{o}^{\star}) + (p_{o}^{\star}/T)(v_{o}^{-1} - v_{o}^{-1}) + (X_{op}/T)\theta_{p}^{2}/v_{o}^{\star} \}$$
(III.71a)

$$\mu_{i}/RT = \mu_{i}^{*}/RT + \ln \phi_{i} + 1 - r_{i} \phi_{p}/r_{n} - r_{i} \phi_{o} + (r_{i} \overline{v}^{*}/R) \{ (3p_{p}^{*}/T_{p}^{*}) \ln [(v_{p}^{1/3} - 1)/(v_{p}^{1/3} - 1)] + (p/T)(v_{p}^{*} - v_{p}^{*}) + (p_{p}^{*}/T)(v_{p}^{*-1} - v_{p}^{*-1}) + (X_{op}/T)(s_{p}/s_{o})\theta_{o}^{2}/v_{f}^{*}$$
(III.71b)

In dit geval leidt de evenwichtsvoorwaarde, vgl. (III.3), tot:

$$\begin{aligned} \ln \phi_{o}^{*} + (1 - 1/r_{n}^{*})\phi_{p}^{*} + \\ &+ (\overline{v}^{*}/R)[(3p_{o}^{*}/T_{o}^{*}) \ln (\overline{v}^{*})^{1/3} - 1)^{-1} + (p/T)\overline{v}^{*} - (p_{o}^{*}/T)\overline{v}^{*})^{-1} + \\ &+ (X_{op}^{*}/T)\theta_{p}^{*2}/\overline{v}^{*}] = \\ \\ \ln \phi_{o}^{*} + (1 - 1/r_{n}^{*})\phi_{p}^{*} + \\ &+ (\overline{v}^{*}/R)[(3p_{o}^{*}/T_{o}^{*}) \ln (\overline{v}^{*})^{1/3} - 1)^{-1} + (p/T)\overline{v}^{*} - (p_{o}^{*}/T)\overline{v}^{*})^{-1} + \\ &+ (X_{op}^{*}/T)\theta_{p}^{*2}/\overline{v}^{*}] \end{aligned}$$
(III.72a)

en

$$\ln \phi_{i}^{*} - r_{i} \phi_{p}^{*} / r_{n}^{*} - r_{i} \phi_{o}^{*} + + (r_{i} \bar{\nabla}^{*} / R) [(3p_{p}^{*} / r_{p}^{*}) \ln (\bar{\nabla}^{*} ^{1/3} - 1)^{-1} + (p/T) \bar{\nabla}^{*} - (p_{p}^{*} / T) \bar{\nabla}^{*} ^{-1} + + (X_{op} / T) (s_{p} / s_{o}) \theta_{o}^{*2} / \bar{\nabla}^{*} ] = \ln \phi_{i}^{*} - r_{i} \phi_{p}^{*} / r_{n}^{*} - r_{i} \phi_{o}^{*} + + (r_{i} \bar{\nabla}^{*} / R) [(3p_{p}^{*} / r_{p}^{*}) \ln (\bar{\nabla}^{*} ^{1/3} - 1)^{-1} + (p/T) \bar{\nabla}^{*} - (p_{p}^{*} / T) \bar{\nabla}^{*} ^{*-1} + + (X_{op} / T) (s_{p} / s_{o}) \theta_{o}^{*2} / \bar{\nabla}^{*} ]$$
 (III.72b)

Voor  $\sigma$  vinden we:

$$\sigma = \ln (\phi_{o}^{"}/\phi_{o}^{'}) + (\overline{v}^{*}/R) \{ (3p_{o}^{*}/T_{o}^{*} - 3p_{p}^{*}/T_{p}^{*}) \ln [(\tilde{v}^{*})^{1/3} - 1)/(\tilde{v}^{*})^{1/3} - 1) \} + (p_{o}^{*}/T - p_{p}^{*}/T) (\tilde{v}^{*})^{-1} - \tilde{v}^{*})^{-1} + (X_{op}^{*}/T) [\theta_{p}^{"2}/\tilde{v}^{*} - \theta_{p}^{*2}/\tilde{v}^{*} - (s_{p}^{*}/s_{o})(\theta_{o}^{"2}/\tilde{v}^{*} - \theta_{o}^{*2}/\tilde{v}^{*})] \}$$
(III.73)

Ook in dit geval kunnen de vergelijkingen voor het kritisch punt worden uitgewerkt (appendix B). Het resultaat kan worden uitgedrukt in de volgende vergelijkingen:

$$(\delta^{2}\overline{A}/\delta\overline{V}^{2}) (L r_{w} \phi_{p}/RT + 1) - (\delta^{2}\overline{A}/\delta\overline{V} \delta\phi_{p})^{2} r_{w} \phi_{p}/RT = 0$$

$$(III.74)$$

$$(\delta^{3}\overline{A}/\delta\overline{V}^{3}) (L r_{w} \phi_{p}/RT + 1)^{2} + (\delta^{2}\overline{A}/\delta\overline{V}^{2}) (\delta^{2}\overline{A}/\delta\phi_{p} \delta\overline{V}) r_{z}/RT +$$

$$- 3 (\delta^{3}\overline{A}/\delta\overline{V}^{2} \delta\phi_{p}) (\delta^{2}\overline{A}/\delta\phi_{p} \delta\overline{V}) (L r_{w} \phi_{p}/RT + 1) r_{w} \phi_{p}/RT +$$

$$+ 3 (\delta^{2}\overline{A}/\delta\overline{V}^{2}) (\delta^{3}\overline{A}/\delta\overline{V} \delta\phi_{p}^{2}) (L r_{w} \phi_{p}/RT + 1) r_{w} \phi_{p}/RT +$$

$$- (\delta^{2}\overline{A}/\delta\overline{V}^{2}) (\delta L/\delta\phi_{p}) (\delta^{2}\overline{A}/\delta\phi_{p} \delta\overline{V}) (r_{w} \phi_{p}/RT)^{2} = 0$$

$$(III.75)$$

met

$$L = RT[(1 - \phi_p)^{-1} - 2\overline{v}^{*2}(\overline{v} RT)^{-1} X_{op}(1 - \gamma')^2(1 - \gamma' \phi_p)^{-3}]$$
(III.76)

$$\begin{split} \delta L/\delta \phi_{p} &= \operatorname{RT} \left[ \left( 1 - \phi_{p} \right)^{-2} - 6 \overline{v}^{\star 2} (\overline{v} \operatorname{RT})^{-1} \operatorname{X}_{op} \gamma' (1 - \gamma')^{2} (1 - \gamma' \phi_{p})^{-4} \right] \\ (\operatorname{III.77}) \\ \delta^{2} \overline{A}/\delta \overline{v}^{2} &= \operatorname{RT} \ \overline{c} \ v^{1/3} (v^{1/3} - 1)^{-1} \ \overline{v}^{-2} + \operatorname{RT} \ \overline{c} \ v^{-2/3} (v^{1/3} - 1)^{-2} (3 \overline{v}^{\star} \overline{v})^{-1} + \\ &- 2 \overline{v}^{\star 2} \ p^{\star} \ \overline{v}^{-3} \\ (\operatorname{III.78}) \\ \delta^{2} \overline{A}/\delta \phi_{p} \ \delta \overline{v} &= - \operatorname{RT} (c_{p} - c_{o}) v^{1/3} (v^{1/3} - 1)^{-1} \ \overline{v}^{-1} + \\ &+ v^{-2} \left[ p_{p}^{\star} - p_{o}^{\star} - \operatorname{X}_{op} (1 - \gamma') (1 - 2 \phi_{p} + \gamma' \phi_{p}^{2}) (1 - \gamma' \phi_{p})^{-2} \right] \\ (\operatorname{III.79}) \\ \delta^{3} \overline{A}/\delta \overline{v}^{3} &= - 2 \operatorname{RT} \ \overline{c} \ \overline{v}^{-3} \ v^{1/3} (v^{1/3} - 1)^{-1} - \\ &- 2 \operatorname{RT} \ \overline{c} (3 \overline{v}^{\star})^{-1} (\overline{v})^{-2} \ v^{-2/3} (v^{1/3} - 1)^{-2} + \\ &- 2 \operatorname{RT} \ \overline{c} (9 \overline{v})^{-1} \ \overline{v}^{\star - 2} (v^{-5/3} - 2 v^{-4/3}) (v^{1/3} - 1)^{3} + 6 \overline{v}^{\star 2} \ p^{\star} \ \overline{v}^{-4} \\ (\operatorname{III.80}) \end{split}$$

$$\delta^{3}\overline{A}/\delta\overline{V} \ \delta\phi_{p}^{2} = 2v^{-2} \ x_{op}(1 - \gamma')^{2}(1 - \gamma' \ \phi_{p})^{-3}$$
(III.82)  
$$\gamma' = 1 - s_{p}/s_{o}$$
(III.83)

6 Literatuur

- 1 J.W. Gibbs, Collected Works, Vol. I, Dover Publ. Reprint, 1961.
- 2 K. Denbigh, The principles of chemical equilibrium, Cambridge University Press, 1971.
- 3 P.J. Flory, Principles of polymer chemistry, Cornell University Press, 1953.

4 M.L. Huggins, Ann. N.Y. Acad. Sci., <u>43</u>, 1 (1942).

- 5 I. Prigogine, The molecular theory of solutions, North-Holland Publ. Co., 1957.
- 6 P.J. Flory, Disc. Faraday Soc., 49, 7 (1970.

7 D. Patterson, Pure Appl. Chem., 31, 133 (1972).

8 R. Koningsveld, Proefschrift, Leiden, 1967.

- 9 G. Rehage, Z. Elektrochem., 59, 78 (1955).
- 10 P.J. Flory, J. Chem. Phys., 10, 51 (1942).
- 11 P.J. Flory, J. Chem. Phys., 12, 425 (1944).
- 12 M.L. Huggins, J. Chem. Phys., 9, 440 (1941).
- 13 M.L. Huggins, J. Phys. Chem., 46, 151 (1942).
- 14 K.H. Meyer, Z. phys. Chem. B, 44, 383 (1935).
- 15 K.H. Meyer, Helv. Chim. Acta, 23, 1063 (1940).
- 16 J.W. Breitenbach en B. Wolf, Makromol. Chem., 108, 263 (1967).
- 17 R. Koningsveld, W.H. Stockmayer, J.W. Kennedy en L.A. Kleintjens, Macromolecules, 7, 13 (1974).
- 18 R. Koningsveld, Ber. Bunsengesellschaft, 81, 960 (1977).
- 19 T.A. Orofino en P.J. Flory, J. Chem. Phys., 26, 1067 (1957).
- 20 R. Koningsveld en L.A. Kleintjens, Macromolecules, 4, 637 (1971).
- 21 L.A. Kleintjens, Proefschrift, Essex, 1979.
- 22 R. Koningsveld, G.A.M. Diepen en H.A.G. Chermin, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, <u>85</u>, 504 (1966).
- 23 T. Swelheim, J. de Swaan Arons en G.A.M. Diepen, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 83, 1 (1964).
- 24 I. Prigogine, N. Trappeniers en V. Mathot, Disc. Faraday Soc., <u>15</u>, 93 (1953).
- 25 I. Prigogine, N. Trappeniers en V. Mathot, J. Chem. Phys., 21, 559 (1953).
- 26 H. Eyring, J. Chem. Phys., 4, 283 (1936).
- 27 H. Eyring en J. Hirschfelder, J. Phys. Chem., 41, 249 (1937).
- 28 T. Hill, Introduction to Statistical Thermodynamics, Wiley, 1962.
- 29 P.J. Flory, R.A. Orwoll en A. Vrij, J. Am. Chem. Soc., 86, 3507 (1964).
- 30 P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 87, 1833 (1965).
- 31 P.J. Flory, R.A. Orwoll en A. Vrij, J. Am. Chem. Soc., 86, 3515 (1964).
- 32 D. Patterson en G. Delmas, Disc. Faraday Soc., 49, 98 (1970).
- 33 D. Patterson, Pure Appl. Chem., 31, 133 (1972).
- 34 D. Patterson, S.N. Bhattacharyya en P. Picker, Trans. Faraday Soc., <u>64</u>, 648 (1968).
- 35 D. Patterson en J.M. Bardin, Trans. Faraday Soc., 66, 321 (1970).
- 36 L. Tonks, Phys. Rev., 50, 955 (1936).
- 37 H. Tompa, Trans. Faraday Soc., 46, 970 (1950).

38 Th.W. de Loos en G.A.M. Diepen, Eur. Polym. J., 13, 171 (1977).

#### Hoofdstuk IV APPARATUUR EN MEETMETHODE

#### 1 Inleiding

Alle metingen zijn uitgevoerd in een op enkele punten gewijzigde versie van de autoclaaf, zoals die door van Hest en Diepen [1,2] beschreven is. Deze autoclaaf wordt kort behandeld in IV.2. In IV.3 is de bij de autoclaaf gebruikte randapparatuur beschreven, waaronder een voor het meten van kritische punten noodzakelijke manostaat voor hoge drukken.

Het vullen van de meetvaatjes met etheen en polyetheen wordt beschreven in IV.4, de gebruikte methode voor het meten van vlokpuntscurven en kritische punten in IV.5.

### 2 De autoclaaf

Voor de metingen is gebruik gemaakt van een autoclaaf waarvan een doorsnede over de vensteras is weergegeven in figuur IV.1. Voor de afdichtingen van de autoclaaf zijn viton O-ringen gebruikt. Hierdoor is de maximaal toepasbare temperatuur 445 K. De maximaal toelaatbare druk wordt bepaald door het materiaal waarvan de autoclaaf gemaakt is. Gebruikt zijn een autoclaaf van vibrac V-30 staal, met een maximaal toelaatbare druk van 2000 bar en een autoclaaf van vibrac V-45 staal met een maximaal toelaatbare druk van 4000 bar.

De essentiële onderdelen waaruit de autoclaaf is opgebouwd, zijn het autoclaafhuis K, de afsluitprop E en de sluitmoer F. Het te onderzoeken mengsel bevindt zich in het topje G van een glazen meetvaatje J. Dit meetvaatje is geplaatst in een opsluitbus L, die gevuld is met kwik. Het kwik scheidt het te onderzoeken mengsel van de autoclaaf-vloeistof, waarvoor water waaraan een anti-oxidatiemiddel is toegevoegd gebruikt wordt. Doordat in het deksel van de opsluitbus gaten zijn aangebracht wordt de in de autoclaaf heersende druk via



het kwik overgebracht op het te onderzoeken mengsel. De opsluitbus is in een aan de afsluitprop gemonteerde huls bevestigd en wel zodanig dat het topje van het meetvaatje zich ter hoogte van de twee vensters H bevindt. Via deze vensters en in de huls aangebrachte uitsparingen is een visuele waarneming van het te onderzoeken mengsel mogelijk. De vensters zijn gemaakt van saffier. De oorspronkelijk gebruikte vensters van "securit" glas bleken bij de gebruikte hoge temperaturen en drukken langzaam in de autoclaafvloeistof (water) op te lossen. Bij de saffieren vensters was dit niet het geval. De afdichting tussen de vensters en de vensterhouder wordt verzorgd door een op de tekening niet aangegeven teflon ring met vierkante doorsnede.

In de autoclaaf kan geroerd worden door periodieke bekrachtiging van de electromagneet B, waardoor twee weekijzeren kernen C, die zich boven elkaar in de uit anti-magnetisch roestvrij staal vervaardigde afsluitprop bevinden, op en neer worden bewogen. De beweging van de onderste weekijzeren kern wordt via een holle buis overgebracht op een zich in de autoclaaf bevindende cirkelvormige plaat, waarmee in de autoclaafvloeistof wordt geroerd. De beweging van de bovenste weekijzeren kern wordt via een door genoemde holle buis lopende staaf overgebracht op twee aan weerszijden van het topje van het meetvaatje aan de staaf gemonteerde knoopmagneten. Deze knoopmagneten brengen een van een weekijzeren kern voorzien glazen roerdertje, dat zich in de top van het meetvaatje bevindt, in beweging. Doordat de electromagneet uit twee gedeelten bestaat is het mogelijk de roering in het meetvaatje onafhankelijk van de roering in de autoclaaf uit te schakelen, hetgeen bij de gebruikte methode voor het meten van kritische punten noodzakelijk is.

De autoclaaf bevat drie drukaansluitingen: één aan de onderzijde van de autoclaaf en twee in de verdikking van het autoclaafhuis waarin ook de vensters zijn aangebracht. Op de top van de afsluitprop bevindt zich een ontluchtingsafsluiter A. In de schacht D die tot vlak bij het topje van het meetvaatje reikt kan een thermometer worden aangebracht.

#### 3 De autoclaafopstelling

In figuur IV.2 is de autoclaafopstelling schematisch weergegeven. De temperatuur in de autoclaaf J kan worden geregeld door middel van twee door proportionele temperatuurregelaars gevoede electrische verwarmingsmantels  $K_1$  en  $K_2$ . Deze verwarmingsmantels zijn aangebracht om de sluitmoer en om het ondergedeelte van de autoclaaf. Ter verbetering van de temperatuurstabiliteit is de autoclaaf gemonteerd in een luchtthermostaat L. Op deze wijze is een regeling





van de autoclaaftemperatuur binnen 0.03 K mogelijk. De temperatuur in de autoclaaf wordt gemeten met de platina weerstandsthermometer I, waarvan de electrische weerstand wordt gemeten met een weerstandsmeetbrug (Bleeker). De combinatie van weerstandsthermometer en weerstandsmeetbrug is geijkt met behulp van een op het laboratorium aanwezige standaardthermometer. De temperatuur kan met deze combinatie op 0.01 K nauwkeurig worden bepaald.

Drukken tot 500 bar kunnen worden opgewekt met handpomp M waarmee water uit een reservoir in de autoclaaf gepompt kan worden. Hogere drukken kunnen worden bereikt met drukbank C, waarin oliedruk wordt opgewekt, die met behulp van de zogenaamde olie-water scheider H wordt omgezet in waterdruk. Via schroefpers G is de druk nauwkeurig in te stellen. De druk is via een zeer fijn regelbare afsluiter D (Nova) af te laten. Het meten van de druk kan op grove wijze met manometer F geschieden. Nauwkeuriger is het gebruik van de roterende drukbalans (A) ('t Hart) waarmee drukken tot 3500 bar binnen 1 bar nauwkeurig kunnen worden bepaald. Drukveranderingen van 1/8 bar kunnen met deze drukbalans zelfs nog zichtbaar worden gemaakt.

Het principe van de drukbank C, die in combinatie met de drukbalans ook als hoge druk manostaat te gebruiken is, is in figuur IV.3 afgebeeld. De druk wordt opgebouwd door een pneumatisch aangedreven hydraulische pomp B (SC Hydraulic Engineering), die sterk vereenvoudigd in het schema is weergegeven. Met deze pomp wordt persluchtdruk, die met reduceerventiel E tot maximaal 5 bar ingesteld kan worden, via drukomzetter D in een ca. 650 maal hogere hydraulische druk omgezet. Als de zuiger van de drukomzetter aan het eind van een neergaande of opgaande slag is, wordt de bewegingsrichting van de zuiger via een mechanisch aan de zuiger gekoppeld kleppensysteem C omgedraaid. De pomp stopt als de gewenste druk die bepaald wordt door de instelling van E bereikt is. De hydraulische pomp kan door middel van de pneumatisch bediende hoge druk afsluiter G (Nova) met de drukleiding J naar de autoclaaf en met de drukleiding I naar de drukbalans worden verbonden. Via het drieweg magneetventiel F kan deze afsluiter worden geopend en gesloten. Bij gebruik als drukbank wordt dit magneetventiel via handschakelaar  ${
m H}_1$  bekrachtigd, bij gebruik als manostaat via micro-switch H2.

Bij gebruik van de drukbank als manostaat wordt met behulp van de hydraulische pomp in de leiding tussen deze pomp en de pneumatische afsluiter een iets hogere druk opgebouwd dan de gewenste, op de drukbalans ingestelde druk. De pomp houdt deze iets hogere druk automatisch min of meer constant. De zuiger van de drukbalans daalt langzaam door lekkage via de zeer kleine sleuf tussen de zuiger en de cylinder waar de zuiger in draait of door andere lekkages. Dit gebeurt overigens zonder dat de druk verandert. Daalt de zuiger bene-



Figuur IV.3 De drukbank/manostaat

den een bepaalde ingestelde waarde dan wordt de micro-switch H<sub>2</sub> gesloten, waardoor de pneumatische afsluiter geopend wordt. Hierdoor wordt olie in het systeem gelaten en zal de zuiger van de drukbalans weer stijgen. De microswitch H<sub>2</sub> wordt weer geopend en de pneumatische afsluiter gesloten. Om drukfluctuaties in de autoclaaf te vermijden is in de leiding naar de autoclaaf een weerstand aangebracht, in de vorm van een fijn regelbare hoge druk afsluiter A (Nova).

### 4 De vulmethodiek

Het vullen van het meetvaatje met een mengsel van polyetheen en etheen met een bepaalde samenstelling verloopt als volgt. In het topje van het meetvaatje wordt een roerdertje en een op een electronische microbalans afgewogen hoeveelheid polyetheen gebracht. Het polyetheen wordt onder vacuüm aan de wand van het topje van het meetvaatje vastgesmolten. Hierdoor wordt ook het roerdertje gefixeerd. Door oversublimeren wordt nu een kleine hoeveelheid van de inhibitor, hydrochinon, in de top van het vaatje gebracht.

De gewenste hoeveelheid etheen wordt gedoseerd met behulp van een zogenaamd gasrek [3]. Zie figuur IV.4. Het meetvaatje J wordt via een hulpstuk bij  $a_3$  aan het gasrek gekoppeld. Vrijwel het gehele gasrek inclusief het meetvaatje wordt nu geëvacueerd met een op een roterende vacuümpomp H aangesloten oliediffusiepomp G tot een druk van ongeveer 0.03 10<sup>-6</sup> bar. De druk in het gasrek wordt gemeten met een ionisatievacuümmeter volgens Penning E (Philips). Na het sluiten van kraan  $K_1$  kan nu uit de gascylinder B via naaldventiel A etheen in het gasrek worden gelaten. De etheendruk in het gasrek wordt met de gesloten kwikmanometer D gemeten. Tijdens het doseren van het etheen wordt in het rechtergedeelte van het gasrek via naaldventiel Q met stikstof een zodanige tegendruk opgebouwd dat het kwikniveau in doseervat L juist onder het met M aangegeven niveau blijft. Het volume van dit doseervat tussen kraan  $K_1$  en de onderkant M van het binnenbuisje van L is door ijking nauwkeurig bekend. Is de gewenste etheendruk bereikt dan wordt naaldventiel A gesloten en kan de zich in L bevindende hoeveelheid etheen worden berekend uit

n = pV/(RT + BP)

waarin n het aantal molen etheen is, p de etheendruk, V het door ijking bepaalde volume van L, R de gasconstante en B de tweede viriaalcoëfficiënt van etheen bij de omgevingstemperatuur T. Voor B is de waarde van - 150 ml/mol



Figuur IV.4 Het gasrek

(T = 293.15 K) gebruikt [4]. Na het sluiten van kraan  $K_2$  en het openen van kraan  $K_1$  wordt de stikstofdruk in het rechtergedeelte van het gasrek opgevoerd. Hierdoor wordt het etheen met behulp van kwik in het meetvaatje gedreven. Als de druk bij  $a_3$  een iets hogere waarde dan de buitenluchtdruk bereikt heeft wordt kraan  $K_1$  gesloten. Het meetvaatje is dan reeds gedeeltelijk met kwik gevuld en kan bij  $a_3$  van het gasrek worden losgekoppeld en in de met kwik gevulde opsluitbus worden gemonteerd.

Het gasrek is door middel van de drukveiligheden  $C_1$  en  $C_2$  tegen overdruk beschermd. In de vacuümleiding naar de oliediffusiepomp is een condensvat F aangebracht. De roterende vacuümpomp is beveiligd met een terugslagvat I. Vat N kan door overpersen uit voorraadvat O (kraan  $K_3$  gesloten) met zuiver kwik gevuld worden. Het kwik wordt ontlucht door N tijdens het overpersen vacuüm te zuigen. De in N aangebrachte "straalbreker" zorgt er hierbij voor dat de kwikstraal in fijne druppeltjes gebroken wordt. Met behulp van de open kwikmanometer P kan de druk in het rechtergedeelte van het gasrek gemeten worden. Bij a<sub>1</sub> en a<sub>2</sub> kunnen bijvoorbeeld andere gascylinders of condensvaten ter zuivering van gassen worden aangesloten.

De absolute fout in de gewichtsfractie polymeer w in het meetvaatje varieert bij deze vulmethode van 0.0002 bij w = 0.004 tot 0.0005 bij w = 0.300.

## 5 De meetmethodiek

Na het vullen van een meetvaatje met een mengsel van polyetheen en etheen met de gewenste samenstelling wordt het meetvaatje in de autoclaaf gebracht. De autoclaaf wordt nu op de gewenste temperatuur en druk gebracht. Hierbij dient men er voor te zorgen dat de autoclaaf ongeveer op de te verwachten meetdruk is ingesteld voordat het polyetheen smelt. Doet men dit niet dan kan bij het druk verhogen een gedeelte van het gesmolten, visceuze polymeer door kwik van de rest van het mengsel afgesloten worden.

De vlokpuntscurven werden gemeten door bij constante temperatuur eerst de druk zodanig te verhogen dat een homogeen mengsel van polyetheen en etheen ontstaat. Nu wordt de druk langzaam verlaagd totdat bij een bepaalde druk door het ontstaan van de tweede fase een troebeling optreedt. Deze druk wordt als vlokpuntsdruk aangehouden.

De kritische punten werden gemeten volgens een variant op de door Koningsveld [5] ontwikkelde methode voor het meten van kritische punten bij atmosferische druk in polymeer + oplosmiddel systemen met vloeistof - vloeistof



Figuur IV.5 Schematische weergave van het gedrag van de hoogte van de meniscus h bij constante samenstelling w<sub>p</sub>. a: bij constante druk als functie van het verschil in temperatuur, AT, tussen vlokpuntstemperatuur en de evenwichtstemperatuur

b: bij constante temperatuur als functie van het verschil in druk, Ap, tussen de vlokpuntsdruk en de evenwichtsdruk

evenwichten. Deze methode is gebaseerd op het bepalen van de verhouding van de volumina van de coëxisterende fasen als functie van de temperatuur bij constante druk en constante brutosamenstelling van het polymeer + oplosmiddel systeem. Met de door ons gebruikte apparatuur is het door de aanwezigheid van een roerdertje en doordat het systeem is opgesloten in een cylindrische ruimte die begrensd wordt door gekromde vlakken (de top van het meetvaatje aan de bovenzijde en de kwikmeniscus aan de onderzijde) niet goed mogelijk de volumeverhouding te bepalen. Wel kan de hoogte van de meniscus tussen de twee fasen ten opzichte van de kwikmeniscus bepaald worden. Berekenen we op basis van de door Koningsveld gevonden volumeverhoudingen de hoogte h van de meniscus tussen de twee fasen, dan vinden we als we h uitzetten tegen AT, het temperatuurverschil tussen de temperatuur van het vlokpunt en de temperatuur van het heterogene mengsel, figuren van de gedaante zoals weergegeven in figuur IV.5a. Hierbij is aangenomen dat het mengsel een cylindrisch buisje met vlakke bodem tot een hoogte ho vult. Voor mengsels met een polymeerconcentratie w die groter is dan de kritische concentratie w p,c, beweegt de meniscus zich naar boven als de temperatuur de temperatuur van het vlokpunt nadert ( $\Delta T = 0$ ). Als de temperatuur van het vlokpunt bereikt is dan verdwijnt de meniscus boven in het buisje (h =  $h_0$ ). Bij mengsels met een polymeerconcentratie die lager is dan  $w_{p,c}$  verdwijnt de meniscus onder in het buisje (h = 0, als  $\Delta T$  = 0) en bij mengsels met een polymeerconcentratie w = w verdwijnt de meniscus precies midden in het buisje (h = 0.5  $h_0$  als  $\Delta T$  = 0). Zou men deze metingen bij een andere druk dan atmosferische druk herhalen dan zou men in principe een andere waarde van w vinden. Ook de kritische temperatuur, de vlokpuntstemperatuur voor  $w_p = w_{p,c}$ , is afhankelijk van de gekozen druk. Met de methode van Koningsveld kan men dus uit de vorm van h-AT curven voor verschillende polymeerconcentraties bij een bepaalde gekozen druk, de bij die druk behorende kritische concentratie en kritische temperatuur afleiden.

De door ons gevolgde methode voor het meten van kritische punten bestaat uit het meten van h- $\Delta p$  curven bij verschillende constante temperaturen en een bepaalde, gekozen concentratie. Zie figuur IV.5b.  $\Delta p$  is het verschil tussen de druk van het vlokpunt en de druk van het heterogene mengsel bij de ingestelde temperatuur. Uit de vorm van de h- $\Delta p$  curven kan afgeleid worden of de ingestelde temperatuur hoger of lager is dan de bij deze concentratie behorende kritische temperatuur  $T_c$ . Voor deze methode is gekozen ter beperking van het aantal metingen en omdat het met de ter beschikking staande meetapparatuur relatief eenvoudig is bij een constante temperatuur exact een bepaalde druk in te stellen. De h- $\Delta p$  curven worden opgemeten door bij een constante temperatuur eerst het vlokpunt te bepalen, het mengsel bij hogere druk door roeren te ho-

mogeniseren en de druk daarna met behulp van de manostaat in te stellen op de gewenste druk. Het roeren in het meetvaatje wordt nu gestaakt en na het scheiden van de twee fasen kan h gemeten worden met behulp van een meetocculair dat zich in het binoculair bevindt waarmee via een venster in de autoclaaf gekeken kan worden.

### 6 Literatuur

- 1 J.A.M. van Hest en G.A.M. Diepen, Phys. Chem. High Pressures Pap. Symp., 1962, 10.
- 2 J.A.M. van Hest, Proefschrift, Delft, 1962.
- 3 L. Aaldijk, Proefschrift, Delft, 1971.
- 4 J.H. Dymond en E.B. Smith, The Virial Coefficients of Gases, Clarendon Press, 1969.
- 5 R. Koningsveld, Proefschrift, Leiden, 1967.

## 1 Inleiding

Teneinde na te kunnen gaan in hoeverre het mogelijk is met behulp van de in hoofdstuk III behandelde theoriën voor polymeeroplossingen de vlokpuntscurven in het systeem lineair polyetheen + etheen te berekenen zijn voor een aantal lineair polyetheen + etheen systemen de vlokpuntscurven experimenteel bepaald. Ook zijn voor een aantal lineair polyetheen + etheen systemen de kritische lijnen gemeten.

De gebruikte lineair polyetheen monsters, die ter beschikking zijn gesteld door het Centraal Laboratorium van de DSM worden gekarakteriseerd door de in tabel V.1 gegeven gemiddelde m.g.'en. De in de tabel opgenomen m.g.'en zijn bepaald met behulp van gel permeatie chromatografie. Voor verdere gegevens omtrent deze monsters wordt verwezen naar appendix C. Het gebruikte etheen werd betrokken van Matheson Gas Products (research purity, minimum zuiverheid 99.98 mol. % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) en van Phillips Petroleum Company (research grade, minimum zuiverheid 99.95 mol. % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>).

# 2 Experimentele vlokpuntscurven

Voor een polyetheen + etheen mengsel van gegeven samenstelling is telkens bij een aantal temperaturen de vlokpuntsdruk bepaald volgens de in hoofdstuk IV.5 besproken methode. De maximale temperatuur wordt hierbij bepaald door de maximaal toepasbare temperatuur van de autoclaaf (445 K), de minimale temperatuur door de temperatuur waarbij vast polyetheen uitkristalliseert. De gemeten vlokpuntsdrukken zijn gewoonlijk reproduceerbaar binnen 1 bar. Slechts bij zeer lage en zeer hoge gewichtsfracties polymeer is de reproduceerbaarheid van de gemeten vlokpuntsdrukken slechter. Bij lage gewichtsfracties polymeer wordt

1950 p/bar 1900 0.0797 0.0902 0.1100-1850 0.1546 1800 1750 1700 0.0201 0.0297 0.0398 1650 0.0499 0.0604 0.0700 1600 0.0998 0.1274 0.1340 0.1440 425 → T/K 420 440 405 410 415 430 435 445

Figuur V.1 Vlokpuntsisoplethen in het systeem  $[w_p PE_1 + (1 - w_p)C_2H_4]$  voor aangegeven gewichtsfracties polymeer  $w_p$ 



Figuur V.2 Vlokpuntscurven in het systeem  $[w_p PE_1 + (1 - w_p)C_2H_4]$ : isotherme  $p-w_p$  doorsneden bij aangegeven temperaturen.  $\bullet$ : kritisch punt











Figuur V.7 Vlokpuntsisoplethen in het systeem  $[w_p PE_2 + (1 - w_p)C_2H_4]$  voor aangegeven gewichtsfracties polymeer  $w_p$ 



Figuur V.8 Vlokpuntscurven in het systeem  $[w_p \ PE_2 + (1-w_p)C_2H_4]:$  isotherme  $p{-}w_p$  doorsneden bij aangegeven temperaturen



Figuur V.9 Vlokpuntsisoplethen in het systeem  $[w_p PE_3 + (1 - w_p)C_2H_4]$  voor aangegeven gewichtsfracties polymeer  $w_p$ 



Figuur V.10 Vlokpuntscurven in het systeem  $[w_p \ PE_3 + (1 - w_p)C_2^{H_4}]$ : isotherme p-w\_p doorsneden bij aangegeven temperaturen

| mons | ster | $\frac{M_n}{n}$ (kg.mol <sup>-1</sup> ) | M <sub>w</sub> /(kg.mol <sup>-1</sup> ) | $M_{z}/(kg.mol^{-1})$ |
|------|------|---|---|-----------------------|
| PE   | 1    | 56                                      | 99                                      | 185                   |
| PE   | 2    | 30                                      | 58                                      | 191                   |
| PE   | 3    | 10                                      | 52                                      | 163                   |
| PE   | 4    | 8                                       | 50                                      | 150                   |
| PE   | 5    | 7                                       | 37                                      | 100                   |
| PE   | 6    | 5                                       | 21                                      | 39                    |
| PE   | 7    | 7.6                                     | 8.8                                     | 10.4                  |
| PE   | 8    | 3.0                                     | 3.7                                     | 4.3                   |

Tabel V.1 Aantal gemiddelde, gewichtsgemiddelde en centrifuge gemiddelde moleculairgewichten van de gebruikte lineair polyetheen monsters

dit veroorzaakt door het feit dat er per bar drukdaling een relatief kleine hoeveelheid van de tweede fase ontstaat en doordat er bij het ontstaan van de tweede fase vertragingsverschijnselen optreden. Bij hoge polymeerconcentraties is de slechtere reproduceerbaarheid te wijten aan de door de hogere viscositeit van het mengsel minder effectief werkende roering. Uit het feit dat de gemeten vlokpuntsdrukken op een tijdschaal van enkele dagen tijdonafhankelijk zijn kan worden geconcludeerd dat er geen merkbare polymerisatie van het etheen optreedt.

De verzameling vlokpuntsdrukken als functie van de temperatuur voor een polyetheen + etheen mengsel van constante samenstelling wordt hier verder aangeduid met vlokpuntsisopleeth. De vlokpuntscurven kunnen uit de isoplethen worden bepaald in de vorm van isotherme p-w doorsneden. De vlokpuntsisoplethen en de vlokpuntscurven van de systemen PE 1 + etheen, PE 7 + etheen en PE 8 + etheen zijn weergegeven in de figuren V.1 t/m V.6. In de figuren V.1, V.3 en V.5 zijn voor de duidelijkheid niet alle experimenteel bepaalde vlokpuntsisoplethen opgenomen. De numerieke waarden van de experimenteel bepaalde vlokpuntsdrukken van deze systemen Zijn weergegeven in appendix D in de tabellen D.1, D.7 en D.8. Van de systemen PE 2 + etheen en PE 3 + etheen zijn slechts enkele vlokpuntsisoplethen gemeten. Deze isoplethen zijn weergegeven in de figuren V.7 en V.9 en in appendix D in de tabellen D.2 en D.3. De vlokpuntscurven van deze systemen zijn weergegeven in de figuren V.8 en V.10.

Uit de figuren V.1, V.3, V.5, V.7 en V.9 is te zien dat de vlokpuntsisoplethen van een bepaald polyetheen + etheen systeem in het betrokken druk-, temperatuur- en samenstellingsgebied een bundel min of meer evenwijdige lijnen vormen. dp/dT, de helling van de isoplethen, is steeds negatief en neemt met stijgende temperatuur toe. De vlokpuntscurven hebben de in hoofdstuk II veronderstelde asymmetrische vorm. Opvallend is het vlakker worden van de vlokpuntscurve met dalend m.g. van het polymeermonster en het afnemen van de oplosbaarheid van het polymeer met stijgend m.g. van het polymeermonster. Dit laatste wordt geïllustreerd door een toenemende vlokpuntsdruk met toenemende M<sub>w</sub> bij constante w<sub>p</sub> en T. Zie tabel V.2.

Tabel V.2 De vlokpuntsdruk voor een aantal polyetheen + etheen systemen bij T = 423.15 K en gewichtsfractie polymeer  $w_p = 0.12$ 

| systeem          | $M_{\rm w}/({\rm kg.mol}^{-1})$ | p/bar |  |
|------------------|---------------------------------|-------|--|
| PE 1 + $C_2 H_4$ | 99                              | 1712  |  |
| PE 2 + $C_2 H_4$ | 58                              | 1629  |  |
| PE 3 + $C_2 H_4$ | 52                              | 1603  |  |
| PE 4 + $C_2 H_4$ | 50                              | 1585  |  |
| PE 7 + $C_2 H_4$ | 8.8                             | 1292  |  |
| PE 8 + $C_2H_4$  | 3.7                             | 1040  |  |

Deze effecten zijn ook geconstateerd in systemen van vertakt polyetheen + etheen [1-6]. Een vergelijkbare invloed van het m.g. op de vorm en ligging van de vlokpuntscurve wordt gevonden in vloeibare polymeer + oplosmiddel systemen [7,8].

## 3 Experimentele kritische lijnen

Van de systemen PE 1 + etheen, PE 4 + etheen, PE 5 + etheen, PE 6 + etheen, PE 7 + etheen en PE 8 + etheen zijn op de in hoofdstuk IV.5 beschreven wijze de kritische lijnen bepaald. In de figuren V.11 t/m V.16 zijn de experimenteel bepaalde h- $\Delta$ p curven voor deze systemen weergegeven. Aan de hand van deze curven is het verloop van de kritische lijnen af te leiden. Zo zien we in figuur V.11 dat in het systeem PE 1 + etheen bij een polymeerconcentratie w<sub>p</sub> = 0.0680 de kritische temperatuur lager moet zijn dan 415.5 K, dat bij w<sub>p</sub> = 0.0685 de kritische temperatuur ligt tussen 416.8 K en 430.1 K, dat bij w<sub>p</sub> = 0.0691 de kritische temperatuur ligt tussen 413.6 K en 432.1 K en dat bij



Figuur V.11 (a-d) Experimentele bepaling van de kritische gewichtsfractie polymeer w<sub>p,c</sub> in het systeem  $[w_p PE_1 + (1 - w_p)C_2H_4]$ : h-waarden bij constante gewichtsfractie polymeer w<sub>p</sub> bij aangegeven temperaturen als functie van Ap, het drukverschil tussen de systeemdruk en de vlokpuntsdruk


Figuur V.12 (a-d)

Experimentele bepaling van de kritische gewichtsfractie polymeer  $w_{p,c}$  in het systeem  $[w_p PE_4 + (1 - w_p)C_2H_4]$ : h-waarden bij constante gewichtsfractie polymeer  $w_p$  bij aangegeven temperaturen als functie van  $\Delta p$ , het drukverschil tussen de systeemdruk en de vlokpuntsdruk



Figuur V.13 (a-d) Experimentele bepaling van de kritische gewichtsfractie polymeer  $w_{p,c}$  in het systeem  $[w_p PE_5 + (1 - w_p)C_2H_4]$ : h-waarden bij constante gewichtsfractie polymeer  $w_p$  bij aangegeven temperaturen als functie van  $\Delta p$ , het drukverschil tussen de systeemdruk en de vlokpuntsdruk



Figuur V.14 (a-f) Experimentele bepaling van de kritische gewichtsfractie polymeer  $w_{p,c}$  in het systeem  $[w_p PE_6 + (1 - w_p)C_2H_4]$ : h-waarden bij constante gewichtsfractie polymeer  $w_p$  bij aangegeven temperaturen als functie van Ap, het drukverschil tussen de systeemdruk en de vlokpuntsdruk



Figuur V.15 (a-d) Experimentele bepaling van de kritische gewichtsfractie polymeer w<sub>p,c</sub> in het systeem  $[w_p PE_7 + (1 - w_p)C_2H_4]$ : h-waarden bij constante gewichtsfractie polymeer w<sub>p</sub> bij aangegeven temperaturen als functie van Ap, het drukverschil tussen de systeemdruk en de vlokpuntsdruk





Figuur V.16 (a-d) Experimentele bepaling van de kritische gewichtsfractie polymeer  $w_{p,c}$  in het systeem  $[w_p PE_8 + (1 - w_p)C_2H_4]$ : h-waarden bij constante gewichtsfractie polymeer w bij aangegeven temperaturen als functie van Ap, het drukverschil tussen de systeemdruk en de vlokpuntsdruk

 $w_p = 0.0697$  de kritische temperatuur hoger moet zijn dan 436.5 K. Het verder insluiten van de kritische temperatuur bij een bepaalde constante samenstelling was niet mogelijk omdat de thermostatering van de autoclaaf over langere tijd gezien niet stabiel genoeg was en het afscheiden van de twee fasen bij het naderen van de kritische temperatuur steeds trager verloopt doordat de dichtheid van de twee fasen steeds minder verschilt. Bij systemen met een laag m.g. is de viscositeit van het mengsel geringer, waardoor de twee fasen sneller scheiden. Bij deze systemen is het dan ook mogelijk de kritische temperatuur verder in te sluiten. Zie figuur V.16.

Ondanks het feit dat de kritische temperatuur bij een bepaalde samenstelling vaak slechts met een onzekerheid van enkele tientallen K is te bepalen is het toch mogelijk met een redelijke nauwkeurigheid uit de h-∆p curven het verloop van de kritische lijnen af te leiden. Zetten we de gevonden temperatuurintervallen bij een bepaalde samenstelling uit tegen de samenstelling en houden we rekening met de onzekerheid in de samenstelling dan zien we bijvoorbeeld voor het systeem PE I + etheen in figuur V.17 dat de kritische concentratie met stijgende temperatuur slechts zeer weinig toeneemt. De T-w projectie van de kritische lijnen van de andere onderzochte systemen hebben een vergelijkbaar verloop (figuren V.17 t/m V.19). Een dergelijk verloop van de kritische lijn wordt bijvoorbeeld ook gevonden in het systeem etheen + naftaleen [9] en is waarschijnlijk het gevolg van een groot verschil tussen de kritische temperaturen van de componenten. Uit de figuren V.17 t/m V.19 valt af te leiden dat de kritische concentratie van de onderzochte polyetheen + etheen systemen op het temperatuurtraject van 403.15 K tot 443.15 K ligt tussen de in tabel V.3 gegeven waarden.

Gezien de grootte van de fout in  $w_p$  ten gevolge van vulfouten ten opzichte van de onzekerheid in  $w_{p,c}$  wordt in het vervolg aangenomen dat  $w_{p,c}$  voor een bepaald polyetheen + etheen systeem op het onderzochte temperatuurtraject constant is. Dit houdt in dat de kritische lijn samenvalt met een vlokpuntsisopleeth, de kritische vlokpuntsisopleeth.

Het verloop van de kritische vlokpuntsisopleeth van de systemen PE 1 + etheen, PE 7 + etheen en PE 8 + etheen volgt uit de figuren V.1 t/m V.6, het verloop van de kritische vlokpuntsisopleeth van de systemen PE 4 + etheen, PE 5 + etheen en PE 6 + etheen is weergegeven in figuur V.20 en in appendix D, tabel D.4 t/m D.6.

Voor de systemen PE 1 + etheen, PE 7 + etheen en PE 8 + etheen is de ligging van het kritische punt op de vlokpuntscurve weergegeven in de figuren V.2, V.4 en V.6. Duidelijk is te zien dat in deze multicomponentmengsels het kritische punt niet op het maximum van de vlokpuntscurve ligt.



Figuur V.17 T-w<sub>p</sub> projectie van de kritische lijn in de systemen  $PE_1 + C_2H_4$  en  $PE_4 + C_2H_4$ . De onzekerheid in T en w<sub>p</sub> is aangegeven



Figuur V.18 T-w<sub>p</sub> projectie van de kritische lijn in de systemen  $PE_5 + C_2H_4$  en  $PE_6 + C_2H_4$ . De onzekerheid in T en w<sub>p</sub> is aangegeven



Figuur V.19 T-w<sub>p</sub> projectie van de kritische lijn in de systemen  $PE_7 + C_2H_4$  en  $PE_8 + C_2H_4$ . De onzekerheid in T en w<sub>p</sub> is aangegeven



Figuur V.20 Vlokpuntsisoplethen in een aantal  $[w_p PE + (1 - w_p)C_2H_4]$  systemen. De aangegeven gewichtsfracties polymeer  $w_p$  komen vrijwel overeen met de kritische gewichtsfractie polymeer  $w_p$ , c

Tabel V.3 De kritische gewichtsfractie polymeer w $_{\rm p,c}$  van een aantal lineair polyetheen + etheen systemen op het temperatuurtraject van 403.15 K tot 443.15 K

| systeem          | w <sub>p,c</sub>     |
|------------------|----------------------|
| PE 1 + $C_2H_4$  | 0.069 <u>+</u> 0.002 |
| PE 4 + $C_2H_4$  | 0.122 <u>+</u> 0.002 |
| $PE 5 + C_2 H_4$ | 0.135 <u>+</u> 0.004 |
| PE 6 + $C_2H_4$  | 0.152 <u>+</u> 0.002 |
| PE 7 + $C_2H_4$  | 0.162 ± 0.001        |
| PE 8 + $C_2H_4$  | 0.235 <u>+</u> 0.005 |

4 Literatuur

- 1 P. Ehrlich, J. Polym. Sci., A3, 131 (1965).
- 2 T. Swelheim, J. de Swaan Arons en G.A.M. Diepen, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 84, 261 (1965).
- 3 R. Steiner en K. Horlé, Chem.-Ing.-Tech., 44, 1010 (1972).

4 G. Luft en A. Lindner, Angew. Makromol. Chem., 56, 99 (1976).

5 R. Steiner, Chem.-Ing.-Tech., 48, 533 (1976).

6 F. Nees, Proefschrift, Karlsruhe, 1978.

- 7 P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, 1953.
- 8 R. Koningsveld, Proefschrift, Leiden, 1967.
- 9 G.S.A. van Welie en G.A.M. Diepen, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, <u>80</u>, 673 (1961).



## 1 Inleiding

In dit hoofdstuk zal een vergelijking worden gemaakt tussen experimentele en berekende vlokpuntscurven. Bij de berekening van de vlokpuntscurven zullen we ons beperken tot de in hoofdstuk III besproken theoriën, hoewel zeer recent twee nieuwe theoriën zijn ontwikkeld voor de beschrijving van de thermodynamische eigenschappen van polymeer + oplosmiddel systemen bij hoge druk. Het betreft hier de roostergas theorie van Kleintjens [1] en de verstoorde harde keten theorie (perturbed hard chain theory) van Liu en Prausnitz [2]. Vooral de theorie van Kleintjens lijkt veelbelovend voor de berekening van fasenevenwichten in het systeem polyetheen + etheen, omdat met deze theorie ook de invloed van de vertakkingsgraad van het polymeer op de thermodynamische eigenschappen van een polymeer + oplosmiddel systeem beschreven kan worden.

In VI.2 zal besproken worden hoe de verschillende modelparameters bepaald zijn. In VI.3 zal de gebruikte methode voor de berekening van vlokpuntscurven uiteengezet worden en in VI.4 zullen de met behulp van deze methode berekende vlokpuntscurven worden vergeleken met de experimenteel bepaalde vlokpuntscurven van systemen van lineair polyetheen + etheen.

## 2 De bepaling van de modelparameters

Koningsveld en Kleintjens [3] hebben aangetoond dat uitgaande van vgl. (III.62) voor de Gibbsmengenergie:

$$\Delta_{\min} \overline{G}/RT = \phi_0 \ln \phi_0 + \sum_{i=1}^{m} \phi_i r_i^{-1} \ln \phi_i + \phi_0 \phi_p [\alpha + \beta/(1 - \gamma \phi_p)]$$

en de twee voorwaarden voor het kritische punt, in dit geval gegeven door vgl.

(III.69) en vgl. (III.70), de aanpasbare parameters  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  bij constante druk kunnen worden berekend uit experimenteel bepaalde kritische punten als wordt aangenomen dat alleen  $\beta$  temperatuurafhankelijk is. Vgl. (III.69) kan geschreven worden als

$$1/(\phi_p r_w) - 1/(1 - \phi_p) = 2X$$
 (VI.1)

en vgl. (III.70) als

$$-r_{z}/(r_{w}^{2}\phi_{p}^{2}) + 1/(1-\phi_{p})^{2} = 6Y$$
(VI.2)

met

$$X = \alpha + \beta(1 - \gamma) / (1 - \gamma \phi_p)^3$$
(VI.3)

en

$$Y = \beta \gamma (1 - \gamma) / (1 - \gamma \phi_p)^4$$
(VI.4)

Combinatie van vgl. (VI.3) en vgl. (VI.4) geeft

$$X + \phi_{D} Y = \alpha + Y/\gamma$$
(VI.5)

Daar het linkerlid van de vergelijkingen (VI.1) en (VI.2) alleen experimenteel bepaalbare grootheden bevat, zijn ook de grootheden X en Y experimenteel te bepalen. Uit een set kritische concentraties en bijbehorende kritische temperaturen van een serie systemen van alleen in m.g.v. verschillende polymeren en hetzelfde oplosmiddel vinden we met behulp van vgl. (VI.5)  $\alpha$  en  $\gamma$ . De temperatuurafhankelijkheid van  $\beta$  kan gevonden worden uit dezelfde gegevens en vgl. (VI.3).

Dezelfde procedure kan ook toegepast worden op de door ons experimenteel bepaalde kritische punten van systemen van lineair polyetheen + etheen, als we aannemen dat de eventuele drukafhankelijkheid van de parameters  $\alpha$ ,  $\beta$  en  $\gamma$  tot de parameter  $\beta$  beperkt blijft. De temperatuur én drukafhankelijkheid van  $\beta$  kan dan met behulp van vgl. (VI.3) bepaald worden uit de drukafhankelijkheid van de kritische temperatuur van de onderzochte polyetheen + etheen systemen.

Vgl. (VI.5) suggereert dat een grafiek van X +  $\phi_p$  Y tegen Y een rechte dient op te leveren met helling  $\gamma^{-1}$ , die van de (X +  $\phi_p$  Y)-as  $\alpha$  afsnijdt. In figuur VI.1 zijn de waarden van Y en X +  $\phi_p$  Y weergegeven zoals die zijn bere-



guur VI.I De Florg-hayyths theoree. Departing oun de parameters α en γ uit experimenteel bepaalde kritische punten volgens vgl. (VI.5): Ø met absolute m.g.'en, 0 met m.g.'en uit GPC

kend uit experimenteel bepaalde kritische concentraties en  $r_w$  en  $r_z$ -waarden. Zie de tabellen V.3 en C.1. Hierbij is gebruik gemaakt van middels gel permeatie chromatografie bepaalde gemiddelde m.g.'en en van volgens absolute methoden bepaalde gemiddelde m.g.'en, omdat niet voor alle onderzochte polyetheenmonsters absolute  $M_w$ - en  $M_z$ -waarden beschikbaar zijn. Als samenstellingsvariabele is de gewichtsfractie gebruikt. Uit figuur VI.1 kan geconcludeerd worden dat het veronderstelde rechtlijnige verband inderdaad gevonden wordt, zowel voor de punten gevonden uit direct bepaalde gemiddelde m.g.'en als voor de punten gevonden uit middels gel permeatie chromatografie bepaalde m.g.'en.

Uit lineaire regressie volgt  $\alpha = 0.1715$  en  $\gamma = 0.4623$ . De correlatiecoëfficiënt bedraagt 0.996. Berekenen we uit de gevonden  $\gamma$ -waarde het roostercoördinatiegetal z dan vinden we z = 4.3. In het kader van het roostermodel zouden z-waarden tussen 6 en 12 acceptabel zijn. Uit de gevonden z-waarde blijkt het semi-empirische karakter van vgl. (III.62).

Gebruiken we als samenstellingsvariabele niet de gewichtsfractie, maar de segmentfractie en wel met  $r_i M_o/r_o M_i = 0.79305$ , een waarde die gevonden wordt bij toepassing van de toestandsvergelijking van Flory (zie later), dan vinden we  $\alpha = 0.1840$  en  $\gamma = 0.4236$ . De correlatiecoëfficiënt bedraagt nu 0.975, zodat de kwaliteit van de fit slechter is dan bij gebruik van de gewichtsfractie, een verschijnsel dat ook door Koningsveld en Kleintjens werd gevonden in het systeem polystyreen + cyclohexaan. Om deze reden zal in het volgende bij gebruik van het roostermodel slechts de gewichtsfractie als samenstellingsvariabele gehanteerd worden.

Nemen we aan dat in het beschouwde temperatuurtraject de kritische samenstellingen van de onderzochte polyetheen + etheen systemen onafhankelijk van de temperatuur zijn, dan volgt uit vgl. (VI.3) met  $\alpha = 0.1715$  en  $\gamma = 0.4623$ één  $\beta$ -waarde voor de kritische punten van elk polyetheen + etheen systeem. De druk- en temperatuurafhankelijkheid van  $\beta$  dient dus zodanig te zijn dat langs elke kritische isopleeth  $\beta$  constant blijft. Een vergelijking van de gedaante

$$\beta = \beta_{00} + \beta_{01}/T + (\beta_{10} + \beta_{11}/T)p + (\beta_{20} + \beta_{21}/T)p^2$$
(VI.6)

blijkt de experimentele kritische isoplethen redelijk goed te beschrijven. Dit wordt geïllustreerd door figuur VI.2. In deze figuur zijn de uit vgl. (VI.3) gevonden  $\beta$ -waarden uitgezet tegen de experimentele kritische druk bij een drietal temperaturen. Tevens is de drukafhankelijkheid van  $\beta$  volgens vgl. (VI.6) bij deze temperaturen in de figuur weergegeven. De constanten uit vgl. (VI.6) zijn gegeven in tabel VI.1.

De zuivere stof parameters uit de theorie van Flory,  $p_o^*$ ,  $T_o^*$ ,  $v_o^*$ ,  $p_p^*$ ,  $T_p^*$  en  $v_p^*$ , zijn berekend uit experimentele p-V-T-gegevens van etheen en polyetheen. Hiertoe werden met behulp van de optimalisatiemethode van Marquardt [4] de  $p^*$ -,  $T^*$ - en  $v^*$ -waarden berekend, die bij gebruik van de toestandsvergelijking van Flory bij gegeven druk en temperatuur het kleinste verschil tussen het berekende en het experimentele volume geven.

De zuivere stof parameters van etheen zijn berekend aan de hand van de experimentele p-V-T-gegevens van Michels [5,6]. Van deze gegevens zijn alleen die gegevens gebruikt die liggen in het temperatuurtraject waarin de vlokpuntscurven van het systeem polyetheen + etheen zijn bepaald. De p-V-T-gege-



Figuur VI.2 De Flory-Huggins theorie. Bepaling van de druk- en temperatuurafhankelijkheid van de wisselwerkingsparameter  $\beta$  uit experimenteel bepaalde kritische punten volgens vgl. (VI.3) en vgl. (VI.6)

| ving van de druk- en temperatuure                                  | afhankelijkheid van β             |
|--|-----------------------------------|
| $\beta_{00} = 0.82785$   |                                   |
| $\beta_{01} = -41.110 \text{ K}$<br>$\beta_{10} = -0.29252$        | $10^{-3} \text{ bar}^{-1}$        |
| $\beta_{11} = 84.864 \ 10^{-5}$<br>$\beta_{20} = 65.687 \ 10^{-6}$ | $bar^{-1} K$<br>bar <sup>-2</sup> |

 $\beta_{21}^{20} = -20.856 \ 10^{-6} \ bar^{-2} \ K$ 

Tabel VI.1 Numerieke waarden van de constanten uit vgl. (VI.6) ter beschrijving van de druk- en temperatuurafhankelijkheid van  $\beta$ 

vens voor drukwaarden lager dan 1000 bar zijn niet gebruikt, omdat bij deze drukken de dichtheid van het etheen te groot is om de toestandsvergelijking van Flory te kunnen toepassen. Bovendien is aangenomen, dat etheen drie externe vrijheidsgraden heeft, zodat  $c_0 = 1$  gesteld is. De berekende  $p_0^{\star}$ -,  $T_0^{\star}$ - en v-waarden zijn vermeld in tabel VI.2. Deze waarden komen goed overeen met de door Bonner, Maloney en Prausnitz [7] gevonden waarden. Deze auteurs hebben bij de berekening van p, T, en v, de p-V-T-gegevens van Benzler en Koch [8] gebruikt. In figuur VI.3 worden de met deze parameters berekende specifieke volumina vergeleken met de drie p-V-T-isothermen van Michels waaruit de parameters berekend zijn. Hoewel de berekende specifieke volumina van etheen in dit druk- en temperatuurtraject slechts maximaal 2% van de experimentele waarden verschillen valt op dat de berekende en de gemeten isothermen systematisch afwijken. Bij 373.15 K liggen de berekende specifieke volumina te laag en bij 423.15 K liggen de berekende specifieke volumina te hoog. De berekende en de gemeten isotherm bij 398.15 K snijden elkaar. Legt men bij de optimalisatie geen c\_-waarde op dan wordt hetzelfde beeld verkregen. De maximale afwijking tussen de berekende en de experimentele volumina is nu echter slechts 0.4%. Vooral de berekende p $_{o}^{\star}$ -waarde wijkt sterk af van de met c $_{o}$  = 1 gevonden waarde. Voor co wordt nu echter de irreële waarde co = 0.622 gevonden, zodat alleen de met c<sub>o</sub> = 1 verkregen  $p_o^*$ -,  $T_o^*$ - en  $v_o^*$ -waarden zullen worden gebruikt bij de berekening van de vlokpuntscurven.

De in de literatuur beschikbare p-V-T-gegevens van vloeibaar polyetheen vertonen onderling nogal grote verschillen, hoewel het moeilijk is een goede vergelijking te maken omdat de experimentele isothermen van de verschillende onderzoekers bij verschillende temperaturen bepaald zijn.  $p_p^{\star}$ ,  $T_p^{\star}$  en  $v_p^{\star}$  zijn berekend uit de p-V-T-gegevens van Simha [9] voor lineair polyetheen. Deze set p-V-T-gegevens bestrijkt het temperatuurtraject van 413 - 473 K en het druktraject van 1 - 2000 bar. De gemeten specifieke volumina, relatief ten opzich-



Figuur VI.3 Vergelijking van experimentele [5,6] (0) en met de toestandsvergelijking van Flory berekende (-) specifieke volumina van etheen

te van het specifieke volume bij 1 bar zijn binnen 0.5% in overeenstemming met een andere recente set p-V-T-gegevens, namelijk die van Beret en Prausnitz [10]. De gegevens van Beret en Prausnitz bestrijken hetzelfde temperatuurtraject en een druktraject van 1 - 1000 bar. Deze auteurs rapporteren alleen de relatieve specifieke volumina van het door hen onderzochte polyetheen. De berekende  $p_p^{\star}$ -,  $T_p^{\star}$ - en  $v_p^{\star}$ -waarden zijn vermeld in tabel VI.2. Deze waarden komen redelijk overeen met de door Orwoll en Flory [11] uit de dichtheid van lineair polyetheen bij 1 bar berekende waarden. De met deze  $p_p^{\star}$ -,  $T_p^{\star}$ - en  $v_p^{\star}$ -waarden berekende specifieke volumina stemmen binnen 0.4% overeen met de experimentele waarden van Simha. Hoewel de kwaliteit van de fit goed is te noemen wijkt ook hier de vorm van de experimentele isothermen systematisch af van de met de toestandsvergelijking van Flory berekende isothermen. Zie figuur VI.4. Vergelijken we de p-V-T-gegevens van polyetheen van Matsuoka [12] met door ons berekende waarden dan blijken deze experimentele specifieke volumina systematisch lager te liggen dan de berekende specifieke volumina. De maximale afwijking bedraagt 1%. Hetzelfde geldt voor de p-V-T-gegevens van Hellwege, Knappe

Tabel VI.2 De theorie van Flory. Berekende zuivere stof parameters  $p^{t}$ ,  $T^{t}$  en  $v^{t}$  voor etheen en polyetheen

| component  | v*/(m1.g <sup>-1</sup> ) | p <sup>*</sup> /bar | т <sup>*</sup> /К | bron *               |
|------------|--------------------------|---------------------|-------------------|----------------------|
| etheen     | 1.2527                   | 6691.9              | 2828.0            | dit proefschrift     |
|            | 1.2650                   | 7031.6              | 2998.3            | Bonner et al. [7]    |
| polyetheen | 0.9934                   | 5082.9              | 6785.2            | dit proefschrift     |
|            | 1.0247                   | 4562.2              | 7356.5            | Orwoll en Flory [11] |

\* De literatuurwaarden voor p<sup>\*</sup>, T<sup>\*</sup> en v<sup>\*</sup> zijn temperatuurafhankelijk. Weergegeven zijn hier de waarden bij 423.15 K.



Figuur VI.4 Vergelijking van experimentele [9] (0) en met de toestandsvergelijking van Flory berekende (-) specifieke volumina van polyetheen

en Lehmann [13]. De maximale afwijking bedraagt hier 3%.

Beschouwen we in de theorie van Flory  $X_{op}$  en  $s_p/s_o$  als aan de experimenten aanpasbare mengselparameters dan kunnen deze parameters bij gegeven  $p_o^{\star}$ ,  $T_o^{\star}$ ,  $v_o^{\star}$ ,  $p_p^{\star}$ ,  $T_p^{\star}$  en  $v_p^{\star}$  voor elk polyetheen + etheen systeem uit de experimenteel bepaalde kritische punten iteratief worden berekend met behulp van de vergelijkingen (III.39) en (III.74) t/m (III.83). De resultaten van deze berekeningen zijn weergegeven in de tabellen VI.3 en VI.4.

|                       | T = 40 | 03.15 K              | T = 423.15 K |              | T = 443.15 K |              |
|-----------------------|--------|----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| systeem               | s_/s_  | X <sub>op</sub> /bar | sp/so        | $X_{op}/bar$ | sp/so        | $X_{op}/bar$ |
| $PE_1 + C_2H_4$       | 1.183  | - 57.8               | 1.204        | - 84.9       | 1.219        | - 117.7      |
| $PE_2 + C_2H_4$       | 1.365  | - 48.8               | 1.341        | - 76.8       | 1.332        | - 110.4      |
| $PE_3 + C_2H_4$       | 1.423  | - 47.2               | 1.386        | - 76.0       | 1.369        | - 110.2      |
| $PE_4 + C_2H_4$       | 1.533  | - 44.9               | 1.468        | - 74.0       | 1.435        | - 109.0      |
| $PE_{7} + C_{2}H_{4}$ | 1.382  | - 60.5               | 1.371        | - 94.7       | 1.370        | - 136.3      |

Tabel VI.3 De theorie van Flory. Uit kritische punten berekende mengselparameters in het systeem lineair polyetheen + etheen. Gemiddelde m.g.'en van het polyetheen bepaald met GPC

Tabel VI.4 De theorie van Flory. Uit kritische punten berekende mengselparameters in het systeem lineair polyetheen + etheen. Gemiddelde m.g.'en zijn bepaald met absolute methoden

|                       | T = 40 | T = 403.15  K $T = 423.15  K$ |       | 23.15 K      | T = 443.15 K |                      |
|-----------------------|--------|-------------------------------|-------|--------------|--------------|----------------------|
| systeem               | s_/s_  | $X_{op}/bar$                  | sp/so | $X_{op}/bar$ | sp/so        | X <sub>op</sub> /bar |
| $PE_1 + C_2H_4$       | 1.268  | - 50.8                        | 1.264 | - 77.3       | 1.266        | - 109.5              |
| $PE_{7} + C_{2}H_{4}$ | 1.440  | - 57.1                        | 1.412 | - 90.9       | 1.401        | - 131.9              |
| $PE_8 + C_2H_4$       | 1.710  | - 71.5                        | 1.650 | - 113.0      | 1.620        | - 162.9              |

Uit deze tabellen blijkt dat zowel  $s_p/s_o$  als  $X_{op}$  vrij sterk variëren, zowel met de temperatuur als met de onderzochte polyetheen + etheen systemen. Per onderzocht systeem is  $s_p/s_o$  redelijk constant en neemt  $X_{op}$  systematisch af met de temperatuur. Geconcludeerd kan worden dat het niet mogelijk is met de theorie van Flory en één set mengselparameters de kritische punten van alle door ons onderzochte systemen te beschrijven.

Uit de Van der Waals volumina en Van der Waals oppervlakten van de C<sup>H2</sup>= en H<sub>2</sub>C<sup><</sup> groep kan een schatting gemaakt worden [14-16] van de verhoudingen  $v_p^{\star}/v_o^{\star}$  en s<sub>p</sub>/s<sub>o</sub>. Gevonden wordt  $v_p^{\star}/v_o^{\star} = 0.857$  en s<sub>p</sub>/s<sub>o</sub> = 0.847. Deze waarden kunnen vergeleken worden met de door ons berekende waarden:  $v_p^{\star}/v_o^{\star} = 0.793$  en 1.18 < s<sub>p</sub>/s<sub>o</sub> < 1.70. Het grote verschil in de geschatte en de berekende s<sub>p</sub>/s<sub>o</sub>waarden duidt eveneens op een minder goed toepasbaar zijn van de theorie van Flory.

De door Bonner, Maloney en Prausnitz [7] uit de door Ehrlich [17] gemeten

vlokpuntscurven berekende waarde van  $X_{op} = -97.8$  bar stemt qua grootte-orde goed overeen met de door ons gevonden waarden. Hierbij dient echter wel opgemerkt te worden dat deze auteurs  $s_p/s_o = 1$  stelden en bovendien aannamen dat de precipitatiedrempel van Ehrlich overeenkomt met het kritische punt van een systeem van etheen met een monodispers polyetheen met oneindig groot m.g. Dat deze aanname onjuist is blijkt onder andere uit het feit dat door Nees [18] hogere vlokpuntsdrukken gevonden zijn.

## 3 Berekeningsmethoden

Voor de berekening van vlokpuntscurven in multicomponent polymeer + oplosmiddel systemen wordt veelvuldig de methode van Koningsveld gebruikt [19,1]. Deze methode berust op het berekenen van de evenwichtstemperatuur en de samenstelling van de coëxisterende fasen uitgaande van een gegeven druk, een gegeven brutosamenstelling van het heterogene mengsel en een gekozen waarde voor de verhouding van de volumina van de coëxisterende fasen V''/V'. De vlokpuntstemperatuur bij de gegeven brutosamenstelling wordt gevonden door de berekening te herhalen voor een aantal waarden van V''/V'. Extrapolatie van de berekende evenwichtstemperatuur naar V''/V' = 0 of naar  $V''/V' = \infty$  levert de vlokpuntstemperatuur bij de gegeven samenstelling. Bij deze berekeningen wordt gebruik gemaakt van de vergelijkingen (III.64) en (III.65) en de massabalans voor de verdeling van het polymeer over de twee fasen. Het is echter mogelijk direct de vlokpuntscurve te berekenen als men naast vgl. (III.64) en vgl. (III.65) gebruik maakt van het feit dat voor brutosamenstellingen op de vlokpuntscurve geldt:

$$\phi_{i} = \phi_{p} \phi_{i}^{0} \tag{VI.7}$$

Vgl. (VI.7) is de vergelijking voor de samenstellingsas E(PE) (hoofdstuk II.3, figuur II.9). Deze vergelijking is reeds door Tompa [20] gebruikt bij de berekening van de precipitatiedrempel en door Solc [21] bij een gedetailleerde analyse van het verloop van vlokpuntscurven bij samenstellingen dicht bij de kritische samenstelling.

Nemen we aan dat bij het vlokpunt van een mengsel met samenstelling  $\phi_p$ uit de fase ' een oneindig kleine hoeveelheid van de fase " ontstaat, dan geldt dus bij het vlokpunt:

$$\phi_{\rm p}^{\prime} = \phi_{\rm p} \tag{VI.8}$$

en

$$\phi_{i}^{\dagger} = \phi_{i} = \phi_{p} \phi_{i}^{0} \tag{VI.9}$$

Uit vgl. (III.65a) volgt nu

$$\phi_{i}^{"} = \phi_{i} e^{\sigma r_{i}} = \phi_{p} \phi_{i}^{o} e^{\sigma r_{i}}$$
(VI.10)

zodat bij gegeven  $\sigma,~\phi_{\rm p}^{\prime\prime}$  te berekenen is uit:

$$\phi_{p}^{"} = \sum_{i=1}^{m} \phi_{i}^{"} = \phi_{p} \sum_{i=1}^{m} \phi_{i}^{o} e^{\sigma r i}$$
(VI.11)

Ook het verschil  $\phi_p'/r_n'' - \phi_p'/r_n'$  is nu te berekenen. Uit vgl. (III.21) volgt

$$\phi_{p}''/r_{n}'' - \phi_{p}'/r_{n}' = \sum_{i=1}^{m} (\phi_{i}'' - \phi_{i}')/r_{i}$$
(VI.12)

Combinatie van vgl. (VI.12) met vgl. (VI.9) en vgl. (VI.10) geeft:

$$\phi_{p}''/r_{n}'' - \phi_{p}'/r_{n}' = \phi_{p} \sum_{i=1}^{m} (\phi_{i}^{o}/r_{i})(e^{\sigma r_{i}} - 1)$$
(VI.13)

 $\phi^{o}_{i}$  en r\_i volgen direct uit de m.g.v. van het polymeer.

De berekening van een vlokpunt bij gebruik van het roostermodel verloopt nu als volgt:

(a) voer in 
$$\alpha$$
,  $\gamma$ ,  $w_p$ , T en de m.g.v. in de vorm van een set  $w_i^0 - M_i$  waarden,  
(b)  $\phi_p = w_p; \phi_i^0 = w_i^0; r_i = M_i/28.05,$ 

- (c) bereken  $\phi_{p,c}$  en  $\beta_c$  iteratief uit vgl. (III.69) en vgl. (III.70),
- (d) kies een waarde voor  $\sigma$ :  $\sigma_a$  ( $\sigma_a > 0$  als  $\phi_p < \phi_{p,c}$ ,  $\sigma_a < 0$  als  $\phi_p > \phi_{p,c}$ ), (e) bereken  $\phi_p^{"}$  uit vgl. (VI.11),
- (f) bereken  $\beta$  uit vgl. (III.64a) en vgl. (VI.13),
- (g) bereken  $\sigma$  uit vgl. (III.65b):  $\sigma_{\rm b}$ ,
- (h) kies met behulp van een geschikte optimalisatiemethode een nieuwe waarde van  $\sigma_a$  en herhaal stap (d) t/m (h) tot

 $\left| \left( \sigma_{a} - \sigma_{b} \right) / \sigma_{b} \right| < 10^{-8}$ 

(i) bereken uit de berekende  $\beta$ -waarde en vgl. (VI.6) de vlokpuntsdruk.

De berekening van een vlokpunt bij gebruik van de theorie van Flory wordt als volgt uitgevoerd: (a) voer in p<sup>\*</sup><sub>o</sub>, p<sup>\*</sup><sub>p</sub>, T<sup>\*</sup><sub>o</sub>, T<sup>\*</sup><sub>p</sub>, v<sup>\*</sup><sub>o</sub>, v<sup>\*</sup><sub>p</sub>, X<sub>op</sub>, s<sub>p</sub>/s<sub>o</sub>, w<sub>p</sub>, T en de m.g.v. in de vorm van een set w<sup>0</sup><sub>i</sub> - M<sub>i</sub> waarden

(b) 
$$\phi_{p} = w_{p} (v_{p}^{\star}/v_{o}^{\star}) / [(1 - w_{p}) + (v_{p}^{\star}/v_{o}^{\star})w_{p}]$$
  
 $\phi_{i}^{o} = w_{i}^{o}$   
 $r_{i} = (v_{p}^{\star}/v_{o}^{\star}) M_{i} / 28.05$   
 $\overline{v}^{\star} = 28.05 v_{o}^{\star},$ 

- (c) kies een waarde voor  $\sigma$ :  $\sigma_a (\sigma_a > 0 \text{ als } \phi_p < \phi_{p,c}; \sigma_a < 0 \text{ als } \phi_p > \phi_{p,c})$ en voor p:  $p_a$ ,
- (d) bereken  $\phi_n^{"}$  uit vgl. (VI.11),
- (e) bereken  $p^{\bigstar}$  en  $p^{\bigstar}$  uit vgl. (III.52) en  $T^{\bigstar}$  en  $T^{\bigstar}$  uit vgl. (III.55),
- (f) bereken  $\overset{\circ}{v}$ ' en  $\overset{\circ}{v}$ " iteratief uit vgl. (III.39),
- (g) bereken p uit vgl. (III.72a) en vgl. (VI.13):  $p_b$  en  $\sigma$  uit vgl. (III.73):  $\sigma_b$ ,
- (h) kies met behulp van een geschikte optimalisatiemethode een nieuwe waarde van  $\sigma_a$  en p<sub>a</sub> en herhaal stap (c) t/m (h) tot

$$|(\sigma_{a} - \sigma_{b})/\sigma_{b}| < 10^{-8} \text{ en } |(p_{a} - p_{b})/p_{b}| < 10^{-8}$$

(i) de resulterende waarde van p<sub>b</sub> is de vlokpuntsdruk.

Bij het berekenen van de vlokpunten is als optimalisatiemethode de methode van Marquardt [4] gebruikt.

Het voordeel van de hier beschreven directe berekening van het vlokpunt ten opzichte van de methode van Koningsveld is gelegen in het feit dat het vlokpunt exact berekend kan worden. Bovendien wordt een grote besparing van computertijd bereikt.

## 4 Resultaten en discussie

Met behulp van de berekeningsmethoden die onder VI.3 beschreven zijn, zijn vlokpuntscurven voor de systemen  $PE_1$  + etheen,  $PE_2$  + etheen,  $PE_3$  + etheen,  $PE_7$  + etheen en  $PE_8$  + etheen berekend. Hierbij is gebruik gemaakt van de in VI.2 berekende modelparameters. Bij deze berekeningen is de m.g.v. van het polymeer voorgesteld door een lineaire combinatie van delta functies ( $\sim$  25), die aan de hand van het gel permeatie chromatogram van het polymeer (zie appendix C) gekozen zijn en wel op een zodanige wijze dat de uit deze lineaire combinatie van delta functies gevonden M<sub>-</sub>, M<sub>w</sub>- en M<sub>-</sub>-waarden overeenkomen met de middels gel permeatie chromatografie gevonden M<sub>-</sub>, M<sub>-</sub> en M<sub>-</sub> waarden. Voor het polyetheenmonster PE<sub>8</sub> is geen gel permeatie chromatogram beschikbaar. Aangenomen is dat de m.g.v. van dit polyetheenmonster voorgesteld kan worden door een exponentiële m.g.v. [19]. Uit deze exponentiële m.g.v. is weer een lineaire combinatie van delta functies samengesteld.

In de figuren VI.5 t/m VI.7 worden de experimentele vlokpuntscurven voor de systemen  $PE_1$  + etheen,  $PE_7$  + etheen en  $PE_8$  + etheen bij achtereenvolgens 403.15 K, 423.15 K en 443.15 K vergeleken met de middels de theorie van Flory en Huggins berekende vlokpuntscurven voor deze systemen. De gemeten en berekende vlokpuntscurven stemmen redelijk goed overeen, vooral voor concentraties die niet veel verschillen van de experimentele kritische concentraties van de betrokken systemen. Dit laatste ligt voor de hand als men bedenkt dat de modelparameters berekend zijn uit de experimentele bepaalde kritische punten. In de figuren VI.8 en VI.9 worden de experimentele en de met de Flory-Huggins theorie berekende vlokpuntscurven van de systemen  $PE_2$  + etheen en  $PE_3$  + etheen bij 413.15 K, 423.15 K en 433.15 K vergeleken. In het onderzochte concentratiegebied is de overeenkomst tussen gemeten en berekende vlokpuntscurven goed te noemen, vooral als men bedenkt dat bij het berekenen van de modelparameters geen experimentele gegevens van deze systemen gebruikt zijn.

In de figuren VI.10 t/m VI.12 zijn de experimentele en de met de theorie van Flory berekende vlokpuntscurven voor de systemen  $PE_1$  + etheen,  $PE_7$  + etheen en  $PE_8$  + etheen weergegeven bij 403.15 K, 423.15 K en 443.15 K. Voor de systemen  $PE_1$  + etheen en  $PE_7$  + etheen zijn zowel de vlokpuntscurven opgenomen die berekend zijn met de parameters uit tabel VI.3 als de vlokpuntscurven die berekend zijn met de uit tabel VI.4. Ook hier is de overeenstemming tussen berekende en experimentele vlokpuntscurven redelijk. De vlokpuntscurven die berekend zijn met de uit tabel VI.3 gevonden parameters sluiten beter aan bij de experimentele vlokpuntscurven dan de vlokpuntscurven die berekend zijn met de nameters. De verklaring hiervoor ligt in het feit dat zowel de  $M_n^-$ ,  $M_w^-$  en  $M_z$ -waarden die gebruikt zijn voor de berekening van de in tabel VI.3 opgenomen parameters als de gebruikte lineaire combinaties van delta functies die de m.g.v. van de betrokken polymeren representeren, bepaald zijn met behulp van gel permeatie chromatografie.

Vergelijken we de figuren VI.5 t/m VI.7 met de figuren VI.10 t/m VI.12 dan zien we dat de theorie van Flory de experimentele vlokpuntscurven beter beschrijft dan de theorie van Flory en Huggins. Hierbij moet men echter wel be-



Figuur VI.5 Vergelijking van experimentele (--0--) en met de theorie van Flory-Huggins berekende (---) vlokpuntscurven in de systemen  $PE_1 + E$ ,  $PE_7 + E$  en  $PE_8 + E$  bij 403.15 K. •: kritisch punt



Figuur VI.6 Vergelijking van experimentele (--0--) en met de theorie van Flory-Huggins berekende (---) vlokpuntscurven in de systemen  $PE_1 + E$ ,  $PE_7 + E$  en  $PE_8 + E$  bij 423.15 K. •: kritisch punt



Figuur VI.7 Vergelijking van experimentele (--0--) en met de theorie van Flory-Huggins berekende (---) vlokpuntscurven in de systemen  $PE_1 + E$ ,  $PE_7 + E$  en  $PE_8 + E$  bij 443.15 K.  $\bullet$ : kritisch punt



Figuur VI.8 Vergelijking van experimentele (--0--)en met de theorie van Flory-Huggins berekende (--) vlokpuntscurven in het systeem PE<sub>2</sub> + E. **•**: kritisch punt

denken dat bij de berekeningen met de Flory-Huggins theorie voor alle systemen één set mengselparameters is gebruikt, terwijl bij de berekeningen met de theorie van Flory per polyetheen + etheen systeem een andere set mengselparameters gebruikt is. Bij gebruik van de theorie van Flory zijn de resultaten van de berekeningen echter zeer gevoelig voor de gebruikte mengselparameters. Dit wordt geïllustreerd door figuur VI.13 waarin gemeten en berekende vlokpuntscurven bij 423.15 K worden vergeleken voor het systeem PE<sub>7</sub> + etheen. Uit de figuur is te zien dat de vlokpuntscurve die berekend is met de bij deze temperatuur voor het systeem PE<sub>1</sub> + etheen gevonden mengselparameters (tabel



Figuur VI.9 Vergelijking van experimentele (--0--) en met de theorie van Flory-Huggins herekende (---) vlokpuntscurven in het systeem PE<sub>3</sub> + E. **0**: kritisch punt

VI.3) (curve 1) ongeveer 200 bar hoger ligt dan de experimentele vlokpuntscurve, terwijl de vlokpuntscurve die berekend is met parameters gevonden uit het kritische punt van het systeem PE<sub>7</sub> + etheen (curve 2) redelijk aansluit bij de experimentele vlokpuntscurve. Ook de vlokpuntscurve die berekend is met de door Bonner, Maloney en Prausnitz [7] berekende parameters (curve 3) wijkt sterk af van de experimentele vlokpuntscurve. De berekende vlokpuntsdrukken liggen nu ongeveer 200 bar te laag.

Geconcludeerd kan worden dat met de theorie van Flory en Huggins vlokpuntscurven in systemen van lineair polyetheen + etheen semi-kwantitatief voorspeld



Figuur VI.10 Vergelijking van experimentele (--0--) en met de theorie van Flory berekende (---) vlokpuntscurven in het systeem PE<sub>1</sub> + E. 0: kritisch punt

1:  $s_p/s_o$  en  $X_{op}$  uit tabel VI.3 2:  $s_p/s_o$  en  $X_{op}$  uit tabel VI.4



Figuur VI.11 Vergelijking van experimentele (--0--) en met de theorie van
Flory berekende (---) vlokpuntscurven in het systeem PE<sub>7</sub> + E.
0: kritisch punt
1: s<sub>p</sub>/s<sub>o</sub> en X<sub>op</sub> uit tabel VI.3



kunnen worden. Een gedeeltelijke verklaring voor de gevonden afwijkingen kan liggen in het feit dat de theorie van Flory en Huggins niet geschikt is voor de beschrijving van verdunde polymeer + oplosmiddel systemen, terwijl bij de door ons onderzochte begrenzingen van het twee-fasengebied meestal een verdunde fase betrokken is. De voorspellende waarde van de theorie van Flory voor de berekening van vlokpuntscurven in systemen van lineair polyetheen + etheen is veel minder. De introductie van een empirische entropie correctieparameter kan hier wellicht verbetering in brengen [22]. De beschrijving van de p-V-T-gegevens van de zuivere componenten wordt hierdoor echter niet verbeterd.

s /s en X uit tabel VI.4





5 Literatuur

- 1 L.A. Kleintjens, Proefschrift, Essex, 1979.
- 2 D.D. Liu en J.M. Prausnitz, Ind. Eng. Process Des. Dev., 19, 205 (1980).
- 3 R. Koningsveld en L.A. Kleintjens, Macromolecules, 4, 637 (1971).
- 4 D.W. Marquardt, SIAN, 2, 431 (1963).
- 5 A. Michels en M. Geldermans, Physica, 9, 967 (1942).
- 6 A. Michels, M. Geldermans en S.R. de Groot, Physica, 12, 105 (1946).
- 7 D.C. Bonner, D.P. Maloney en J.M. Prausnitz, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 13, 91 (1974).
- 8 H. Benzler en A.V. Koch, Chem.-Ing.-Tech., 27, 71 (1955).
- 9 O. Olabisi en R. Simha, J. Appl. Polym. Sci., 21, 149 (1973).
- 10 S. Beret en J.M. Prausnitz, Macromolecules, 8, 536 (1975).
- 11 R.A. Orwoll en P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 89, 6814 (1967).
- 12 S. Matsuoka, J. Polym. Sci., 57, 569 (1962).
- 13 K.H. Hellwege, W. Knappe en P. Lehmann, Kolloid-Z. Z. Polym., <u>183</u>, 110 (1962).
- 14 A. Bondi, Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses, Wiley, 1968.
- 15 R.N. Lichtenthaler, D.S. Abrams en J.M. Prausnitz, Can. J. Chem., <u>51</u>, 3071 (1973).
- 16 D.P. Maloney en J.M. Prausnitz, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., <u>15</u>, 216 (1976).
- 17 P. Ehrlich, J. Polym. Sci., A3, 131 (1965).
- 18 P. Nees, Proefschrift, Karlsruhe, 1978.
- 19 R. Koningsveld, Proefschrift, Leiden, 1967.
- 20 H. Tompa, Trans. Faraday Soc., 46, 970 (1950).
- 21 K. Solc, Macromolecules, 3, 665 (1970).
- 22 R.A. Orwoll en P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 89, 6822 (1967).


1 De precipitatiedrempel

De evenwichtsvoorwaarden voor een systeem bestaande uit N componenten dat in twee fasen ' en " is gescheiden luiden:

$$\mu'_{i} = \mu''_{i}$$
 (i = 1, 2, ...., N) (A.1)

Voor beide fasen geldt de Gibbs-Duhem vergelijking:

$$\overline{V}' dp - \overline{S}' dT = \sum_{\substack{\Sigma \\ i=1}}^{N} \phi'_i d\mu'_i$$

$$\overline{V}'' dp - \overline{S}'' dT = \sum_{\substack{\Sigma \\ i=1}}^{N} \phi''_i d\mu''_i$$
(A.2a)
(A.2b)

Veranderen we nu de temperatuur met dT, de druk met dp en de concentratievariabelen van de twee fasen met  $d\phi'_i$  en  $d\phi''_i$  zodanig dat het evenwicht behouden blijft, dan geldt

$$d\mu_i' = d\mu_i'' = d\mu_i \tag{A.3}$$

Aftrekken van de vgl. (A.2a) en (A.2b) geeft:

$$(\overline{\mathbf{v}}' - \overline{\mathbf{v}}'')d\mathbf{p} - (\overline{\mathbf{s}}' - \overline{\mathbf{s}}'')d\mathbf{T} = \sum_{i=1}^{N} (\phi_{i}' - \phi_{i}'')d\mu_{i}$$
(A.4)

Beschouwen we  $\mu_i$  als een functie van p, T en de m (m = N - 1) onafhankelijke concentratievariabelen  $\phi_1, \phi_2, \ldots, \phi_m$  dan kan op eenvoudige wijze aange-toond [1,2] worden dat vgl. (A.4) overgaat in:

$$\sum_{i=1}^{m} \phi_{i}^{m} \Delta \mathbf{v}_{i} dp - \sum_{i=1}^{m} \phi_{i}^{m} \Delta s_{i} dT = \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{m} (\phi_{i}^{j} - \phi_{i}^{m}) (\delta^{2}\overline{G}/\delta\phi_{i}^{j} \delta\phi_{j}^{j}) d\phi_{j}^{j}$$
(A.5)

met  $\Delta v_i = v'_i - v''_i$  en  $\Delta s_i = s'_i - s''_i$ .  $v_i$  en  $s_i$  zijn de partiële afgeleiden van het volume en de entropie per mol. segmenten van component i. Voor een systeem bestaande uit een oplosmiddel en m homologe polymeercomponenten dat aan een Flory-Huggins uitdrukking voor de Gibbsmengenergie met g = g(p,T, \phi\_n) voldoet, vinden we

$$\delta^{2}\overline{g}/\delta\phi_{i}\delta\phi_{j} = \operatorname{RT}[\phi_{o}^{-1} - 2g + 2(1 - 2\phi_{p})(\delta g/\delta\phi_{p}) + \phi_{o}\phi_{p}(\delta^{2}g/\delta\phi_{p}^{2})] = K$$
(A.6a)

$$\delta^2 \bar{g} / \delta \phi_i^2 = K + (r_i \phi_i)^{-1} RT$$
 (A.6b)

Bedenken we dat de concentraties van polymeercomponent i in een homogene oplossing en in het oplosmiddelvrije polymeer verbonden zijn door de vergelijking voor de samenstellingsas E(PE) (figuur II.9)

$$\phi_{j} = \phi_{j}^{o} \phi_{p} \tag{A.7}$$

en dat de vlokpuntscurve de scheiding is van het éénfasegebied en het tweefasengebied (V" = 0), dan geldt langs de vlokpuntscurve:

$$\phi_{j}^{\prime} = \phi_{j}^{o} \phi_{p}^{\prime} \tag{A.8}$$

en omdat  $\phi_i^o$  constant is

$$d\phi'_{j} = \phi'_{j} d\phi'_{p} \tag{A.9}$$

Substitutie van vgl. (A.6) en vgl. (A.9) in vgl. (A.5) geeft

$$\begin{array}{c} m & m \\ - & \Sigma & \phi_{1}^{"} \Delta s_{1} dT + \sum_{i=1}^{m} \phi_{1}^{"} \Delta v_{i} dp = RT[(\phi_{0}^{"} - \phi_{0}^{'})K' \\ + & \phi_{p}^{'-1} \sum_{i=1}^{m} (\phi_{1}^{'} - \phi_{1}^{"})r_{1}^{-1}]d\phi_{p}^{'} \end{array}$$
(A.10)

Uit vgl. (A.10) volgen  $(dT/d\phi'_p)_p$  en  $(dp/d\phi'_p)_T$  langs de vlokpuntscurve. De precipitatiedrempel wordt gedefinieerd door  $(dT/d\phi'_p)_p = 0$  of door  $(dp/d\phi'_p)_T = 0$ , zodat voor de precipitatiedrempel geldt:

$$(\phi_{0}^{''} - \phi_{0}^{'})K' \phi_{p}^{'} + \sum_{i=1}^{m} (\phi_{i}^{i} - \phi_{i}^{''})r_{i}^{-1} = 0$$
(A.11)

Vgl. (A.11) gaat voor een concentratie-onafhankelijke g over in de door Tompa [3], zij het op andere wijze, afgeleide vergelijking voor de precipitatiedrempel.

2 Berekeningsmethode

Voor een wisselwerkingsparameter van de vorm

$$g = \alpha + \beta (1 - \gamma \phi_p)^{-1}$$
(A.12)

kan de precipitatiedrempel bij gegeven  $\alpha$ ,  $\gamma$  en m.g.v. van het polymeer in principe uit vgl. (A.11) berekend worden in combinatie met vgl. (A.8), de vergelijking voor de verdelingscoëfficiënt voor polymeercomponent i

$$\phi_i''/\phi_i' = \exp(\sigma r_i)$$
(A.13)

met

$$\sigma = \ln (1 - \phi_{p}'') / (1 - \phi_{p}') + 2\alpha(\phi_{p}'' - \phi_{p}')$$
$$+ \beta [(1 - 2\phi_{p}' + \gamma\phi_{p}'^{2})(1 - \gamma\phi_{p}')^{-2} - (1 - 2\phi_{p}'' + \gamma\phi_{p}''^{2})(1 - \gamma\phi_{p}'')^{-2}] (A.14)$$

en de evenwichtsvoorwaarde voor polymeercomponent i

$$\ln \phi_{i}^{\prime} - r_{i} \phi_{p}^{\prime} r_{n}^{\prime-1} - r_{i}(1 - \phi_{p}^{\prime}) + [\alpha + \beta(1 - \gamma\phi_{p}^{\prime})^{-2}]r_{i}(1 - \phi_{p}^{\prime})^{2} = \\ \ln \phi_{i}^{\prime\prime} - r_{i} \phi_{p}^{\prime\prime} r_{n}^{\prime\prime-1} - r_{i}(1 - \phi_{p}^{\prime\prime}) + [\alpha + \beta(1 - \gamma\phi_{p}^{\prime\prime})^{-2}]r_{i}(1 - \phi_{p}^{\prime\prime})^{2}$$
(A.15)

Uit de vgl. (A.8) en (A.13) kan worden afgeleid dat geldt

$$\phi_{\mathbf{p}}^{"} = \mathbf{I}_{2} \phi_{\mathbf{p}}^{\dagger} \tag{A.16}$$

Vgl. (A.11) gaat over in

$$I_{1} + (\phi'_{p} - \phi''_{p})[2\alpha + 2\beta(1 - \gamma)(1 - \gamma\phi'_{p})^{-3} - (1 - \phi'_{p})^{-1}] = 0$$
 (A.17)

Uit vgl. (A.13) en (A.15) volgt

$$\sigma = (\phi_{p}^{\prime} - \phi_{p}^{\prime\prime}) + \phi_{p}^{\prime} I_{1} + [\alpha + \beta(1 - \gamma \phi_{p}^{\prime\prime})^{-2}](1 - \phi_{p}^{\prime\prime})^{2}$$
  
-  $[\alpha + \beta(1 - \gamma \phi_{p}^{\prime\prime})^{-2}](1 - \phi_{p}^{\prime\prime})^{2}$  (A.18)

I1 en I2 worden gedefinieerd door

$$I_{1} = \sum_{i=1}^{m} \phi_{i}^{o} r_{i}^{-1} [\exp(\sigma r_{i}) - 1]$$
(A.19)

$$I_{2} = \sum_{i=1}^{m} \phi_{i}^{o} \exp(\sigma r_{i})$$
(A.20)

 $\phi_i^o$  volgt direct uit de m.g.v.

De berekening van de precipitatiedrempel kan nu als volgt uitgevoerd worden:

- (a) Kies een waarde van  $\sigma$ :  $\sigma_a$ .
- (b) Kies een waarde van  $\phi'_p$ , bereken I<sub>1</sub> en I<sub>2</sub> uit vgl. (A.19) en (A.20), bereken  $\phi''_p$  uit vgl. (A.16) en  $\beta$  uit vgl. (A.17).
- (c) Bereken  $\sigma$  uit vgl. (A.14):  $\sigma_c$ . Kies een nieuwe waarde voor  $\phi'_p$  en herhaal (b) met een geschikte optimalisatiemethode tot  $\sigma_c = \sigma_a$ .
- (d) Bereken  $\sigma$  uit vgl. (A.18):  $\sigma_d$ . Kies een nieuwe waarde voor  $\sigma_a$  en herhaal

(a) t/m (d) met een geschikte optimalisatiemethode tot  $\sigma_d = \sigma_a$ . De opmerking van Tompa [3] dat bij dit soort berekeningen een zeer hoge nauwkeurigheid wordt vereist is zeer relevant en wordt geïllustreerd door figuur A.1.





3 Literatuur

- 1 R. Haase, Thermodynamik der Mischphasen, Springer, 1956.
- 2 W. Malesinski, Azeotropy, Interscience, 1965.
- 3 H. Tompa, Trans. Faraday Soc., <u>46</u>, 970 (1950).



De voorwaarden voor een kritisch punt worden gegeven door vgl. (III.9) en vgl. (III.10). Kiezen we bij een polymeer + oplosmiddel systeem met m homologe polymeercomponenten de m segmentfracties van de polymeercomponenten als onafhankelijke variabelen en nemen we aan dat dit systeem met de Flory theorie is te beschrijven, dan volgt uit vgl. (III.56) en vgl. (III.58):

$$\delta^{2}\overline{A}/\delta\overline{V} \ \delta\phi_{i} = \delta^{2}\overline{A}/\delta\overline{V} \ \delta\phi_{p}$$
(B.1)

$$\delta^{2}\overline{A}/\delta\phi_{i} \delta\phi_{j} = -\overline{v}^{\star 2} \overline{v}^{-1} \delta^{2}p^{\star}/\delta\phi_{p}^{2} + RT \phi_{o}^{-1} = L$$
(B.2)

$$\delta^{2}\bar{A}/\delta\phi_{i}^{2} = L + (r_{i}\phi_{i})^{-1} = L + L_{i}$$
 (B.3)

Substitutie van deze vergelijkingen in vgl. (III.9) geeft

$$(D_{sp})_{T} = \begin{vmatrix} \delta^{2}\overline{A}/\delta\overline{V} & \delta\phi_{p} & \delta^{2}\overline{A}/\delta\overline{V} & \delta\phi_{p} & \delta^{2}\overline{A}/\delta\overline{V} & \delta\phi_{p} \\ \delta^{2}\overline{A}/\delta\overline{V} & \delta\phi_{p} & L + L_{1} & L & \dots \\ \delta^{2}\overline{A}/\delta\overline{V} & \delta\phi_{p} & L & L + L_{2} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \delta^{2}\overline{A}/\delta\overline{V} & \delta\phi_{p} & L & L & \dots \\ \delta^{2}\overline{A}/\delta\overline{V} & \delta\phi_{p} & L & L & \dots \\ \delta^{2}\overline{A}/\delta\overline{V} & \delta\phi_{p} & L & L & \dots \\ \end{vmatrix}$$

$$(B.4)$$

Deze determinant heeft als oplossing:

$$(D_{sp})_{T} = (\delta^{2}\overline{A}/\delta\overline{v}^{2}) [L \prod L_{i} \sum_{i} L_{i}^{-1} + \prod L_{i}] - (\delta^{2}\overline{A}/\delta\overline{v} \ \delta\phi_{p})^{2} \prod L_{i} \sum_{i} L_{i}^{-1} = 0$$

$$(B.5)$$

Na delen door  ${\rm I\!I}$  L. en substitutie van i

$$\sum_{i} L_{i}^{-1} = r_{w} \phi_{p} (RT)^{-1}$$
(B.6)

gaat vgl. (B.5) over in

$$(\delta^{2}\overline{A}/\delta\overline{V}^{2})[L r_{W} \phi_{p} (RT)^{-1} + 1] - (\delta^{2}\overline{A}/\delta\overline{V} \delta\phi_{p})^{2} r_{W} \phi_{p} (RT)^{-1} = 0$$
 (B.7)

Substitutie van vgl. (B.1), vgl. (B.2) en vgl. (B.3) in vgl. (III.10) geeft

$$(\mathbf{D}_{c})_{T} = \begin{pmatrix} \delta \mathbf{D}_{sp} / \delta \overline{\mathbf{V}} & \delta \mathbf{D}_{sp} / \delta \phi_{1} & \delta \mathbf{D}_{sp} / \delta \phi_{2} \cdots \delta \mathbf{D}_{sp} / \delta \phi_{m} \\ \delta^{2} \overline{\mathbf{A}} / \delta \overline{\mathbf{V}} & \delta \phi_{p} & \mathbf{L} + \mathbf{L}_{1} & \mathbf{L} & \cdots \cdots \mathbf{L} \\ \delta^{2} \overline{\mathbf{A}} / \delta \overline{\mathbf{V}} & \delta \phi_{p} & \mathbf{L} & \mathbf{L} + \mathbf{L}_{2} & \cdots \cdots \mathbf{L} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \delta^{2} \overline{\mathbf{A}} / \delta \overline{\mathbf{V}} & \delta \phi_{p} & \mathbf{L} & \mathbf{L} & \cdots \cdots \mathbf{L} + \mathbf{L}_{m} \end{pmatrix} = 0$$

$$(B.8)$$

De oplossing van deze determinant is:

$$(D_{c})_{T} = (\delta D_{sp} / \delta \overline{V}) (L \prod_{i} L_{i} \sum_{i} L_{i}^{-1} + \prod_{i} L_{i}) - \sum_{i}^{m} [(\delta D_{sp} / \delta \phi_{i}) L_{i}^{-1}] \prod_{i} L_{i} (\delta^{2} \overline{A} / \delta \overline{V} \delta \phi_{p}) = 0$$

$$(B.9)$$

Uit vgl. (B.5) volgt:

$$\delta D_{sp} / \delta \overline{V} = (\delta^3 \overline{A} / \delta \overline{V}^3) (L \prod_{i} L_i \sum_{i} L_i^{-1} + \prod_{i} L_i) - 2(\delta^3 \overline{A} / \delta \overline{V}^2 \delta \phi_p) (\delta^2 \overline{A} / \delta \overline{V} \delta \phi_p) \prod_{i} L_i \sum_{i} L_i^{-1} + (\delta^2 \overline{A} / \delta \overline{V}^2) (\delta^3 \overline{A} / \delta \overline{V} \delta \overline{\phi}_p^2) \prod_{i} L_i \sum_{i} L_i^{-1}$$
(B.10)

$$\begin{split} \delta D_{sp} / \delta \phi_{i} &= (\delta^{3} \overline{A} / \delta \overline{v}^{2} \ \delta \phi_{p} ) (L \ \Pi \ L_{i} \ \Sigma \ L_{i}^{-1} + \Pi \ L_{i}) \\ &- 2 (\delta^{3} \overline{A} / \delta \overline{v} \ \delta \phi_{p}^{2}) (\delta^{2} \overline{A} / \delta \overline{v} \ \delta \phi_{p}) \ \Pi \ L_{i} \ \Sigma \ L_{i}^{-1} \\ &+ (\delta^{2} \overline{A} / \delta \overline{v}^{2}) [\Pi \ L_{i} \ \Sigma \ L_{i}^{-1} \ (\delta L / \delta \phi_{p}) - \phi_{i}^{-1} \ L \ \Pi \ L_{i} \ \Sigma \ L_{i}^{-1} \\ &+ r_{i} \ L \ \Pi \ L_{i} \ (RT)^{-1} - \phi_{i}^{-1} \ \Pi \ L_{i}] \\ &- (\delta^{2} \overline{A} / \delta \overline{v} \ \delta \phi_{p})^{2} [r_{i} \ \Pi \ L_{i} \ (RT)^{-1} - \phi_{i}^{-1} \ \Pi \ L_{i} \ \Sigma \ L_{i}^{-1}] \end{split} \tag{B.11}$$

Vgl. (B.9) gaat nu na invullen van vgl. (B.10) en vgl. (B.11) over in

$$(\delta^{3}\bar{A}/\delta\bar{V}^{3}) [L r_{w} \phi_{p} (RT)^{-1} + 1]^{2} + (\delta^{2}\bar{A}/\delta\bar{V}^{2}) (\delta^{2}\bar{A}/\delta\phi_{p} \delta\bar{V}) r_{z} (RT)^{-1} - 3(\delta^{3}\bar{A}/\delta\bar{V}^{2} \delta\phi_{p}) (\delta^{2}\bar{A}/\delta\phi_{p} \delta\bar{V}) [L r_{w} \phi_{p} (RT)^{-1} + 1] r_{w} \phi_{p} (RT)^{-1} + 3(\delta^{2}\bar{A}/\delta\bar{V}^{2}) (\delta^{3}\bar{A}/\delta\bar{V} \delta\phi_{p}^{2}) [L r_{w} \phi_{p} (RT)^{-1} + 1] r_{w} \phi_{p} (RT)^{-1} - (\delta^{2}\bar{A}/\delta\bar{V}^{2}) (\delta L/\delta\phi_{p}) (\delta^{2}\bar{A}/\delta\phi_{p} \delta\bar{V}) (r_{w} \phi_{p})^{-2} (RT)^{-2} = 0$$
 (B.12)

Vgl. (B.7) en vgl. (B.12) zijn de vergelijkingen voor het kritische punt in de Flory theorie.



De voor het in dit proefschrift beschreven onderzoek gebruikte lineaire polyetheenmonsters werden ter beschikking gesteld door het Centraal Laboratorium, DSM. De monsters zijn bereid door fractionering van lineaire polyethenen op semi-technische schaal [1,2].

De monsters worden gekarakteriseerd door de in tabel C.1 opgenomen gemiddelde moleculairgewichten en door de in de figuren C.1 en C.2 weergegeven moleculairgewichtsverdelingen.

| monster         | M /(kg.mo] | -1) | M_/(kg.mo) | 1 <sup>-1</sup> ) | M <sub>z</sub> /(kg.mo] | )    |
|-----------------|------------|-----|------------|-------------------|-------------------------|------|
|                 | absoluut   | GPC | absoluut   | GPC               | absoluut                | GPC  |
| PE              | 43         | 56  | 118        | 99                | 231                     | 185  |
| PE <sub>2</sub> | 20         | 30  | 58         | 58                | 148                     | 191  |
| PE3             | 8.6        | 10  | 55         | 52                | 300                     | 163  |
| PE4             | 12         | 8   | 53         | 50                | -                       | 150  |
| PE5             |            | 7   | 42         | 37                | -                       | 100  |
| PE <sub>6</sub> | -          | 5   | -          | 21                | -                       | 39   |
| PE <sub>7</sub> | 7.6        | 7.6 | 9.2        | 8.8               | 10.5                    | 10.4 |
| PE <sub>8</sub> | 3.0        | -   | 3.7        |                   | 4.3                     |      |

Tabel C.1 Aantal gemiddelde, gewichtsgemiddelde en z-gemiddelde moleculairgewicht  $(M_n, M_n)$  en  $M_n$ ) van de gebruikte polyetheenmonsters

De karakterisering van deze monsters is uitgevoerd door het Centraal Laboratorium, DSM.



Figuur C.1 Moleculairgewichtsverdeling  $w_i(M_i)$  van de polyetheenmonsters  $PE_1$ ,  $PE_3$ ,  $PE_5$  en  $PE_7$ , zoals bepaald met gel permeatie chromatografie



Figuur C.2 Moleculairgewichtsverdeling  $w_i(M_i)$  van de polyetheenmonsters  $PE_2$ ,  $PE_4$  en  $PE_6$ , zoals bepaald met gel permeatie chromatografie

Het absolute aantal gemiddelde moleculairgewicht is bepaald met een membraanosmometer, het absolute gewichtsgemiddelde moleculairgewicht is bepaald uit lichtverstrooiingsmetingen en het absolute z-gemiddelde moleculairgewicht is bepaald met behulp van een ultracentrifuge. Zoals uit tabel C.1 blijkt zijn niet alle absolute gemiddelde moleculairgewichten voor alle gebruikte monsters beschikbaar. De middels gel permeatie chromatografie (GPC) verkregen gemiddelde moleculairgewichten zijn minder betrouwbaar, uitgezonderd het gewichtsgemiddelde moleculairgewicht.

De in de figuren C.1 en C.2 weergegeven moleculairgewichtsverdelingen zijn met behulp van gel permeatie chromatografie bepaald. De calibratie van het elutievolume tegen het moleculairgewicht is uitgevoerd met een groot aantal goed gekarakteriseerde lineaire polyetheenmonsters met een smalle moleculairgewichtsverdeling. Voor het monster PE<sub>8</sub> is geen gel permeatie chromatogram beschikbaar.

Voor verdere details omtrent de gebruikte karakteriseringsmethoden wordt verwezen naar het proefschrift van Kleintjens [2].

## Literatuur

- 1 R. Koningsveld, Proefschrift, Leiden, 1967.
- 2 L.A. Kleintjens, Proefschrift, Essex, 1979.



In de tabellen D.1 t/m D.8 zijn de numerieke gegevens van de experimenteel bepaalde vlokpuntsisoplethen van de onderzochte lineair polyetheen ( $PE_1$  t/m  $PE_8$ ) + etheen systemen opgenomen.

Tabel D.1 Vlokpuntsisoplethen in het systeem  $[w_p PE_1 + (1 - w_p)C_2H_4]:$  vlokpuntsdruk p als functie van de temperatuur T voor een gegeven gewichtsfractie  $w_p$ 

| T/K    | p/bar  | T/K    | p/bar  | T/K    | p/bar  |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| w_ =   | 0.0099 | w_=    | 0.0109 | w_ =   | 0.0149 |
| 421.01 | 1825   | 420.92 | 1831   | 412.54 | 1900   |
| 421.30 | 1821   | 425.60 | 1796   | 416.83 | 1868   |
| 425.91 | 1784   | 430.18 | 1762   | 420.89 | 1835   |
| 430.03 | 1760   | 434.96 | 1733   | 425.05 | 1803   |
| 434.57 | 1731   | 439.31 | 1707   | 429.91 | 1772   |
| 439.03 | 1698   |        |        | 434.62 | 1739   |
|        |        |        |        | 439.25 | 1709   |
|        |        |        |        |        |        |
| w_ =   | 0.0201 | w =    | 0.0249 | w =    | 0.0297 |
| 416.80 | 1864   | 421.40 | 1824   | 414.88 | 1870   |
| 420.52 | 1834   | 426.26 | 1786   | 420.10 | 1828   |
| 425.83 | 1795   | 430.73 | 1756   | 424.22 | 1794   |
| 430.22 | 1762   | 435.46 | 1727   | 428.39 | 1763   |
| 435.00 | 1731   | 440.20 | 1696   | 433.26 | 1733   |
| 439.40 | 1705   |        |        | 438.21 | 1701   |
|        |        |        |        | 442.35 | 1679   |

| LUNCO DEL VELOUGY | Tabe | LD. | . 1 | Vervola | 7 |
|-------------------|------|-----|-----|---------|---|
|-------------------|------|-----|-----|---------|---|

| T/K       | p/bar  | T/K       | p/bar  | T/K    | p/bar  |
|-----------|--------|-----------|--------|--------|--------|
| w_ =      | 0.0348 | w_ =      | 0.0373 | w_ =   | 0.0398 |
| 422.56    | 1803   | 413.82    | 1869   | 405.17 | 1939   |
| 426.96    | 1772   | 408.18    | 1836   | 409.72 | 1898   |
| 431.73    | 1740   | 422.36    | 1804   | 414.40 | 1860   |
| 436.17    | 1713   | 427.12    | 1769   | 418.47 | 1827   |
| 440.49    | 1687   | 431.74    | 1739   | 422.83 | 1794   |
|           |        | 436.36    | 1709   | 427.09 | 1762   |
|           |        | 440.92    | 1681   | 432.35 | 1730   |
|           |        |           |        | 436.96 | 1700   |
|           |        |           |        | 441.97 | 1671   |
|           |        |           |        |        |        |
| w =       | 0.0450 | $w_p = 0$ | 0.0477 | w =    | 0.0499 |
| 417.54    | 1830   | 418.58    | 1812   | 409.01 | 1884   |
| 418.18    | 1824   | 422.95    | 1778   | 414.15 | 1845   |
| 422.24    | 1787   | 427.29    | 1749   | 418.72 | 1806   |
| 427.20    | 1753   | 431.79    | 1719   | 422.93 | 1777   |
| 431.63    | 1720   | 436.84    | 1689   | 427.34 | 1745   |
| 436.60    | 1694   | 441.17    | 1665   | 432.33 | 1712   |
| 441.03    | 1667   |           |        | 436.74 | 1684   |
|           |        |           |        | 441.74 | 1657   |
|           |        |           |        |        |        |
| $w_p = 0$ | 0.0550 | w =       | 0.0573 | w =    | 0.0587 |
| 419.28    | 1791   | 404.74    | 1913   | 418.80 | 1793   |
| 423.33    | 1766   | 409.86    | 1866   | 423.13 | 1762   |
| 423.89    | 1760   | 414.62    | 1826   | 427.81 | 1731   |
| 427.55    | 1737   | 414.79    | 1824   | 432.38 | 1701   |
| 432.58    | 1703   | 419.02    | 1795   | 437.47 | 1670   |
| 436.93    | 1678   | 423.29    | 1764   | 442.01 | 1646   |
| 441.80    | 1650   | 428.29    | 1729   |        |        |
|           |        | 432.79    | 1701   |        |        |
|           |        | 437.61    | 1671   |        |        |
|           |        | 442.36    | 1645   |        |        |

Tabel D.1 Vervolg

| T/K              | p/bar  | T/K    | p/bar  | T/K              | p/bar  |
|------------------|--------|--------|--------|------------------|--------|
| w_ =             | 0.0580 | w_ =   | 0.0605 | w_ =             | 0.0622 |
| 409.63           | 1865   | 405.43 | 1897   | 418.78           | 1785   |
| 414.21           | 1827   | 409.85 | 1857   | 422.44           | 1758   |
| 418.36           | 1797   | 414.55 | 1820   | 426.93           | 1730   |
| 422.62           | 1764   | 419.09 | 1783   | 427.23           | 1726   |
| 427.70           | 1728   | 423.41 | 1752   | 431.84           | 1697   |
| 432.28           | 1700   | 427.42 | 1724   | 436.68           | 1666   |
| 436.79           | 1673   | 433.00 | 1690   | 441.03           | 1643   |
| 441.54           | 1647   | 437.77 | 1661   |                  |        |
|                  |        | 441.88 | 1639   |                  |        |
|                  |        |        |        |                  |        |
| w <sub>p</sub> = | 0.0652 | w_ =   | 0.0683 | w =              | 0.0700 |
| 405.09           | 1895   | 404.38 | 1897   | 405.26           | 1890   |
| 409.84           | 1853   | 409.13 | 1854   | 409.84           | 1849   |
| 414.46           | 1814   | 413.65 | 1816   | 414.82           | 1807   |
| 418.94           | 1781   | 418,21 | 1781   | 419.82           | 1769   |
| 423.54           | 1748   | 422.36 | 1751   | 423.26           | 1742   |
| 428.68           | 1713   | 427.61 | 1717   | 428.46           | 1709   |
| 432.77           | 1689   | 432.09 | 1688   | 433.57           | 1677   |
| 437.44           | 1661   | 436.74 | 1659   | 438.19           | 1650   |
| 441.51           | 1637   | 441.18 | 1635   | 442.32           | 1627   |
|                  |        |        |        |                  |        |
| w =              | 0.0750 | w =    | 0.0797 | w <sub>p</sub> = | 0.0869 |
| 405.58           | 1881   | 404.76 | 1886   | 411.81           | 1821   |
| 410.21           | 1841   | 409.38 | 1845   | 417.19           | 1779   |
| 414.77           | 1802   | 414.14 | 1805   | 418.00           | 1778   |
| 418.96           | 1771   | 418.27 | 1774   | 422.67           | 1740   |
| 423.64           | 1739   | 422.68 | 1743   | 426.84           | 1712   |
| 428.31           | 1707   | 427.34 | 1711   | 431.92           | 1679   |
| 432.86           | 1679   | 432.04 | 1681   | 436.11           | 1654   |
| 437.32           | 1652   | 436.64 | 1653   | 442.35           | 1619   |
| 441.95           | 1627   | 441.37 | 1627   |                  |        |

## Tabel D.1 Vervolg

| T/K     | p/bar  | T/K              | p/bar  | T/K    | p/bar  |
|---------|--------|------------------|--------|--------|--------|
| w =     | 0.0902 | w =              | 0.0953 | w =    | 0.0998 |
| 405.18  | 1874   | 412.46           | 1808   | 411.33 | 1815   |
| 409.84  | 1834   | 416.52           | 1777   | 415.38 | 1783   |
| 413.91  | 1801   | 420.57           | 1747   | 419.26 | 1754   |
| 418.56  | 1765   | 425.44           | 1714   | 423.23 | 1727   |
| 423.08  | 1733   | 429.77           | 1686   | 427.54 | 1699   |
| 428.24  | 1699   | 434.03           | 1660   | 431.79 | 1672   |
| 432.76  | 1671   | 438.53           | 1635   | 435.89 | 1648   |
| 437.16  | 1645   | 443.12           | 1610   | 440.40 | 1623   |
| 442.10  | 1618   |                  |        |        |        |
|         |        |                  |        |        |        |
| $w_p =$ | 0.1048 | w =              | 0.1100 | w =    | 0.1149 |
| 412.74  | 1799   | 405.24           | 1858   | 413.29 | 1787   |
| 417.02  | 1766   | 409.84           | 1820   | 417.09 | 1758   |
| 421.06  | 1738   | 414.34           | 1783   | 420.66 | 1734   |
| 425.41  | 1708   | 418.62           | 1751   | 424.84 | 1706   |
| 429.62  | 1682   | 422.83           | 1722   | 429.28 | 1678   |
| 434.32  | 1654   | 427.58           | 1692   | 433.87 | 1650   |
| 438.32  | 1631   | 432.18           | 1663   | 438.27 | 1626   |
| 443.01  | 1606   | 437.42           | 1633   | 442.59 | 1603   |
|         |        | 441.61           | 1610   |        |        |
|         |        |                  |        |        |        |
| w =     | 0.1247 | w <sub>p</sub> = | 0.1292 | w =    | 0.1340 |
| 411.99  | 1790   | 409.85           | 1798   | 408.07 | 1809   |
| 416.88  | 1753   | 413.90           | 1767   | 413.16 | 1769   |
| 420.82  | 1725   | 418.14           | 1736   | 416.59 | 1745   |
| 424.73  | 1699   | 423.21           | 1701   | 421.01 | 1713   |
| 429.14  | 1672   | 427.93           | 1672   | 425.90 | 1682   |
| 433.38  | 1647   | 432.68           | 1644   | 430.63 | 1653   |
| 437.66  | 1623   | 437.34           | 1617   | 436.33 | 1623   |
| 442.05  | 1599   | 441.75           | 1594   | 441.63 | 1593   |

Tabel D.1 Vervolg

| T/K    | p/bar  | T/K    | p/bar  | T/K    | p/bar  |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| w_ =   | 0.1403 | w =    | 0.1440 | w = (  | 0.1497 |
| 405.29 | 1822   | 410.14 | 1778   | 410.64 | 1767   |
| 409.91 | 1784   | 415.10 | 1742   | 415.37 | 1732   |
| 413.99 | 1754   | 419.19 | 1712   | 419.17 | 1705   |
| 417.79 | 1725   | 423.59 | 1684   | 423.78 | 1676   |
| 422.89 | 1692   | 428.02 | 1656   | 428.00 | 1650   |
| 427.71 | 1661   | 433.13 | 1627   | 432.45 | 1624   |
| 432.35 | 1634   | 438.04 | 1600   | 437.02 | 1599   |
| 436.99 | 1608   | 443.61 | 1572   | 441.55 | 1577   |
| 441.65 | 1584   |        |        |        |        |
|        |        |        |        |        |        |
| w_ =   | 0.1546 | w = (  | 0.1604 |        |        |
| 410.97 | 1762   | 407.49 | 1779   |        |        |
| 414.92 | 1732   | 411.78 | 1746   |        |        |
| 419.85 | 1699   | 416.21 | 1714   |        |        |
| 424.41 | 1669   | 419.74 | 1691   |        |        |
| 429.17 | 1641   | 424.29 | 1662   |        |        |
| 433.69 | 1616   | 428.80 | 1635   |        |        |
| 438.86 | 1588   | 433.32 | 1610   |        |        |
| 442.65 | 1569   | 437.77 | 1586   |        |        |
|        |        | 442.68 | 1562   |        |        |

Tabel D.2 Vlokpuntsisoplethen in het systeem [w<sub>p</sub>  $PE_2 + (1 - w_p)C_2H_4$ ]: vlokpuntsdruk p als functie van de temperatuur T voor een gegeven gewichtsfractie w<sub>p</sub>

| T/K    | p/bar  | T/K    | p/bar  | T/K    | p/bar  |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| w =    | 0.0691 | w_ =   | 0.0857 | w_ =   | 0.0997 |
| 408.99 | 1831   | 414.66 | 1750   | 412.80 | 1735   |
| 415.94 | 1775   | 420.17 | 1712   | 416.99 | 1707   |
| 419.96 | 1749   | 424.87 | 1683   | 419.38 | 1688   |
| 423.18 | 1729   | 430.69 | 1649   | 424.36 | 1659   |
| 427.38 | 1701   | 435.40 | 1622   | 428.50 | 1634   |
| 431.04 | 1678   | 440.97 | 1595   | 432.23 | 1611   |
| 436.91 | 1644   |        |        | 439.10 | 1577   |
|        |        |        |        |        |        |
| w_ =   | 0.1129 | w      | 0.1290 |        |        |
| 408.53 | 1739   | 410.18 | 1699   |        |        |
| 415.11 | 1691   | 415.22 | 1663   |        |        |
| 419.51 | 1662   | 419.45 | 1638   |        |        |
| 420.81 | 1653   | 423.99 | 1609   |        |        |
| 423.57 | 1639   | 428.09 | 1585   |        |        |
| 427.38 | 1616   | 433.71 | 1554   |        |        |
| 432.65 | 1588   | 439.75 | 1524   |        |        |
| 436.67 | 1567   |        |        |        |        |
| 440.60 | 1547   |        |        |        |        |

Tabel D.3 Vlokpuntsisoplethen in het systeem [w<sub>p</sub> PE<sub>3</sub> +  $(1 - w_p)C_2H_4$ ]: vlokpuntsdruk p als functie van de temperatuur T voor een gegeven gewichtsfractie w<sub>p</sub>

| T/K    | p/bar  | T/K    | p/bar  | T/K    | p/bar  |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| w_ =   | 0.0971 | w_ =   | 0.1190 | w_ =   | 0.1302 |
| 416.62 | 1671   | 413,92 | 1656   | 414.61 | 1626   |
| 419.14 | 1653   | 417.55 | 1638   | 419.82 | 1596   |
| 423.86 | 1626   | 421.79 | 1611   | 424.60 | 1567   |
| 428.21 | 1603   | 426.24 | 1588   | 428.98 | 1544   |
| 433.04 | 1579   | 430.97 | 1562   | 433.31 | 1522   |
| 437.49 | 1557   | 435.34 | 1541   | 437.92 | 1499   |
|        |        | 440.34 | 1516   |        |        |
|        |        |        |        |        |        |
| w_ =   | 0.1406 | w =    | 0.1531 |        |        |
| 407.88 | 1656   | 405.79 | 1653   |        |        |
| 412.41 | 1627   | 412.49 | 1609   |        |        |
| 416.66 | 1600   | 416.37 | 1586   |        |        |
| 420.14 | 1581   | 420.42 | 1563   |        |        |
| 424.83 | 1554   | 424.46 | 1541   |        |        |
| 429.23 | 1531   | 428.50 | 1520   |        |        |
| 434.21 | 1507   | 433.17 | 1497   |        |        |
| 438.28 | 1489   | 437.70 | 1477   |        |        |

| p/bar  | T/K       |  |
|--------|-----------|--|
| 0.1224 | $w_p = 0$ |  |
| 1743   | 399.71    |  |
| 1706   | 404.53    |  |
| 1667   | 409.75    |  |
| 1640   | 414.34    |  |
| 1610   | 419.00    |  |
| 1578   | 424.72    |  |
| 1547   | 430.57    |  |
| 1520   | 435.84    |  |
| 1494   | 441.65    |  |

Tabel 2.1 Weighters isopleeth in het systeem  $[w_p PE_4 + (1 - w_p)C_2H_4]: vlok$ presedende p als functie van de temperatuur T voor een gegeven ge $wichts fractie <math>w_p$ 

Tabel D.5 Vlokpuntsisopleeth in het systeem [w<sub>p</sub>  $PE_5 + (1 - w_p)C_2H_4$ ]: vlokpuntsdruk p als functie van de temperatuur T voor een gegeven gewichtsfractie w<sub>p</sub>

| <br>T/K         | p/bar |   |
|-----------------|-------|---|
| $w_{\rm D} = 0$ | 1350  |   |
| 407.40          | 1626  | 8 |
| 411.85          | 1663  |   |
| 412.70          | 1591  |   |
| 418.30          | 1557  |   |
| 429.30          | 1498  |   |
| 434.40          | 1475  |   |
| 440.40          | 1447  |   |

| Т/К    | p/bar    |
|--------|----------|
| w =    | = 0.1523 |
| 403.15 | 5 1549   |
| 407.52 | 1523     |
| 413.10 | 1491     |
| 418.07 | 1465     |
| 423.20 | 1440     |
| 427.55 | 1420     |
| 432.99 | 1396     |
| 438.19 | 1376     |
| 443.31 | 1357     |

Tabel D.6 Vlokpuntsisopleeth in het systeem [w\_p PE\_6 +  $(1 - w_p)C_2H_4$ ]: vlokpuntsdruk p als functie van de temperatuur T voor een gegeven gewichtsfractie w\_p

T/K p/bar T/K p/bar T/K p/bar  $w_p = 0.0143$  $w_{p} = 0.0100$  $w_p = 0.0153$ 414.55 1219 414.68 1248 411.80 1259 420.04 1194 420.49 1225 416.96 1238 425.88 423.43 1180 1216 420.85 1223 429.99 1164 429.26 1194 425.66 1205 433.83 1154 434.23 430.02 1180 1192 437.08 1144 439.91 1162 434.29 1178 440.26 1139 445.35 1147 438.90 1165 443.92 1127 443.31 1152  $w_{p} = 0.0158$  $w_{p} = 0.0198$  $w_{p} = 0.0230$ 414.56 1254 409.66 409.48 1293 1298 415.72 1250 413.40 1273 414.04 1276 420.29 416.97 1233 1262 419.34 1257 425.27 1215 421.46 423.26 1243 1243 429.21 1201 427.06 1224 427.07 1228 434.20 431.47 1185 1209 430.37 1217 439.15 1169 435.57 1195 432.91 1208 443.99 1156 440.13 1182 436.69 1197 441.32 441.79 1178 1181  $w_{p} = 0.0298$  $w_p = 0.0252$  $w_{p} = 0.0308$ 413.38 1289 410.53 1313 410.75 1310 416.09 1279 415.61 1291 416.80 1284 421.13 419.46 1258 1275 419.19 1266 426.77 1237 424.87 1253 425.40 1250 430.96 1222 428.67 1240 429.42 1236 435.04 434.91 1209 433.11 1224 1217 439.34 1195 438.18 1207 438.94 1204 443.17 1184 442.41 1194 444.13 1189

Tabel D.7 Vlokpuntsisoplethen in het systeem  $[w_p PE_7 + (1 - w_p)C_2H_4]:$  vlokpuntsdruk p als functie van de temperatuur T voor een gegeven gewichtsfractie  $w_p$ 

| Tabe | Z | D. | 7 | Vervol | a |
|------|---|----|---|--------|---|
|      |   |    |   |        |   |

| $w_p = 0.0345$ $w_p = 0.0406$  | $u_{1} = 0.0/9/$     |    |
|--|----------------------|----|
| N D  | n - 0.0494           |    |
| 410.55 1319 410.35 1331 41   | 1.23 133             | ;4 |
| 414.74 1299 414.75 1312 41   | 4.90 131             | 7  |
| 418.50 1284 420.35 1288 41   | 9.72 129             | )7 |
| 423.22 1266 424.66 1271 42   | 5.27 127             | 5  |
| 428.02 1248 429.28 1254 423  | 8.85 126             | 2  |
| 432.49 1232 433.80 1238 43   | 4.49 124             | 3  |
| 436.83 1218 438.49 1223 43   | 7.80 123             | 2  |
| 441.23 1204 442.85 1209 44   | 2.03 121             | 7  |
|  |                      |    |
| $w_p = 0.0545$ $w_p = 0.0587$  | $w_{\rm p} = 0.0636$ |    |
| 410.10 1345 410.35 1345 410  | 0.40 134             | .7 |
| 414.87 1324 415.70 1322 41   | 5.23 132             | 6  |
| 419.04 1305 419.19 1306 419  | 9.06 130             | 19 |
| 421.07 1297 424.40 1287 424  | 4.37 128             | 8  |
| 424.87 1282 428.05 1272 429  | 9.01 127             | 0  |
| 429.52 1264 432.33 1257 434  | 4.20 125             | 1  |
| 434.51 1247 436.93 1241 439  | 9.00 123             | 7  |
| 438.33 1234 441.75 1224 442  | 2.79 122             | 3  |
| 442.90 1219  |                      |    |
| w = 0.0700 w = 0.0831  | - 0 0905             |    |
| p $p$ $p$ $p$ $p$ $p$ $p$ $p$ $p$ $p$  | p - 0.0095           | F  |
| 414.11 1331  | 1.00 134<br>5.79 133 | 2  |
| 417.79         1510         417.79           418.37         1312         421.70         1302         421 | 1 07 1 20            | 2  |
| 422.88 1294 426.39 1284 421  | 5 62 120             | 7  |
| 427.26 1278 431.00 1267 420  | ) 5/ 120             | 0  |
| 431.78 1261 435.15 1252 424  | 5 03 120             | 0  |
| 436.87 1243 440.28 1236 440  | 124                  | 7  |
| 441.22 1230 444.79 1222 444  |                      | 3  |

Tabel D.7 Vervolg

| T/K         | p/bar  | T/K          | p/bar  | T/K              | p/bar  |
|-------------|--------|--------------|--------|------------------|--------|
| w =         | 0.0996 | w_ =         | 0.1035 | w =              | 0.1099 |
| 412,60      | 1339   | 411.83       | 1343   | 413.05           | 1337   |
| 415.74      | 1326   | 416.39       | 1323   | 417.06           | 1319   |
| 419.39      | 1310   | 420.77       | 1304   | 421.48           | 1301   |
| 423.42      | 1294   | 424.98       | 1289   | 427.23           | 1279   |
| 428.54      | 1275   | 430.64       | 1267   | 430.96           | 1265   |
| 431.97      | 1263   | 435.28       | 1251   | 435.71           | 1249   |
| 436.19      | 1248   | 439.57       | 1237   | 439.81           | 1237   |
| 440.72      | 1234   | 444.18       | 1223   | 445.96           | 1217   |
| 442.69      | 1227   |              |        |                  |        |
|             |        |              |        |                  |        |
| w =         | 0.1197 | w =          | 0.1227 | w_ =             | 0.1229 |
| 412.19      | 1339   | 414.83       | 1324   | 413.93           | 1329   |
| 416.76      | 1319   | 417.89       | 1312   | 419.11           | 1307   |
| 421.90      | 1297   | 421.28       | 1298   | 422.28           | 1294   |
| 425.99      | 1282   | 425.56       | 1282   | 426.65           | 1278   |
| 430.36      | 1266   | 430.96       | 1262   | 431.24           | 1261   |
| 435.96      | 1246   | 437.21       | 1241   | 432.33           | 1258   |
| 439.89      | 1235   | 439.29       | 1235   | 435.61           | 1246   |
| 444.73      | 1220   | 443.51       | 1222   | 441.75           | 1227   |
|             |        |              |        | 446.39           | 1213   |
| w =         | 0.1298 | w =          | 0.1310 | W =              | 0 1379 |
| р<br>413.28 | 1331   | "p<br>415,33 | 1321   | <sup>w</sup> p / | 1342   |
| 417.89      | 1311   | 418,42       | 1308   | 414.35           | 1324   |
| 421.89      | 1295   | 420,96       | 1297   | 420 33           | 1298   |
| 426.64      | 1277   | 425.01       | 1282   | 423.73           | 1290   |
| 431.01      | 1261   | 430.76       | 1261   | 429.78           | 1263   |
| 435.86      | 1245   | 433.83       | 1250   | 433.41           | 1251   |
| 440.60      | 1230   | 438.06       | 1237   | 438.03           | 1236   |
| 445.97      | 1214   | 443.22       | 1221   | 442.86           | 1221   |

| Tabel D. 7 Vervold | abel | D.7 | Ver | vola |
|--------------------|------|-----|-----|------|
|--------------------|------|-----|-----|------|

| T/K              | p/bar  | T/K              | p/bar  | T/K    | p/bar  |
|------------------|--------|------------------|--------|--------|--------|
| w_ =             | 0.1406 | w =              | 0.1503 | w_ =   | 0.1552 |
| 412.97           | 1330   | 411.79           | 1334   | 411.25 | 1334   |
| 417.14           | 1313   | 416.48           | 1313   | 416.97 | 1309   |
| 421.64           | 1294   | 422.17           | 1290   | 420.92 | 1293   |
| 427.02           | 1274   | 429.55           | 1263   | 426.83 | 1270   |
| 431.40           | 1258   | 435.34           | 1243   | 431.82 | 1253   |
| 436.40           | 1242   | 439.59           | 1230   | 436.24 | 1239   |
| 440.93           | 1228   | 444.30           | 1215   | 440.46 | 1225   |
|                  |        |                  |        | 445.83 | 1209   |
|                  |        |                  |        |        |        |
| w <sub>p</sub> = | 0.1616 | w <sub>p</sub> = | 0.1702 | w =    | 0.1752 |
| 412.59           | 1328   | 412.02           | 1329   | 413.91 | 1318   |
| 416.92           | 1309   | 417.01           | 1307   | 417.86 | 1300   |
| 422.05           | 1289   | 421.63           | 1289   | 422.77 | 1282   |
| 427.17           | 1270   | 426.01           | 1272   | 425.14 | 1273   |
| 431.32           | 1255   | 430.61           | 1256   | 431.30 | 1250   |
| 436.16           | 1240   | 435.39           | 1241   | 435.52 | 1237   |
| 440.63           | 1225   | 440.57           | 1224   | 441.43 | 1218   |
| 445.32           | 1211   | 445.06           | 1211   |        |        |
|                  |        |                  |        |        |        |
| w_ =             | 0.1785 | w =              | 0.1933 | w_ =   | 0.1972 |
| 412.11           | 1325   | 414.15           | 1314   | 412.40 | 1320   |
| 416.58           | 1306   | 419.27           | 1293   | 416.11 | 1304   |
| 420.88           | 1289   | 424.33           | 1273   | 420.17 | 1289   |
| 426.24           | 1269   | 427.21           | 1263   | 424.73 | 1271   |
| 430.66           | 1253   | 429.72           | 1254   | 430.01 | 1252   |
| 435.25           | 1238   | 432.54           | 1245   | 434.98 | 1236   |
| 440.00           | 1223   | 437.84           | 1228   | 439.15 | 1222   |
| 445.07           | 1208   | 439.91           | 1222   | 443.73 | 1209   |
|                  |        | 443.33           | 1211   |        |        |

Tabel D.7 Vervolg

| T/K    | p/bar  | T/K    | p/bar  |
|--------|--------|--------|--------|
| w=     | 0.2138 | w_ =   | 0.2313 |
| 412.65 | 1318   | 411.21 | 1315   |
| 416.24 | 1301   | 416.17 | 1294   |
| 421.78 | 1279   | 420.82 | 1276   |
| 425.56 | 1265   | 426.44 | 1255   |
| 431.16 | 1245   | 431.65 | 1238   |
| 434.82 | 1234   | 434.71 | 1229   |
| 439.52 | 1219   | 438.57 | 1217   |
| 443.30 | 1208   | 445.61 | 1196   |

T/K p/bar T/K p/bar T/K p/bar  $w_{p} = 0.1514$  $w_{p} = 0.1596$  $w_{p} = 0.1711$ 390.79 1085 404.69 1040 384.22 1094 395.30 1072 409.64 1024 388.12 1081 399.51 1059 413.81 1016 392.50 1067 403.90 1045 418.56 1005 396.94 1054 409.01 1034 422.65 996 403.09 1037 413.81 1020 428.13 986 406.80 1028 418.24 1011 432.90 977 410.90 1017 423.19 1000 437.28 969 414.83 1007 427.84 991 442.28 960 419.56 996 432.16 982 424.24 988 437.78 972 428.75 979 442.03 964 433.33 970 438.53 960 443.03 953  $w_{p} = 0.1809$  $w_{p} = 0.1892$  $w_{p} = 0.2003$ 386.43 1183 385.89 1139 385.82 1081 391.63 1067 390.01 390.59 1072 1065 396.28 1054 394.34 1059 394.94 1051 401.19 1040 399.64 1043 399.19 1040 405.29 1029 403.43 1033 403.26 1029 410.15 1016 407.90 1021 408.79 1014 414.96 1004 412.30 1011 413.12 1004 418.81 996 416.51 1001 417.74 993 423.31 986 421.20 991 422.74 984 428.17 977 426.25 980 427.28 975 432.86 968 430.93 431.14 972 967 437.61 960 435.89 963 436.18 958 442.41 952 439.12 957 441.21 949

Tabel D.8 Vlokpuntsisoplethen in het systeem  $[w_p PE_g + (1 - w_p)C_gH_4]$ : vlokpuntsdruk p als functie van de temperatuur T voor een gegeven gewichtsfractie  $w_p$ 

| Tabel | D.8 | Vervolg |  |
|-------|-----|---------|--|
|       |     |         |  |

| T/K    | p/bar  | T/K    | p/bar  | T/K    | p/bar  |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| w_ =   | 0.2111 | w_ =   | 0.2194 | w_ =   | 0.2303 |
| 387.41 | 1076   | 387.21 | 1075   | 386.89 | 1073   |
| 391.69 | 1062   | 392.26 | 1058   | 391.01 | 1060   |
| 396.85 | 1046   | 396.71 | 1045   | 394.99 | 1047   |
| 400.18 | 1037   | 400.30 | 1036   | 399.48 | 1035   |
| 404.68 | 1025   | 404.04 | 1025   | 403.93 | 1023   |
| 409.20 | 1013   | 409.14 | 1012   | 408.92 | 1010   |
| 414.85 | 1001   | 413.76 | 1001   | 413.10 | 1000   |
| 419.03 | 990    | 418.20 | 991    | 417.61 | 991    |
| 424.17 | 980    | 422.33 | 983    | 421.51 | 983    |
| 428.31 | 972    | 427.11 | 974    | 426.70 | 973    |
| 432.99 | 963    | 431.56 | 965    | 431.47 | 963    |
| 438.43 | 954    | 436.49 | 956    | 436.80 | 954    |
| 443.28 | 945    | 441.54 | 948    | 439.63 | 949    |
|        |        |        |        |        |        |
| w_ =   | 0.2389 | w_ =   | 0.2502 | w_ =   | 0.2575 |
| 386.20 | 1074   | 387.26 | 1068   | 385.84 | 1071   |
| 391.75 | 1056   | 391.60 | 1054   | 390.30 | 1057   |
| 396.39 | 1042   | 395.90 | 1041   | 395.60 | 1040   |
| 400.63 | 1031   | 400.58 | 1028   | 400.18 | 1028   |
| 405.11 | 1018   | 405.07 | 1017   | 404.28 | 1017   |
| 409.98 | 1006   | 409.48 | 1006   | 409.73 | 1004   |
| 414.30 | 996    | 413.31 | 997    | 413.39 | 995    |
| 418.18 | 988    | 417.58 | 989    | 418.11 | 985    |
| 422.63 | 979    | 422.23 | 978    | 422.17 | 977    |
| 428.35 | 967    | 426.27 | 970    | 426.63 | 967    |
| 432.85 | 959    | 431.03 | 961    | 432.22 | 958    |
| 436.89 | 952    | 435.65 | 953    | 437.16 | 949    |
| 441.80 | 944    | 441.30 | 943    | 442.22 | 941    |

| Tabel | D.8 | Vervolg |
|-------|-----|---------|
|       |     |         |

| T/K              | p/bar  | Т/К    | p/bar  | T/K    | p/bar  |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| w <sub>p</sub> = | 0.2698 | w_ =   | 0.2781 | w =    | 0.2909 |
| 386.41           | 1066   | 387.06 | 1062   | 386.75 | 1062   |
| 391.42           | 1050   | 391.37 | 1049   | 391.18 | 1048   |
| 395.69           | 1038   | 394.94 | 1038   | 395.69 | 1035   |
| 400.48           | 1025   | 399.29 | 1026   | 399.77 | 1023   |
| 404.31           | 1014   | 403.49 | 1015   | 404.02 | 1012   |
| 408.64           | 1004   | 408.15 | 1003   | 409.15 | 1000   |
| 412.98           | 994    | 413.43 | 991    | 411.89 | 993    |
| 417.87           | 983    | 417.65 | 982    | 417.03 | 982    |
| 422.31           | 974    | 421.34 | 975    | 421.20 | 974    |
| 427.20           | 965    | 426.67 | 964    | 426.52 | 964    |
| 431.74           | 956    | 431.75 | 955    | 431.09 | 955    |
| 436.77           | 947    | 436.78 | 946    | 435.87 | 947    |
| 441.49           | 940    | 441.58 | 939    | 440.35 | 940    |
|                  |        |        |        |        |        |

| $w_{\rm p} =$ | 0.2954 |
|---------------|--------|
| 386.33        | 1063   |
| 390.42        | 1053   |
| 394.71        | 1038   |
| 398.67        | 1026   |
| 403.67        | 1013   |
| 407.91        | 1002   |
| 413.24        | 990    |
| 417.88        | 980    |
| 421.58        | 973    |
| 426.90        | 963    |
| 431.20        | 955    |
| 435.82        | 947    |
| 440.40        | 939    |

## Samenvatting

Dit proefschrift heeft als onderwerp de experimentele bepaling en de thermodynamische berekening van de begrenzing van het fluïde éénfasegebied en het fluïde tweefasengebied in systemen van lineair polyetheen + etheen. Deze begrenzing wordt aangeduid met de benaming vlokpuntscurve. In hoofdstuk I wordt uiteengezet dat kennis van de ligging van vlokpuntscurven in systemen van polyetheen + etheen van belang is bij de fabricage van lage dichtheid polyetheen door polymerisatie van etheen bij hoge druk.

In hoofdstuk II wordt aan de hand van het fasengedrag van n-alkaan + etheen systemen aannemelijk gemaakt dat systemen van lineair, monodispers polyetheen + etheen behoren tot het type binaire systemen met metastabiele ontmenging in de vloeistoffase. De invloed van het polydisperse karakter van het polyetheen wordt toegelicht aan de hand van het fasengedrag van een ternair systeem bestaande uit etheen en twee in moleculairgewicht verschillende, lineaire monodisperse polyethenen. Geconcludeerd wordt dat in systemen van polydispers, lineair polyetheen + etheen het maximum van de vlokpuntscurve niet samenvalt met een kritisch punt en dat de twee fasen die bij gelijke druk en temperatuur op de vlokpuntscurve worden gevonden geen coëxisterende fasen voorstellen, zoals dit in binaire systemen het geval is.

In hoofdstuk III wordt ingegaan op de mogelijkheden om evenwichten tussen fluïde fasen in polymeer + oplosmiddel systemen met thermodynamische modellen te voorspellen. Besproken wordt het roostermodel van Flory en Huggins, zoals dat door Koningsveld en Kleintjens verder is uitgewerkt en het vrije volume model van Prigogine, Flory en Patterson. Voor dit laatste model worden de thermodynamische voorwaarden voor het kritische punt afgeleid.

De gebruikte apparatuur en de meetmethoden worden beschreven in hoofdstuk IV. De vlokpuntscurven zijn gemeten volgens de synthetische methode waarbij gebruik gemaakt wordt van een autoclaaf, met een maximaal toepasbare druk van 4000 bar en een maximaal toepasbare temperatuur van 445 K. Kritische punten zijn gemeten volgens de methode van Koningsveld. Een hoge druk manostaat die noodzakelijk is voor de toepassing van deze methode wordt besproken.

Vlokpuntscurven en kritische punten zijn experimenteel bepaald voor een aantal systemen van lineair polyetheen + etheen, waarbij een achttal in moleculairgewicht en moleculairgewichtsverdeling verschillende polyethenen werden gebruikt. In hoofdstuk V worden de resultaten gepresenteerd. Experimenteel wordt vastgesteld dat een hoger moleculairgewicht van het polyetheen een verhoging van de vlokpuntsdruk tot gevolg heeft. Dit is in overeenstemming met hetgeen gevonden wordt voor systemen van vertakt polyetheen + etheen. De experimenteel bepaalde kritische punten komen zoals verwacht niet overeen met de maxima van de vlokpuntscurven.

In hoofdstuk VI worden de experimentele vlokpuntscurven vergeleken met de met het model van Flory en Huggins en de met het model van Prigogine, Flory en Patterson berekende vlokpuntscurven. De zuivere stof parameters die voorkomen in het model van Prigogine, Flory en Patterson zijn bepaald uit experimentele p-V-T-gegevens die in de literatuur voorhanden waren. De aanpasbare mengselparameters die in beide modellen voorkomen zijn berekend uit de experimenteel bepaalde kritische punten. Hierbij blijkt dat de experimenteel bepaalde kritische punten van de onderzochte systemen van lineair polyetheen + etheen bij gebruik van het model van Flory en Huggins met één set mengselparameters beschreven kunnen worden. Bij gebruik van het model van Prigogine, Flory en Patterson is dit niet het geval. De druk- en temperatuurafhankelijkheid van de interactieparameter  $\beta$  uit het model van Flory en Huggins blijkt redelijk goed weergegeven te kunnen worden met:

 $\beta = \beta_{00} + \beta_{01}/T + (\beta_{10} + \beta_{11}/T)p + (\beta_{20} + \beta_{21}/T)p^{2}$ 

waarin  $\beta_{00}$ ,  $\beta_{01}$ ,  $\beta_{10}$ ,  $\beta_{11}$ ,  $\beta_{20}$  en  $\beta_{21}$  constanten zijn.

De gebruikte procedure voor het berekenen van de vlokpuntscurven maakt een directe berekening van de vlokpuntscurven mogelijk. Gevonden wordt dat zowel bij gebruik van het model van Flory en Huggins als bij gebruik van het model van Prigogine, Flory en Patterson de experimentele vlokpuntscurven met een redelijke nauwkeurigheid voorspeld kunnen worden. Bij het laatst genoemde model moet hierbij overigens wel gebruik gemaakt worden van de uit het kritisch punt van het betreffende systeem bepaalde mengselparameters. Doet men dit niet dan worden grote afwijkingen gevonden.

## Summary

The investigation, described in this thesis, includes the experimental determination and the theoretical calculation of the borderline between the one-phase fluid region and the two-phase fluid region in systems of linear polyethylene + ethylene. This borderline is called the cloud point curve. Knowing the cloud point curves of polyethylene + ethylene is of importance in the high-pressure polyethylene manufacturing process where the polymer is prepared from ethylene under high pressures, as explained in chapter I.

On the basis of the phase behavior of n-alkane + ethylene systems, it is made plausible in chapter II that systems of a monodisperse linear polyethylene + ethylene belong to the type of binary systems showing metastable demixing in the liquid phase. The influence of the polydispersity of the polyethylene is explained in terms of the phase behavior of a ternary system of ethylene and two monodisperse linear polyethylenes, differing in molecular weight only. In systems of a polydisperse polyethylene + ethylene the maximum of the cloud point curve does not coincide with a critical point and the two points which are found from the cloud point curve at a certain temperature and pressure do not represent coexisting phases, as in the case of binary systems.

The possibility of calculating the equilibria of two fluid phases in polymer + solvent systems using thermodynamic models, is discussed in chapter III. The lattice model of Flory and Huggins, as extended by Koningsveld and Kleintjens and the free volume model of Prigogine, Flory and Patterson are reviewed. For the latter model the thermodynamic conditions for the critical point are derived.

The experimental methods and the apparatus used are described in chapter IV. The cloud point curves were determined according to the synthetic method with an optical high pressure cell which can be used to pressures up to 4000 bar and temperatures up to 445 K. Critical points were determined by the method of Koningsveld. A high-pressure manostat is discussed which makes possible the use of this method.

Cloud point curves and critical points were determined experimentally for a number of systems of linear polyethylene + ethylene, with polyethylene samples differing in average molecular weight and molecular weight distribution. The results are presented in chapter V. Experimentally it is found that the cloud point pressure increases with increasing molecular weight of the polyethylene, a behavior which is also found in systems of branched polyethylene + ethylene. As expected the experimentally determined critical points do not coincide with the maxima of the cloud point curves.

In chapter VI the experimentally determined cloud point curves are compared with cloud point curves calculated using the model of Flory and Huggins and the model of Prigogine, Flory and Patterson. The characteristic parameters of the pure components which appear in the model of Prigogine, Flory and Patterson are obtained from experimental pressure-volume-temperature values for the pure components available in the literature. The parameters characteristic for the mixture which appear in both models were obtained from the experimentally determined critical points. Using the model of Flory and Huggins it is found that the experimental critical points of all the systems investigated, can be fitted using one set of parameters. This is not the case using the model of Prigogine, Flory and Patterson. The pressure and temperature dependence of the interaction parameter  $\beta$  appearing in the model of Flory and Huggins can be fitted with the following equation:

 $\beta = \beta_{00} + \beta_{01}/T + (\beta_{10} + \beta_{11}/T)p + (\beta_{20} + \beta_{21}/T)p^{2}$ 

where  $\beta_{00}$ ,  $\beta_{01}$ ,  $\beta_{10}$ ,  $\beta_{11}$ ,  $\beta_{20}$  and  $\beta_{21}$  are constants.

The procedure used for the calculation of the cloud point curves enables a direct calculation of the cloud point curve. We concluded that the model of Flory and Huggins and the model of Prigogine, Flory and Patterson give reasonable prediction of the experimental cloud point curves. Using the latter model one has to use those parameters characteristic for the mixture which are obtained from the critical point of the polyethylene + ethylene system investigated. The use of parameters obtained from critical points of one polyethylene + ethylene system gives large deviations for all the other systems. Hence this model is not so useful.
Lijst van veel gebruikte symbolen

| А                    | = Helmholtzenergie   |
|----------------------|--|
| С                    | = één derde van het aantal externe vrijheidsgraden per segment |
| с <sub>о</sub>       | = idem voor een oplosmiddelmolecuul                            |
| C p                  | = idem voor een polymeermolecuul                               |
| c                    | $= \phi_{o}c_{o} + \phi_{p}c_{p}$                              |
| Eo                   | = gemiddelde intermoleculaire potentiële energie               |
| fi                   | = samenstellingsvariabele van component i                      |
| G                    | = Gibbsenergie   |
| g                    | = van Laar wisselwerkingsparameter                             |
| h                    | = hoogte van de meniscus                                       |
| k                    | = constante van Boltzmann                                      |
| М                    | = moleculairgewicht  |
| Mi                   | = moleculairgewicht van polymeercomponent i                    |
| Mn                   | = aantal gemiddelde moleculairgewicht                          |
| Mo                   | = moleculairgewicht van het oplosmiddel                        |
| M<br>W               | = gewichtsgemiddelde moleculairgewicht                         |
| Mz                   | = z-gemiddelde moleculairgewicht                               |
| m                    | = aantal polymeercomponenten                                   |
| Ν                    | = aantal componenten   |
| n                    | = totaal aantal mol.   |
| n <sub>i</sub>       | = aantal mol. van component i                                  |
| n<br>o               | = aantal mol. oplosmiddelmoleculen                             |
| р                    | = druk   |
| р <sub>с</sub>       | = kritische druk   |
| р <b>*</b>           | = reductieparameter voor de druk                               |
| р <mark>*</mark>     | = idem voor het oplosmiddel                                    |
| p <sup>*</sup> p     | = idem voor het polymeer                                       |
| $\stackrel{\sim}{P}$ | = gereduceerde druk  |

| q                | = | moleculaire toestandssom  |
|------------------|---|---|
| R                | = | gasconstante  |
| r                | = | aantal segmenten per ketenmolecuul                              |
| r                | = | $(n_{o} + \sum_{i=1}^{m} n_{i} r_{i})/n$                        |
| ri               | = | aantal segmenten in een polymeermolecuul met m.g. M.            |
| rn               | 8 | aantal gemiddelde ketenlengte                                   |
| r <sub>o</sub>   | = | aantal segmenten in een oplosmiddelmolecuul                     |
| rw               | = | gewichtsgemiddelde ketenlengte                                  |
| rz               | = | z-gemiddelde ketenlengte  |
| S                | = | entropie  |
| S                | = | aantal intermoleculaire contacten per segment                   |
| s                | = | $\phi_{oso} + \phi_{psp}$                                       |
| s <sub>o</sub>   | = | aantal intermoleculaire contacten per oplosmiddelmolecuul       |
| sp               | = | gemiddeld aantal intermoleculaire contacten per polymeersegment |
| Т                | = | temperatuur   |
| Т <sub>с</sub>   | = | kritische temperatuur   |
| T×               | = | reductieparameter voor de temperatuur                           |
| T <sub>o</sub>   | = | idem voor het oplosmiddel                                       |
| T <sup>*</sup> p | = | idem voor het polymeer  |
| ř                | = | gereduceerde temperatuur  |
| ∆u<br>op         | = | energie interactieparameter                                     |
| V                | = | volume  |
| v                | = | volume per mol. segmenten                                       |
| v <sub>o</sub>   | = | idem voor het zuivere oplosmiddel                               |
| v <sub>p</sub>   | = | idem voor het zuivere polymeer                                  |
| ⊽*               | = | harde kernvolume per mol. segmenten                             |
| v                | = | volume per segment  |
| v <sub>f</sub>   | = | het vrije volume per segment                                    |
| v <sub>o</sub>   | н | volume per segment voor het zuivere oplosmiddel                 |

| vp                          | = | volume per segment voor het zuivere polymeer                                 |
|-----------------------------|---|--|
| vo                          | = | specifiek volume van het oplosmiddel   |
| vp                          | = | specifiek volume van het polymeer  |
| v <sup>*</sup>              | = | harde kernvolume per segment   |
| vo<br>o                     | н | idem voor het zuivere oplosmiddel  |
| v <sup>*</sup> <sub>p</sub> | = | idem voor het zuivere polymeer   |
| $\sim$ v                    | = | gereduceerd volume   |
| vo                          | = | idem voor het zuivere oplosmiddel  |
| vp                          | - | idem voor het zuivere polymeer   |
| wi                          | = | gewichtsfractie van polymeercomponent i                                      |
| wi                          | = | gewichtsfractie van polymèercomponent i in het zuivere polymeer              |
| wo                          | = | gewichtsfractie van het oplosmiddel  |
| wp                          | = | overall gewichtsfractie van het polymeer                                     |
| w <sub>p,c</sub>            | = | gewichtsfractie van het polymeer in het kritische punt                       |
| X <sub>op</sub>             | = | interactieparameter  |
| x                           | = | mol. fractie   |
| Z                           | = | kanonische toestandssom  |
| Z                           | = | roostergetal   |
| α                           | = | entropie correctieparameter  |
| β                           | H | energie interactieparameter  |
| β <sub>ij</sub>             | = | constanten in vgl. (III.32) en vgl. (VI.6)                                   |
| γ                           | = | interactieparameter  |
| Υ'                          | = | $(1 - s_{p}/s_{o})$  |
| θ <sub>i</sub>              | = | contactplaatsfractie van polymeercomponent i                                 |
| θο                          | = | contactplaatsfractie van het oplosmiddel                                     |
| θp                          | = | overall contactplaatsfractie van het polymeer                                |
| μi                          | = | chemische potentiaal van component i   |
| μ<br>μ <sub>i</sub>         | = | chemische potentiaal van de zuivere component i                              |
| n                           | = | $\theta_o^2 \eta_{oo} + 2\theta_o \theta_p \eta_{op} + \theta_p^2 \eta_{pp}$ |

| n/v                | = | gemiddelde contactenergie voor de wisselwerking tussen twee con- |
|--------------------|---|--|
|                    |   | tactplaatsen   |
| n <sub>oo</sub> ∕v | = | idem voor een oplosmiddelmolecuul - oplosmiddelmolecuul contact  |
| n <sub>op</sub> /v | = | idem voor een oplosmiddelmolecuul - polymeersegment contact      |
| n <sub>pp</sub> /v | = | idem voor een polymeersegment - polymeersegment contact          |
| Δη                 | = | $n_{oo} + n_{pp} - 2n_{op}$                                      |
| σ                  | = | verdelingsparameter uit vgl. (III.65)                            |
| ¢.                 | = | segmentfractie van polymeercomponent i                           |
| φ <sup>o</sup> i   | = | segmentfractie van polymeercomponent i in het zuivere polymeer   |
| ¢o                 | = | segmentfractie van het oplosmiddel                               |
| <sup>ф</sup> р     | = | overall segmentfractie van het polymeer                          |





## STELLINGEN

 De door Chen et al. in het systeem methaan + n-pentaan waargenomen dubbele retrograde verdamping kan verklaard worden door aan te nemen dat in dit systeem ontmenging in de vloeistoffase optreedt.

R.J.J. Chen, P.S. Chapelear en R. Kobayashi, J. Chem. Eng. Data, <u>19</u>, 58 (1974).

 Het is onwaarschijnlijk dat in een isotherm V-x diagram de isobaren zich voortzetten in de nodenlijnen van het fluïde tweefasengebied, zoals door Lentz verondersteld wordt.

H. Lentz, Habilitationsschrift, Karlsruhe, 1977.

3. De bij de samenstelling van de Dechema, Vapor-liquid equilibrium data collection gebruikte berekeningsmethode voor de binaire interactieparameters leidt voor een aantal systemen tot onlogische resultaten.

J. Gmehling en U. Onken, Vapor-liquid equilibrium data collection, Dechema, 1977.

 Door Schneider wordt de ligging van de quadrupelpunten vast - vast vloeistof - gas in p-T projecties van binaire systemen onjuist weergegeven.

G.M. Schneider in: Chemical Thermodynamics, ed. M.L. McGlashan, The Chemical Society, 1978, vol. II.

 Tsiklis en Maslennikova concluderen ten onrechte dat in het systeem butaan + water gasontmenging van de eerste soort optreedt.

D.S. Tsiklis en V.Ya. Maslennikova, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., <u>157</u>, 426 (1964).
Th.W. de Loos, A.J.M. Wijen en G.A.M. Diepen, J. Chem. Thermodynamics, <u>12</u>, 193 (1980).

 De bewering van Verbrugge dat de statische methode voor het bepalen van vloeistof-dampevenwichten alleen bij hoge druk bruikbaar is, is onjuist.

P. Verbrugge, Proefschrift, Delft, 1979.

7. Het gebruik van de standaard additiemethode voor de directe concentratieuitlezing in atomaire absorptiespectrometrie, zoals voorgesteld door Hall et al., is niet algemeen toepasbaar.

J.R. Hall, R.G. Godden en D.R. Thomas, Analyst, 105, 820 (1980).

8. De argumenten welke leiden tot de conclusie van een wederzijdse overbezetting van laag- respectievelijk hooggelegen energieniveau's van het ijzeratoom, op grond van een Boltzmann-plot in het hoogfrequente inductief gekoppelde plasma, zijn onvoldoende onderbouwd.

J.F. Alder, R.M. Bombelka en G.F. Kirkbright, Spectrochim. Acta, <u>35B</u>, 170 (1980).

 De volleybalspelregels dienen zodanig gewijzigd te worden dat de opslag is toegestaan over de gehele breedte van het speelveld.

Th.W. de Loos

18 februari 1981



