

„Berechnung des Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichtes von  
Polymerlösungen mit dem UNIFAC-RFVT-Modell“

## Dissertation



zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Adam Głowacki  
geb. am 01.06.1969 in Toruń

Gutachterin/Gutachter:

1. Dr. rer. nat. habil. D. Browarzik
2. Prof. Dr. H. Kehlen
3. Prof. Dr. K. Quitzsch

Halle (Saale), 09.09.1999

# Inhaltsverzeichnis

<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>3</b>
<b>Einführung</b>	<b>6</b>
<b>1. Thermodynamik der Polymerlösungen</b>	<b>9</b>
1.1 Polydispersität der Polymeren . . . . .	9
1.2 Entmischungsverhalten von echt binären und quasibinären Systemen . . .	10
1.3 Berechnung der Trübungskurve mit der kontinuierlichen Thermodynamik	14
1.4 Berechnung der Spinodale und des kritischen Punktes mit der kontinuierlichen Thermodynamik . . . . .	16
<b>2. UNIFAC-Modell für Lösungen von polydispersen Polymeren</b>	<b>17</b>
2.1 UNIFAC-Modell . . . . .	17
2.2 Segmentmolare Aktivitätskoeffizienten . . . . .	19
<b>3. UNIFAC-RFVT-Modell</b>	<b>22</b>
3.1 Theoretischer Hintergrund . . . . .	22
3.2 Einführung eines empirischen „free-volume“-Beitrags . . . . .	23
3.3 Empirische Bestimmung des freien Volumens und des Parameters $\mathcal{A}$ . . .	24
3.4 Einführung temperaturabhängiger Wechselwirkungsparameter . . . . .	28
3.5 Anpassung der neuen Wechselwirkungsparameter . . . . .	29
<b>4. Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>32</b>
4.1 Athermische Polymerlösungen . . . . .	32
4.1.1 Lösungen von Polyethylen in Alkanen . . . . .	32
4.1.2 Lösungen von Polyisobutylene in Alkanen . . . . .	37
4.2 Nicht-athermische Polymerlösungen . . . . .	39
4.2.1 Lösungen von Polyethylen in n-Octanol . . . . .	39

## *Inhaltsverzeichnis*

4.2.2	Lösungen von Polybutadien in Alkanen . . . . .	39
4.2.3	Lösungen von Polyethern in Wasser und in n-Pentan . . . . .	40
4.2.4	Lösungen von Polyisobutylene in Diisobutylketon . . . . .	41
4.2.5	Lösungen von Polystyrol in Cyclohexan . . . . .	41
4.2.6	Lösungen von Polystyrol in Aceton . . . . .	42
4.2.7	Lösungen von Polystyrol in Acetaten . . . . .	42
4.2.8	Lösungen von Polystyrol in Diethylether . . . . .	44
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>46</b>
	<b>Literatur</b>	<b>48</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>53</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>54</b>
<b>A.</b>	<b>Tabellen</b>	<b>63</b>
<b>B.</b>	<b>Phasendiagramme</b>	<b>69</b>
B.1	Lösungen von Polyethylen in Alkanen . . . . .	70
B.2	Lösungen von Polyethylen in n-Octanol . . . . .	90
B.3	Lösungen von Polyisobutylene in Alkanen . . . . .	92
B.4	Lösungen von Polyisobutylene in Diisobutylketon . . . . .	98
B.5	Lösungen von Polybutadien in Alkanen . . . . .	100
B.6	Lösungen von Polypropylenoxid in n-Pentan . . . . .	107
B.7	Lösungen von Polyether in Wasser . . . . .	111
B.8	Lösungen von Polystyrol in Cyclohexan . . . . .	118
B.9	Lösungen von Polystyrol in Aceton . . . . .	123
B.10	Lösungen von Polystyrol in Acetaten . . . . .	125
B.11	Lösungen von Polystyrol in Diethylether . . . . .	129
<b>C.</b>	<b>Erläuterungen zum Rechenprogramm</b>	<b>131</b>

# Symbolverzeichnis

$a$	Wechselwirkungsparameter
$G$	freie Enthalpie
$\Delta_M \bar{G}$	Änderung der segmentmolaren freien Enthalpie beim Mischen
$k$	Parameter der Schulz-Flory-Verteilung
$\bar{M}_n$	zahlenmittlere Polymermolmasse
$\bar{M}_w$	massenmittlere Polymermolmasse
$M$	Molmasse
$n$	Stoffmenge
$p$	Druck
$\bar{P}$	mittlerer Polymerisationsgrad
$q$	Oberflächenparameter
$Q_k$	relative Gruppenoberfläche
$r$	Segmentzahl (Volumenparameter)
$\bar{r}$	mittlere Segmentzahl der Mischung
$\bar{r}_B$	zahlangemittelte Anzahl der Segmenten des Polymers $B$
$R$	Gaskonstante
$R_k$	relative Gruppenvolumina
$T$	Temperatur
$U$	Uneinheitlichkeit
$V$	molares Volumen
$\tilde{V}$	reduziertes freies Volumen
$V_f$	molares freies Volumen

## Symbolverzeichnis

$V_w$	molares van der Waals-Volumen
$\Delta\tilde{V}_{FV}$	Differenz der reduzierten freien Volumina der Lösung
$w$	Massenbruch
$W(r)$	segmentmolare Verteilungsfunktion
$x$	Molenbruch
$X$	Gruppenmolenbruch
$z$	Koordinationszahl des Gitters ( $z = 10$ )
$\bar{\gamma}$	segmentmolarer Aktivitätskoeffizient
$\Gamma$	Gamma-Funktion
$\Gamma_k$	Aktivitätskoeffizient der Gruppe
$\mu$	chemisches Potential
$\nu$	Zahl der Gruppen
$\psi$	Segmentmolenbruch
$\Psi$	Gruppenwechselwirkungsparameter
$\theta$	Oberflächenbruch
$\Theta$	Gruppenoberflächenbruch

### Obere Indizes

$C$	Kombinatorischer Anteil
$E$	Exzeßgröße
$FV$	„free-volume“-Anteil
$I, II$	Phasen-Bezeichnung
$R$	Restanteil
$*$	reiner Stoff

### Untere Indizes

$A$	Lösungsmittel
$B$	polydisperses Polymer

## Symbolverzeichnis

$B_i$	Spezies $i$ des Polymers $B$
$BM$	Monomereinheit
$i$	Komponent $i$
$k, m, n$	Gruppe $k, m, n$

### Über dem Symbol

=	segmentmolare Größe
-	mittlere Größe

# Einführung

Die immer breitere Anwendung von Polymeren führt zu einem wachsenden Interesse an Polymerlösungen, deren Entmischungsverhalten sowohl für die Synthese als auch für die Verarbeitung von Polymeren von entscheidender Bedeutung ist. Die Kenntnis des Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichts von derartigen Lösungen spielt daher eine große Rolle. Da die experimentelle Untersuchung des Phasengleichgewichts für Polymerlösungen sehr aufwendig ist, werden Berechnungsverfahren besonders interessant. In dieser Hinsicht ist vor allem das UNIFAC-Modell<sup>1</sup> sehr vorteilhaft (Fredenslund et al., 1975), weil hier universelle, auf funktionelle Gruppen bezogene Wechselwirkungsparameter eingehen, die von einem auf ein anderes System übertragbar sind.

Das UNIFAC-Modell wird heute in großem Umfang und vielfach sehr erfolgreich angewendet, wobei die meisten Anwendungen auf dem Gebiet des Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichts niedermolekularer Gemische liegen. Daneben gibt es in der Literatur auch Berechnungen zum Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichten von Polymerlösungen, bei denen das UNIFAC-Modell in seiner Leistungsfähigkeit etwas weniger überzeugend ist. Ebenfalls nicht ganz überzeugen konnten die Versuche, das UNIFAC-Modell auf das Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewicht niedermolekularer Mischungen zu übertragen (Magnussen et al., 1981). Dort zeigte sich auch, daß die an das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht angepaßten Parametersätze des UNIFAC-Modells nicht auf das weit sensiblere Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewicht übertragbar sind. Zum Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewicht von Polymerlösungen liegen bislang keine brauchbaren im Rahmen des UNIFAC-Modells gewonnenen Ergebnisse vor (Oishi und Prausnitz, 1978; Elbro et al., 1990). Diese Lücke zu schließen, ist das Hauptziel dieser Arbeit.

Die Berechnung des Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichts von Polymerlösungen ist mit zwei erschwerenden Besonderheiten verbunden. Zum einen handelt es sich hierbei um die Polydispersität der Polymeren und zum anderen um die besondere Bedeutung

---

<sup>1</sup>UNIFAC ist die Abkürzung für **UNI**versal **qu**asichemical **F**unctional groups **A**ctivity **C**oefficients.

der sogenannten „*free-volume*“-Effekten.

Polymere bestehen aus einer Vielzahl einander sehr ähnlicher Spezies, die sich hauptsächlich in der Molmasse unterscheiden. Diese Polydispersität beeinflusst das Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewicht von Polymerlösungen sowohl quantitativ als auch qualitativ in erheblichem Maße. Die üblichen Polymercharakterisierungsverfahren ermöglichen keine Konzentrationsbestimmung einzelner Polymerspezies, sondern führen auf kontinuierliche Verteilungsfunktionen. Durch diese Verteilungsfunktionen wird die Polymerdispersität quantitativ beschreibbar. Die traditionelle Thermodynamik basiert aber auf diskreten Konzentrationsgrößen (Molenbrüche, Massenbrüche, ...), die nicht zu den genannten Verteilungsfunktionen passen. Es ist jedoch möglich, die Thermodynamik in eine unmittelbar auf den kontinuierlichen Verteilungsfunktionen basierende Form zu bringen. Diese bezeichnet man als kontinuierliche Thermodynamik (Kehlen und Rätzsch, 1980).

Das UNIFAC-Modell ist ein Gittermodell, in dem das über das van der Waals-Volumen hinausgehende „freie Volumen“, das den Bewegungsspielraum der Moleküle in der Flüssigkeit wiedergibt, unberücksichtigt bleibt. In Mischungen niedermolekularer Komponenten spielt das eine untergeordnete Rolle, da die „freien Volumina“ der Komponenten einander ähnlich sind. Anders ist es in Polymerlösungen, wo die Polymersegmente oft viel kleinere „freie Volumina“ als die Lösungsmittelsegmente haben. Die hierdurch entstehenden „*free-volume*“-Effekte führen dazu, daß völlig unpolare Polymerlösungen entgegen der sich aus dem Gittermodell ergebenden Folgerungen Entmischungsercheinungen zeigen.

Daraus ergab sich als Zielstellung für die vorliegende Arbeit, das UNIFAC-Modell so zu modifizieren, daß eine Vorausberechnung des Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichts von Polymerlösungen unter Berücksichtigung der Polydispersität der Polymeren und der „*free-volume*“-Effekte möglich wird. Die Polymerlösungen werden auf Lösungen eines Polymers in einem Lösungsmittel beschränkt. In Vordergrund der Berechnung steht die Trübungskurve. Daneben werden auch die Spinodale und der kritische Punkt berechnet. Der Polydispersität wird mit Hilfe der kontinuierlichen Thermodynamik unter Annahme einer Schulz-Flory-Verteilung (als Molmassenverteilung) Rechnung getragen. Die Beschreibung der „*free-volume*“-Effekte erfolgt auf der Basis eines empirischen „*free-volume*“-Terms, der dem kombinatorischen Term und dem Residualterm des UNIFAC-Modells hinzugefügt wird. Dieser Term baut auf „reduzierten freien Volumina“ auf, weswegen die so gebildete Modifikation des UNIFAC-Modells UNIFAC-**R**educed-



**Free-Volume-Modell**, kurz UNIFAC-RFV-Modell genannt werden soll.

Viele Polymerlösungen zeigen Trübungskurven mit einem unteren und mit einem oberen kritischen Punkt. Zur Beschreibung dieses Verhaltens sind temperaturabhängige Parameter notwendig. Diese erfolgreiche Variante des UNIFAC-Modells erhält die Kurzbezeichnung UNIFAC-RFVT-Modell. Gegenwärtig enthält das im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte UNIFAC-RFVT-Modell 84 Wechselwirkungsparameter, die an der Literatur entnommene experimentelle Trübungsdaten angepaßt wurden. Die durch die hohe Parameterzahl hervorgerufenen Probleme konnten durch Verwendung moderner Optimierungstechniken, wie genetische Algorithmen bzw. Evolutionsprogramme (Michalewicz, 1996) überwunden werden.

Die vorliegende Arbeit gibt Auskunft über die theoretische Hintergründe des UNIFAC-RFVT-Modells und wie es anzuwenden ist, sowie was es leisten kann und was nicht.

# 1. Thermodynamik der Polymerlösungen

## 1.1 Polydispersität der Polymeren

Polymere sind gewöhnlich polydispers, das heißt, sie bestehen aus einer Vielzahl chemisch ähnlicher Spezies, die sich vor allem in der Molmasse unterscheiden. Wegen der Vielzahl dieser Spezies führt die experimentelle Polymercharakterisierung nicht zu Konzentrationsangaben der einzelnen Polymerspezies sondern auf kontinuierliche Verteilungsfunktionen. Da die traditionelle Thermodynamik auf diskreten Konzentrationsangaben (Molenbrüche, Massenbrüche usw.) beruht, kommt es zu Schwierigkeiten.

Zur Überwindung dieser Schwierigkeiten führten Kehlen und Rätzsch (1980) die kontinuierliche Thermodynamik ein, die unmittelbar auf kontinuierlichen Verteilungsfunktionen aufgebaut ist. In den zurückliegenden Jahren wurde die kontinuierliche Thermodynamik mit großem Erfolg von zahlreichen Autoren auf Phasengleichgewichte komplexer Vielstoffgemische angewendet. Sie führt zu erheblichen mathematischen Vereinfachungen (teilweise sogar zu analytischen Lösungen) und zu einer erhöhten Genauigkeit bei gleichem numerischen Aufwand. Einen guten Überblick über Phasengleichgewichtsrechnungen mit der kontinuierlichen Thermodynamik findet man bei Cotterman und Prausnitz (1991).

Im Mittelpunkt der kontinuierlichen Thermodynamik von Polymerlösungen steht die segmentmolare Verteilungsfunktion  $W(r)$  des Polymers. Dabei ist  $r$  die Segmentzahl (Polymer- und Lösungsmittelmoleküle werden gedanklich in Segmente gleicher Größe geteilt).  $W(r) dr$  entspricht dem Segmentmolenbruch aller Polymerspezies mit  $r$ -Werten zwischen  $r$  und  $r + dr$ . Der Segmentmolenbruch  $r_i$  einer Komponente  $i$  ist allgemein durch

$$\psi_i = \frac{r_i n_i}{\sum_j r_j n_j} \quad (1.1)$$

definiert, wobei  $n_i$  die Stoffmenge und  $r_i$  die Segmentzahl der Komponente  $i$  sind. Nimmt man die Segmentzahl als massenproportional an, gleicht der Segmentmolenbruch dem Massenbruch. Als Normierungsbedingung gilt für die Verteilungsfunktion  $W(r)$

$$\int W(r) dr = 1 \quad (1.2)$$

wobei es sich hier (und bei allen folgenden Integralen) um ein bestimmtes Integral handelt, in dem als Grenzen die  $r$ -Werte einzusetzen sind, zwischen denen  $W(r)$  definiert ist (gewöhnlich 0 und  $\infty$ ).

## 1.2 Entmischungsverhalten von echt binären und quasi-binären Systemen

Während die Lösung eines monodispersen Polymers in einem Lösungsmittel  $A$  ein echt binäres System ist, handelt es sich bei einer entsprechender Lösung eines polydispersen Polymers  $B$  um ein quasibinäres System. Hier soll zunächst der Fall dargestellt werden, daß das Polymer monodispers ist.

Ein solches System bleibt stabil, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

- Thermische Stabilität:

$$\left( \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial T^2} \right)_{p,\psi} < 0 \quad (1.3)$$

- Mechanische Stabilität:

$$\left( \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial p^2} \right)_{T,\psi} < 0 \quad (1.4)$$

- Stabilität in bezug auf die Diffusion:

$$\left( \frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial \psi^2} \right)_{T,p} > 0 \quad \text{oder} \quad \left( \frac{\partial^2 \Delta_M \bar{G}}{\partial \psi^2} \right)_{T,p} > 0 \quad (1.5)$$

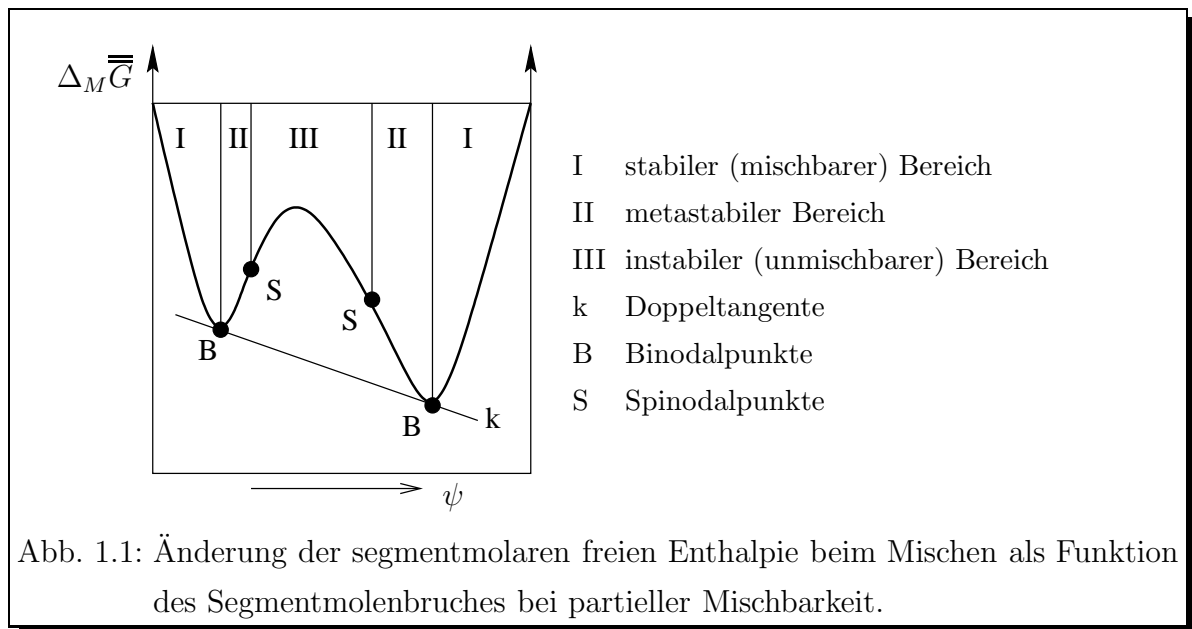
Dabei ist  $\bar{G}$  die segmentmolare freie Enthalpie der Polymerlösung, die man aus der entsprechenden molaren Größe durch Division durch die zahlenmittlere Segmentzahl Systems erhält.  $\Delta_M \bar{G}$  ist der nach Abzug der Beiträge der reinen Komponenten verbleibende Teil von  $\bar{G}$ .  $\psi$  ist der Segmentmolenbruch des Polymers.

Die Nichterfüllung der obengenannten Ungleichungen zeigt die Instabilität des homogenen Zustandes und damit den Phasenzерfall an. Im Zusammenhang mit der Berechnung des Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichts ist vor allem die Stabilitätsbedingung

bezüglich der Diffusion wichtig. Die Instabilitätsgrenze (Spinodale) wird durch Gl. (1.6) festgelegt und stellt die Wendepunkte (S) der Funktion  $\Delta_M \bar{G} = f(\psi)$  dar, siehe dazu Abb. 1.1. Der instabile Bereich (III) wird durch diese Wendepunkte eingeschlossen.

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta_M \bar{G}}{\partial \psi^2} \right)_{T,p} = 0 \quad (1.6)$$

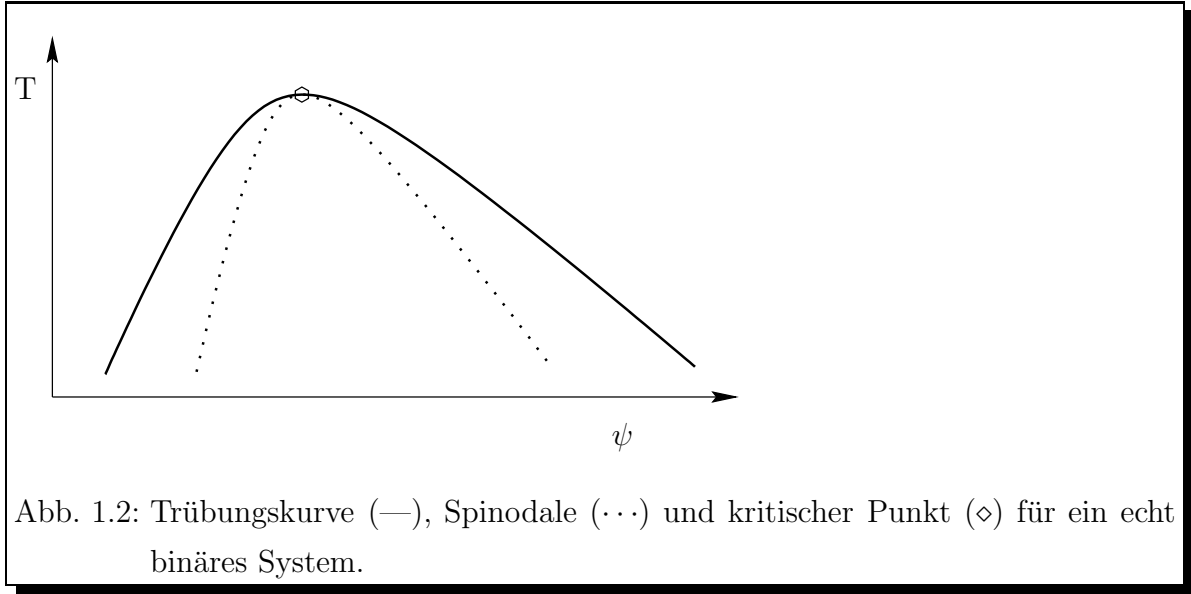
Die beiden koexistierenden Phasen sind durch die Berührungspunkte der Doppeltangen-



te (k) mit der Funktion  $\Delta_M \bar{G} = f(\psi)$  gegeben. Diese Punkte (B) heißen Noden, wobei die Verbindungsgerade zwischen beiden Punkten Konnode genannt wird. Bei konstantem Druck bildet sich für verschiedene Temperaturen ein Ensemble von solchen Punkten — die sogenannte Binodalkurve. Analog entsteht die Spinodalkurve aus der Gesamtheit von Wendepunkten (S). Die beiden Kurven sind in Abb. 1.2 dargestellt. Innerhalb der Spinodalkurve kommt es zur spontanen Entmischung. Die Zusammensetzung beider gebildeten Phasen ist für die gegebene Temperatur auf der Binodalkurve abzulesen. In Abb. 1.2 ist noch der kritische Punkt ( $\diamond$ ) eingezeichnet. In diesem Punkt werden die beiden koexistierenden Phasen identisch. Am kritischen Punkt muß neben der Spinodalbedingung eine zusätzliche Bedingung erfüllt sein:

$$\left( \frac{\partial^3 \Delta_M \bar{G}}{\partial \psi^3} \right)_{T,p} = 0 \quad (1.7)$$

Genauere Aussagen über die Art des kritischen Punktes geben die höheren Ableitungen der segmentmolaren freien Mischungsenthalpie an. Sie bestimmen, ob dieser Punkt ein



stabiler, instabiler, oder mehrfacher kritischer Punkt ist (Browarzik et al., 1990).

Für einen einfachen stabilen kritischen Punkt gilt:

$$\left( \frac{\partial^4 \Delta_M \overline{G}}{\partial \psi^4} \right)_{T,p} > 0 \quad (1.8)$$

In der Nähe des stabilen kritischen Punktes existiert ein stabiles oder metastabiles Phasengleichgewicht. Der instabile kritische Punkt ist dagegen gekennzeichnet durch:

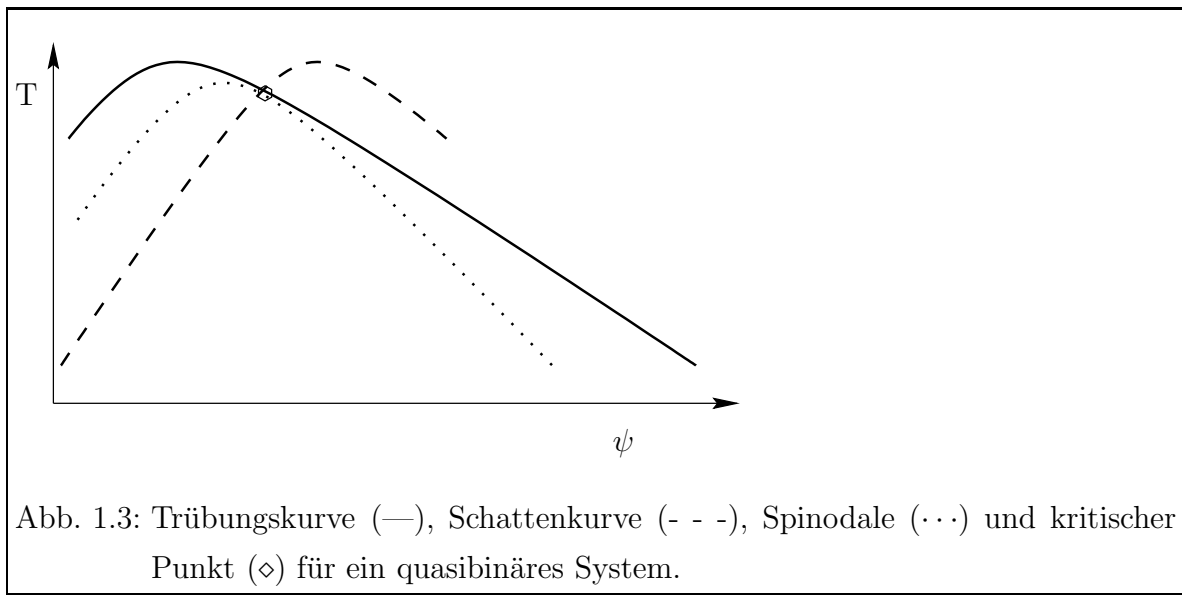
$$\left( \frac{\partial^4 \Delta_M \overline{G}}{\partial \psi^4} \right)_{T,p} < 0 \quad (1.9)$$

Ein solcher kritischer Punkt liegt auf einem instabilen Teil der Phasengleichgewichtskurve.

Wenn die vierte Ableitung gleich 0 und die fünfte Ableitung ungleich 0 ist, handelt es sich um einen heterogenen doppelten kritischen Punkt (Verschmelzung eines stabilen und eines instabilen kritischen Punktes). Allgemein gilt für einen kritischen Punkt  $k$ -ter Ordnung:

$$\left( \frac{\partial^{(n+2)} \Delta_M \overline{G}}{\partial \psi^{(n+2)}} \right)_{T,p} = 0 \quad ; \quad ; \quad \left( \frac{\partial^{(k+3)} \Delta_M \overline{G}}{\partial \psi^{(k+3)}} \right)_{T,p} \neq 0 \quad ; \quad n = 0, 1, 2, \dots, k \quad (1.10)$$

Im monodispersen Fall liegt der kritische Punkt stets im Maximum oder im Minimum von Binodale und Spinodale. Im Fall des Maximums spricht man von einer oberen kritischen Mischungstemperatur oder UCST-Verhalten (**U**pper **C**ritical **S**olution **T**emperature), andernfalls von einer unteren kritischen Mischungstemperatur oder von LCST-Verhalten (**L**ower **C**ritical **S**olution **T**emperature).



Die Polydispersität des Polymers führt zu einem völlig veränderten Phasendiagramm, weil das Polymer selbst schon eine Mischung vieler einander ähnlicher, sich praktisch nur in der Molmasse unterscheidender Spezies ist (quasibinäres System). So spaltet sich die Binodale des echt binären Systems in eine Trübungskurve, eine Schattenkurve und unendlich viele Koexistenzkurven auf. In Abb. 1.3 sind die Trübungs- und Schattenkurve, die dem Fall einer gerade entstehender Phase entsprechen, sowie die Spinodale und der kritische Punkt für ein quasibinäres System dargestellt. Kommt es z.B. durch Temperatursenkung zur Trübung der Polymerlösung, so kann die Polymerkonzentration der entstehenden Phase auf der Schattenkurve abgelesen werden. Aufgrund der Polydispersität hat das Polymer in der entstehenden Phase eine andere Molmassenverteilung als in der Feed-Phase. Der kritische Punkt liegt jetzt nicht mehr im Extremwert sondern im Schnittpunkt von Trübungs- und Schattenkurve. Die Trübungskurve und die Spinodale fallen im kritischen Punkt zusammen und haben dort den gleichen Anstieg.

Eine genaue Behandlung des Einflusses der Polydispersität ist mit der kontinuierlichen Thermodynamik möglich (Rätzsch et al., 1983; Rätzsch und Kehlen, 1989). Die Berechnung von Spinodale, kritischen Punkt und mehrfach kritischen Punkten kann mit der Stabilitätstheorie der kontinuierlichen Thermodynamik von Browarzik et al. (1990) erfolgen. Im folgenden Abschnitt werden diese Probleme, so weit sie für die vorliegende Arbeit notwendig sind, im Detail behandelt.

### 1.3 Berechnung der Trübungskurve mit der kontinuierlichen Thermodynamik

Ausgehend von den chemischen Potentialen  $\mu_A$  und  $\mu_B(r)$  bzw. von den segmentmolaren chemischen Potentialen  $\bar{\mu}_A$  und  $\bar{\mu}_B(r)$  für das Lösungsmittel  $A$  und die durch die Segmentzahl  $r$  identifizierte Spezies des Polymers  $B$  (Rätzsch und Kehlen, 1989):

$$\bar{\mu}_A \equiv \frac{\mu_A}{r_A} = \bar{\mu}_A^*(T, p) + RT \left[ \frac{1}{r_A} \ln \psi_A + \frac{1}{r_A} - \frac{1}{\bar{r}} \right] + RT \ln \bar{\gamma}_A \quad (1.11)$$

$$\bar{\mu}_B(r) \equiv \frac{\mu_B(r)}{r} = \bar{\mu}_B^*(r, T, p) + RT \left[ \frac{1}{r} \ln (\psi W(r)) + \frac{1}{r} - \frac{1}{\bar{r}} \right] + RT \ln \bar{\gamma}_B(r) \quad (1.12)$$

( $T$  – Temperatur,  $p$  – Druck,  $R$  – universelle Gaskonstante) bekommt man als Gleichgewichtsbedingungen:

$$1 - \psi^{\text{II}} = (1 - \psi^{\text{I}}) e^{r_A \rho_A} \quad (1.13)$$

$$\psi^{\text{II}} W^{\text{II}}(r) = \psi^{\text{I}} W^{\text{I}}(r) e^{r \rho_B(r)} \quad (1.14)$$

Hier bezeichnen <sup>I</sup> und <sup>II</sup> die im Gleichgewicht stehenden Phasen und  $\psi$  ist der Segmentmolenbruch des Polymers insgesamt. Die Größen  $\rho_A$  und  $\rho_B(r)$  sind gegeben durch

$$\rho_A = \frac{1}{\bar{r}^{\text{II}}} - \frac{1}{\bar{r}^{\text{I}}} - \ln \bar{\gamma}_A^{\text{II}} + \ln \bar{\gamma}_A^{\text{I}} \quad (1.15)$$

$$\rho_B(r) = \frac{1}{\bar{r}^{\text{II}}} - \frac{1}{\bar{r}^{\text{I}}} - \ln \bar{\gamma}_B^{\text{II}}(r) + \ln \bar{\gamma}_B^{\text{I}}(r) \quad (1.16)$$

wobei  $\bar{r}$  die zahlenmittlere Segmentzahl der Polymerlösung ist und für diese gilt

$$\frac{1}{\bar{r}} = \frac{1 - \psi}{r_A} + \frac{\psi}{\bar{r}_B} \quad ; \quad \frac{1}{\bar{r}_B} = \int \frac{W(r)}{r} dr \quad (1.17)$$

Hier ist  $\bar{r}_B$  die zahlenmittlere Segmentzahl des Polymers. Die Größen  $\bar{\gamma}_A$  und  $\bar{\gamma}_B(r)$  sind die segmentmolare Aktivitätskoeffizienten für das Lösungsmittel  $A$  und die Polymer-spezies  $B$  mit der Segmentzahl  $r$ . Sie beschreiben die Abweichungen von einer durch die Flory-Huggins-Gleichung beschriebenen ideal-athermischen Polymerlösung. Die  $r$ -Abhängigkeit in  $\bar{\gamma}_B$  und  $\rho_B$  kann man außer bei Oligomeren praktisch vernachlässigen. Mit den Gln. (1.15) und (1.17) folgt aus Gl. (1.13)

$$0 = \frac{1}{r_A} \ln \left( \frac{1 - \psi^{\text{II}}}{1 - \psi^{\text{I}}} \right) + \frac{1}{r_A} (\psi^{\text{II}} - \psi^{\text{I}}) + \frac{\psi^{\text{I}}}{\bar{r}_B^{\text{I}}} - \psi^{\text{I}} \int W^{\text{I}}(r) \frac{1}{r} e^{r \rho_B} dr + \ln \bar{\gamma}_A^{\text{II}} - \ln \bar{\gamma}_A^{\text{I}} \quad (1.18)$$

## 1. Thermodynamik der Polymerlösungen

und mit Gl. (1.2) folgt durch Integration von Gl. (1.14)

$$0 = \psi^I \int W^I(r) e^{r\rho_B} dr - \psi^{II} \quad (1.19)$$

wobei sich  $\rho_B$  mit den Gln. (1.13), (1.15) und (1.16) durch

$$\rho_B = \frac{1}{r_A} \ln \left( \frac{1 - \psi^{II}}{1 - \psi^I} \right) - (\ln \bar{\gamma}_B - \ln \bar{\gamma}_A)^{II} + (\ln \bar{\gamma}_B - \ln \bar{\gamma}_A)^I \quad (1.20)$$

ausdrücken läßt.

Mit den Gln. (1.18) und (1.19) können zu einer gegebenen Phase I die Unbekannten  $T$  und  $\psi^{II}$  bestimmt werden, wobei  $T$  die Gleichgewichtstemperatur (Trübungstemperatur) der Polymerlösung und  $\psi^{II}$  der Segmentmolenbruch des Polymers in der Phase II sind. Die Verteilungsfunktion  $W^{II}(r)$  folgt dann aus Gl. (1.14).

Die Zusammensetzung vieler polydispersen Polymere läßt sich näherungsweise durch eine Schulz-Flory-Verteilung beschreiben. Diese ist gegeben durch

$$W(r) = \frac{k^k}{\bar{r}_B \Gamma(k)} \left( \frac{r}{\bar{r}_B} \right)^k e^{-k \frac{r}{\bar{r}_B}} \quad (1.21)$$

Die Parameter der Verteilungsfunktion sind die zahlenmittlere Segmentzahl  $\bar{r}_B$  und die Größe  $k$ .  $\bar{r}_B$  hängt eng mit der zahlenmittleren Molmasse  $\bar{M}_n$  des Polymers zusammen.  $k$  ist ein Maß für Asymmetrie der Verteilung, wobei gilt  $k = (\bar{M}_w/\bar{M}_n - 1)^{-1}$ .  $\bar{M}_w$  ist hierbei die massenmittlere Molmasse des Polymers. Mit der Uneinheitlichkeit  $U$  des Polymers hängt  $k$  über  $k = 1/U$  zusammen.  $\Gamma$  ist die Gamma-Funktion.

Nimmt man für die Phase I eine Schulz-Flory-Verteilung an, ergibt sich auch für die Phase II eine Schulz-Flory-Verteilung mit dem gleichen  $k$ -Wert. Die Integrale in den Gln. (1.18) und (1.19) haben analytische Lösungen, so daß folgt:

$$0 = \frac{k}{\bar{r}_B^I} \left[ 1 - \left( \frac{\psi^I}{\psi^{II}} \right)^{\frac{1}{k+1}} \right] - \frac{1}{r_A} \ln \left( \frac{1 - \psi^{II}}{1 - \psi^I} \right) + (\ln \bar{\gamma}_B - \ln \bar{\gamma}_A)^{II} - (\ln \bar{\gamma}_B - \ln \bar{\gamma}_A)^I \quad (1.22)$$

$$0 = \frac{1}{r_A} \ln \left( \frac{1 - \psi^{II}}{1 - \psi^I} \right) + \frac{1}{r_A} (\psi^{II} - \psi^I) + \frac{\psi^I}{\bar{r}_B^I} \left[ 1 - \left( \frac{\psi^{II}}{\psi^I} \right)^{\frac{k}{k+1}} \right] + \ln \bar{\gamma}_A^{II} - \ln \bar{\gamma}_A^I \quad (1.23)$$

Die Gleichungen (1.22) und (1.23) sind jetzt die entscheidenden Gleichungen, mit denen die eigentlich interessierenden skalaren Größen, nämlich der Segmentmolenbruch  $\psi^{II}$  und die Gleichgewichtstemperatur  $T$  ausgerechnet werden können.



## 1.4 Berechnung der Spinodale und des kritischen Punktes mit der kontinuierlichen Thermodynamik

Bei der Berechnung des Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichts ist oft die Kenntnis der Spinodale und des kritischen Punktes von großem Nutzen. Das liegt daran, daß das nichtlineare Gleichungssystem (1.22) und (1.23) sehr empfindlich auf die Wahl von Startwerten für  $T$  und  $\psi^H$  reagiert. Darüber hinaus gibt es in der Nähe des kritischen Punktes numerische Probleme. Hingegen sind Spinodale und kritischer Punkt numerisch sicher bestimmbar. Die Kenntnis der kritischen Konzentration ermöglicht die Wahl sinnvoller Startwerte für  $\psi^H$ . Die Spinodaletemperatur liegt oft dicht bei der Trübungstemperatur und stellt somit einen guten Startwert für  $T$  bei der Lösung der Gln. (1.22) und (1.23) dar. Aus diesen Gründen spielen Spinodale und kritischer Punkt in dieser Arbeit eine wichtige Rolle und sollen zumindestens hinsichtlich der benötigten Endgleichungen im folgenden Erwähnung finden.

Die Stabilitätstheorie der kontinuierlichen Thermodynamik (Kehlen et al., 1987; Browarzik et al., 1990) liefert als Spinodalgleichung:

$$\frac{1}{r_A(1-\psi)} + \frac{1}{\bar{r}_B^{(1)}\psi} + \left( \frac{\partial^2(\bar{G}^E/RT)}{\partial\psi^2} \right) = 0 \quad (1.24)$$

Für die kritische Bedingung (Browarzik et al., 1990) gilt entsprechend:

$$\frac{1}{r_A(1-\psi_B)^2} - \frac{\bar{r}_B^{(2)}}{(\bar{r}_B^{(1)})^3\psi^2} + \left( \frac{\partial^3(\bar{G}^E/RT)}{\partial\psi^3} \right) = 0 \quad (1.25)$$

wobei  $\bar{r}_B^{(1)}$  und  $\bar{r}_B^{(2)}$  durch

$$\bar{r}_B^{(1)} = \int W(r)r dr \quad ; \quad \bar{r}_B^{(2)} = \int W(r)r^2 dr \quad (1.26)$$

gegeben sind. Legt man eine Schulz-Flory-Verteilung zugrunde und drückt man die segmentmolare freie Exzeßenthalpie  $\bar{G}^E$  durch die segmentmolaren Aktivitätskoeffizienten aus, nimmt die Spinodalgleichung die Form

$$\frac{1}{r_A(1-\psi)} + \frac{1}{\bar{r}_B\psi} \cdot \frac{k}{k+1} + \left( \frac{\partial \ln \bar{\gamma}_B}{\partial \psi} \right) - \left( \frac{\partial \ln \bar{\gamma}_A}{\partial \psi} \right) = 0 \quad (1.27)$$

an. Am kritischen Punkt gilt zusätzlich

$$\frac{1}{r_A(1-\psi)^2} - \frac{1}{\bar{r}_B\psi^2} \cdot \frac{k(k+2)}{(k+1)^2} + \left( \frac{\partial^2 \ln \bar{\gamma}_B}{\partial \psi^2} \right) - \left( \frac{\partial^2 \ln \bar{\gamma}_A}{\partial \psi^2} \right) = 0 \quad (1.28)$$

## 2. UNIFAC-Modell für Lösungen von polydispersen Polymeren

### 2.1 UNIFAC-Modell

Das UNIFAC-Modell wurde 1975 von Fredenslund, Jones und Prausnitz eingeführt und ist heute eines der wichtigsten Gruppenbeitragsmodelle zur Vorhersage von Phasengleichgewichten flüssiger Mischungen (Fredenslund, 1989). Im UNIFAC-Modell werden universelle, auf funktionelle Gruppen bezogene Wechselwirkungsparameter verwendet. Einmal durch Anpassung an experimentelle Daten bekannt, können diese Parameter auf nahezu beliebige Mischungen übertragen werden. Mit einer verhältnismäßig kleinen Zahl von Parametern lassen sich die Aktivitätskoeffizienten für die meisten Systeme vorausberechnen. Dieser prediktive Charakter ist sicher ein Grund dafür, warum das UNIFAC-Modell über viele Jahre nichts von seiner Attraktivität verloren hat. Für die Vorausberechnung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts von niedermolekularen Mischungen und Polymerlösungen (Oishi und Prausnitz, 1978) hat sich das UNIFAC-Modell als sehr geeignet erwiesen. Auf das Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewicht niedermolekularer Mischungen wurde es ebenfalls angewendet, wobei die Parameter hierzu neu angepasst werden mußten (Magnussen et al., 1981). Anwendungen auf das Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewicht von Polymerlösungen sind bisher kaum bekannt (Rasmussen und Rasmussen, 1989). Diesbezüglich sollen die vorliegenden und die noch vorgesehenen Untersuchungen Aufschluß über die Eignung des UNIFAC-Modells liefern.

Ausgangspunkt im UNIFAC-Modell ist der Aktivitätskoeffizient der Komponente  $i$ , der auf Basis des Gittermodells berechnet wird und sich aus zwei Beiträgen zusammensetzt:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.1)$$

Der kombinatorische Anteil  $\ln \gamma_i^C$  beschreibt den sich aus den Anordnungsmöglichkeiten

## 2. UNIFAC-Modell für Lösungen von polydispersen Polymeren

der Moleküle ohne Berücksichtigung der zwischenmolekularen Kräfte ergebenden entropischen Effekt:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - \frac{\psi_i}{x_i} + \ln \left( \frac{\psi_i}{x_i} \right) - \frac{z}{2} q_i \left[ 1 - \frac{\psi_i}{\theta_i} + \ln \left( \frac{\psi_i}{\theta_i} \right) \right] \quad (2.2)$$

Die ersten drei Terme entsprechen der Flory-Huggins-Gleichung. Der letzte Term stellt eine kleine Korrektur zu dieser dar.

Der kombinatorische Anteil  $\ln \gamma_i^C$  beinhaltet nur die Größen, die die Molekülgröße und Molekülform charakterisieren. Dabei sind  $\psi_i$  der Segmentmolenbruch,  $x_i$  der Molenbruch,  $\theta_i$  der Oberflächenbruch und  $q_i$  ein Oberflächenparameter der Komponente  $i$ .  $z$  ist die Koordinationszahl ( $z = 10$ ). Die Segmentmolenbrüche und die Oberflächenbrüche sind wie folgend definiert:

$$\psi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_m r_m x_m} \quad ; \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_m q_m x_m} \quad (2.3)$$

Der Restanteil (Residualterm)  $\ln \gamma_i^R$  berücksichtigt die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und setzt sich additiv aus den Gruppenaktivitätskoeffizienten  $\Gamma_k$  zusammen:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k \nu_k^{(i)} \left[ \ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (2.4)$$

Dabei sind  $\nu_k^{(i)}$  die Zahl der Gruppen des Typs  $k$  in einem Molekül der Sorte  $i$ ,  $\Gamma_k$  der Aktivitätskoeffizient der Gruppe  $k$  in der Mischung und  $\Gamma_k^{(i)}$  der Aktivitätskoeffizient der Gruppe  $k$  im reinen Stoff  $i$ .

Der Gruppenaktivitätskoeffizient  $\Gamma_k$  wird definiert durch:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \left( \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right) \right] \quad (2.5)$$

wobei  $\Theta_m$  der Gruppenoberflächenbruch ist:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad ; \quad X_m = \frac{\sum_i \nu_m^{(i)} x_i}{\sum_i \sum_n \nu_n^{(i)} x_i} \quad (2.6)$$

Die Gruppenwechselwirkungsparameter  $\Psi_{mk}$  werden mit Hilfe von Wechselwirkungsparametern  $a_{mk}$  (diese sind tabelliert) berechnet:

$$\Psi_{mk} = e^{-\frac{a_{mk}}{T}} \quad ; \quad a_{mk} \neq a_{km} \quad ; \quad a_{mm} = 0 \quad (2.7)$$

Für die Segmentzahlen und Oberflächenparameter gilt

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad ; \quad q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \quad (2.8)$$

## 2. UNIFAC-Modell für Lösungen von polydispersen Polymeren

Die relativen Gruppenvolumina  $R_k$  und die relativen Gruppenoberflächen  $Q_k$  liegen tabelliert vor. Sie ergeben sich aus den van der Waals-Volumina  $V_{wk}$  und den van der Waals-Oberflächen  $A_{wk}$ , die von Bondi (1968) tabelliert wurden, zu:

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15.17 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}} \quad ; \quad Q_k = \frac{A_{wk}}{2.5 \cdot 10^9 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}} \quad (2.9)$$

Die für diese Arbeit relevanten  $R_k$ - und  $Q_k$ -Werte sind in Tab. A.1 (Anhang A) zusammengestellt.

## 2.2 Segmentmolare Aktivitätskoeffizienten

Zunächst war es erforderlich, die Gleichungen für die segmentmolaren Aktivitätskoeffizienten herzuleiten und so umzuformen, daß ein nahtloser Einbau in den Formalismus der kontinuierlichen Thermodynamik (in die Gln. (1.22) und (1.23)) erfolgen konnte.

Ausgangspunkt sind die Gleichungen für das segmentmolare chemische Potential  $\bar{\mu}_i$  und das chemische Potential  $\mu_i$  (Rätzsch und Kehlen, 1989):

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^* + RT \left[ \frac{1}{r_i} \ln \psi_i + \frac{1}{r_i} - \frac{1}{\bar{r}} \right] + RT \ln \bar{\gamma}_i \quad (2.10)$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (2.11)$$

Der jeweils erste Term bezieht sich auf den reinen Stoff. Aus Gl. (2.11) ergibt sich mit

$$\mu_i = r_i \cdot \bar{\mu}_i \quad ; \quad \mu_i^* = r_i \cdot \bar{\mu}_i^*$$

zunächst

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^* + \frac{RT}{r_i} (\ln x_i + \ln \gamma_i) \quad (2.12)$$

Aus den Gln. (2.10) und (2.12) folgt:

$$\ln \bar{\gamma}_i = \frac{1}{r_i} \left[ \ln \gamma_i - \ln \left( \frac{\psi_i}{x_i} \right) + \frac{\psi_i}{x_i} - 1 \right] \quad (2.13)$$

Mit Gl. (2.13) können die segmentmolaren Aktivitätskoeffizienten  $\bar{\gamma}_i$  aus den gewöhnlichen Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  berechnet werden. Der Aktivitätskoeffizient nimmt mit den Gln. (2.1, 2.2, 2.4) jetzt folgende Form an:

$$\ln \bar{\gamma}_i = -\frac{z q_i}{2 r_i} \left[ 1 - \frac{\psi_i}{\theta_i} + \ln \left( \frac{\psi_i}{\theta_i} \right) \right] + \frac{1}{r_i} \sum_k \nu_k^{(i)} \left[ \ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (2.14)$$

Mit dieser Gleichung kann ein allgemeines System aus beliebig vielen polydispersen Stoffen und Lösungsmitteln behandelt werden.

## 2. UNIFAC-Modell für Lösungen von polydispersen Polymeren

Im folgenden wird eine quasibinäre Lösung des polydispersen Polymers  $B$  im Lösungsmittel  $A$  behandelt.

Hier werden Gleichungen für  $\bar{\gamma}_A$  und  $\bar{\gamma}_B(r)$  benötigt, die nicht von Molenbrüchen, Segmentmolenbrüchen und Oberflächenbrüchen der einzelnen Spezies abhängen, sondern nur noch vom Gesamtsegmentmolenbruch  $\psi$  des Polymers und evtl. von dessen Verteilungsfunktion  $W(r)$ . Es wird angenommen, daß für ein aus  $P_i$  Monomereinheiten bestehendes Polymermolekül des Typs  $B$  gilt

$$\nu_k^{(B,i)} = \nu_k^{(BM)} P_i \quad ; \quad r_{B,i} = r_{BM} P_i \quad ; \quad q_{B,i} = q_{BM} P_i \quad (2.15)$$

$\nu_k^{(B,i)}$  ist die Zahl funktioneller Gruppen der Sorte  $k$  der Spezies  $i$  des Polymers  $B$ ,  $r_{B,i}$  die Segmentzahl und  $q_{B,i}$  der Oberflächenparameter für dieses Molekül.  $\nu_k^{(BM)}$ ,  $r_{BM}$  und  $q_{BM}$  sind die entsprechenden Größen für die das Polymer aufbauende Monomereinheit.  $P_i$  (Polymerisationsgrad) gibt die Zahl der Monomereinheiten im Polymermolekül an.

Mit Gl. (2.15) wird vorausgesetzt, daß die Polymermoleküle der Spezies  $i$  aus jeweils  $P_i$  gleichen Einheiten bestehen. Das ist nicht ganz exakt, da die Endgruppen eines Polymermoleküls andere Volumen- und Oberflächenparameter als die übrigen Polymerbausteine haben. Die Endgruppen können sogar funktionelle Gruppen enthalten, die in den restlichen Polymerbausteinen nicht vorkommen. Da aber abgesehen von Oligomeren die Zahl der Endgruppen klein ist im Verhältnis zur Zahl der restlichen Gruppen, dürfte die mit Gl. (2.15) eingeführte Näherung nicht ins Gewicht fallen.

Nach einigen formalmathematischer Umformungen wird aus Gl. (2.14) mit Hilfe der Gln. (2.3), (2.4), (2.6), (2.8) und (2.15) für die segmentmolaren Aktivitätskoeffizienten  $\bar{\gamma}_A$  und  $\bar{\gamma}_B$  erhalten:

$$\ln \bar{\gamma}_A = \ln \bar{\gamma}_A^C + \ln \bar{\gamma}_A^R \quad (2.16)$$

$$\ln \bar{\gamma}_A^C = -\frac{z q_A}{2 r_A} \left[ 1 - \tilde{q} \frac{r_A}{q_A} + \ln \left( \tilde{q} \frac{r_A}{q_A} \right) \right]$$

$$\begin{aligned} \ln \bar{\gamma}_A^R = & \frac{q_A}{r_A} \ln \left( \tilde{q} \frac{r_A}{q_A} \right) + \frac{1}{r_A} \sum_k \nu_k^{(A)} Q_k \left[ \ln \frac{\frac{1}{r_A} \sum_m Q_m \nu_m^{(A)} \Psi_{mk}}{\sum_m Q_m \tilde{\nu}_m \Psi_{mk}} - \right. \\ & \left. - \sum_m \frac{Q_m \tilde{\nu}_m \Psi_{km}}{\sum_n Q_n \tilde{\nu}_n \Psi_{nm}} + \sum_m \frac{Q_m \nu_m^{(A)} \Psi_{km}}{\sum_n Q_n \nu_n^{(A)} \Psi_{nm}} \right] \end{aligned}$$

$$\ln \bar{\gamma}_B = \ln \bar{\gamma}_B^C + \ln \bar{\gamma}_B^R \quad (2.17)$$

$$\ln \bar{\gamma}_B^C = -\frac{z q_{BM}}{2 r_{BM}} \left[ 1 - \tilde{q} \frac{r_{BM}}{q_{BM}} + \ln \left( \tilde{q} \frac{r_{BM}}{q_{BM}} \right) \right]$$

## 2. UNIFAC-Modell für Lösungen von polydispersen Polymeren

$$\ln \bar{\gamma}_B^R = \frac{q_{BM}}{r_{BM}} \ln \left( \frac{\tilde{q} r_{BM}}{q_{BM}} \right) + \frac{1}{r_{BM}} \sum_k \nu_k^{(BM)} Q_k \left[ \ln \frac{\frac{1}{r_{BM}} \sum_m Q_m \nu_m^{(BM)} \Psi_{mk}}{\sum_m Q_m \tilde{\nu}_m \Psi_{mk}} - \sum_m \frac{Q_m \tilde{\nu}_m \Psi_{km}}{\sum_n Q_n \tilde{\nu}_n \Psi_{nm}} + \sum_m \frac{Q_m \nu_m^{(BM)} \Psi_{km}}{\sum_n Q_n \nu_n^{(BM)} \Psi_{nm}} \right]$$

Hierbei geben  $\ln \bar{\gamma}_A^C$  und  $\ln \bar{\gamma}_B^C$  die kombinatorischen Beiträge und  $\ln \bar{\gamma}_A^R$  sowie  $\ln \bar{\gamma}_B^R$  die die zwischenmolekulare Wechselwirkungen berücksichtigenden Restanteile an. Für die Größen  $\tilde{q}$  und  $\tilde{\nu}_m$  gilt

$$\tilde{q} = (1 - \psi) \frac{q_A}{r_A} + \psi \frac{q_{BM}}{r_{BM}} \quad ; \quad \tilde{\nu}_m = (1 - \psi) \frac{\nu_m^{(A)}}{r_A} + \psi \frac{\nu_m^{(BM)}}{r_{BM}} \quad (2.18)$$

$\bar{\gamma}_B$  hängt weder von Momenten der Verteilungsfunktion noch von  $r$  ab. Das bedeutet, daß  $\bar{\gamma}_B$  unabhängig von der Größe der Polymerspezies ist. Das ist nicht überraschend, da  $\bar{\gamma}_B$  auf 1 mol Segment bezogen ist und im UNIFAC-Modell nur die Zahl der wechselwirkenden Gruppen, nicht aber deren Verknüpfung berücksichtigt wird (eine funktionelle Gruppe „weiß nichts“ von den anderen).  $\bar{\gamma}_A$  und  $\bar{\gamma}_B$  hängen nur von  $T$  und  $\psi$  ab.

Die Gleichungen (2.16) und (2.17) stellen in wesentlichen nur eine andere mathematische Formulierung der für das UNIFAC-Modell üblicherweise angegebenen Gleichungen (2.1), (2.2), (2.4) und (2.5) dar. Hinsichtlich eines Einbaus in den Formalismus der kontinuierlichen Thermodynamik von Polymerlösungen, speziell die Gln. (1.22), (1.23), (1.27) und (1.28) betreffend, erweist sich die in dieser Arbeit entwickelte mathematische Formulierung aber als außerordentlich vorteilhaft.

Nach dem bisher Dargestelltem ist das UNIFAC-Modell auf das Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewicht von Polymerlösungen unter Berücksichtigung der Polydispersität anwendbar. Das Entmischungsgleichgewicht unpolarer Polymerlösungen (z.B. Polyethylen in Alkanen) kann aber ohne Erfassung der „free-volume“-Effekte nicht beschrieben werden, da der sonst für die Entmischung verantwortliche Residualterm hier wegfällt. Mit diesem Punkt beginnt im nächsten Abschnitt die eigentliche Modifizierung des UNIFAC-Modells.

# 3. UNIFAC-RFVT-Modell

## 3.1 Theoretischer Hintergrund

Die Entmischungserscheinungen unpolarer Polymersysteme werden nach dem gegenwärtigen Wissenstand auf den Einfluß von „*free-volume*“-Effekten zurückgeführt.

Das freie Volumen  $V_{fi}$  eines Stoffes  $i$  ergibt sich als Differenz aus dem Volumen  $V_i$  und dem entsprechenden van der Waals-Volumen  $V_{wi}$ . Anschaulich ist das freie Volumen ein Maß für den Bewegungsspielraum der Moleküle eines flüssigen Systems. Für das Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewicht einer Mischung werden „*free-volume*“-Effekte erst dann bedeutsam, wenn die freien Volumina der Komponenten sehr unterschiedlich sind. Das ist vor allem bei Polymerlösungen der Fall, wo das freie Volumen der Lösungsmittelsegmente erheblich größer als das der Polymersegmente ist.

Phasengleichgewichtsberechnungen auf der Basis von Zustandsgleichungen berücksichtigen die „*free-volume*“-Effekte unmittelbar. Im Fall eines Aktivitätskoeffizientenmodells (z.B. UNIFAC-Modell) müssen die Gleichungen für die Aktivitätskoeffizienten entweder durch „*free-volume*“-Terme ergänzt werden (Oishi und Prausnitz, 1978; Rätzsch und Glindemann, 1979; Rasmussen und Rasmussen, 1989) oder man ersetzt den bisherigen kombinatorischen Term durch einen Term, der sowohl die kombinatorischen als auch die „*free-volume*“-Effekte erfaßt (Elbro et al., 1990; Kontogeorgis et al., 1993, 1994). Der zuletzt genannte Weg hat sich bei Berechnungen zum Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht von Polymerlösungen als sehr erfolgreich erwiesen und schien daher zunächst der geeignete Ausgangspunkt für die vorliegenden Untersuchungen zu sein. Leider führen im Fall des Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichts beide Modelle zu unbefriedigenden Ergebnissen (Rasmussen und Rasmussen, 1989), was auch durch eigene hier nicht näher diskutierte Untersuchungen bestätigt wird.

## 3.2 Einführung eines empirischen „free-volume“-Beitrags

Das Versagen des zuvor genannten „free-volume“-Modells bei der Beschreibung der Entmischung unpolarer Polymerlösungen machte es notwendig, nach einem neuen „free-volume“-Konzept zu suchen. Da gesicherte theoretische Grundlagen bislang fehlen und das Modell sich auf für alle Polymerlösungen zugängliche Eingangsgrößen beschränken muß, schien eine empirische Vorgehensweise am günstigsten zu sein. Ausgangspunkt ist die segmentmolare freie Exzeßenthalpie  $\overline{\overline{G}}^E$ , welche die Abweichung der freien Enthalpie der Mischung von der mit der Flory-Huggins-Gleichung berechneten freien Enthalpie zum Ausdruck bringt.  $\overline{\overline{G}}^E$  soll sich additiv aus einem kombinatorischen Beitrag ( $C$ ), einem Restbeitrag ( $R$ ) und einem „free-volume“-Beitrag ( $FV$ ) zusammensetzen.

$$\overline{\overline{G}}^E = \overline{\overline{G}}_C^E + \overline{\overline{G}}_R^E + \overline{\overline{G}}_{FV}^E \quad (3.1)$$

Wenn, wie bei Polymerlösungen üblicherweise angenommen,  $\overline{\overline{G}}^E$  nicht von der Verteilungsfunktion abhängt, folgt für die segmentmolaren Aktivitätskoeffizienten

$$\ln \overline{\gamma}_A = \frac{\overline{\overline{G}}^E}{RT} - \psi \frac{\partial \overline{\overline{G}}^E / RT}{\partial \psi} \quad ; \quad \ln \overline{\gamma}_B = \frac{\overline{\overline{G}}^E}{RT} + (1 - \psi) \frac{\partial \overline{\overline{G}}^E / RT}{\partial \psi} \quad (3.2)$$

Aus den Gln. (3.1) und (3.2) ergibt sich für die segmentmolaren Aktivitätskoeffizienten eine zu Gl. (3.1) analoge Aufspaltung in drei Beiträge:

$$\ln \overline{\gamma}_A = \ln \overline{\gamma}_A^C + \ln \overline{\gamma}_A^R + \ln \overline{\gamma}_A^{FV} \quad ; \quad \ln \overline{\gamma}_B = \ln \overline{\gamma}_B^C + \ln \overline{\gamma}_B^R + \ln \overline{\gamma}_B^{FV} \quad (3.3)$$

wobei der kombinatorische- und der Restbeitrag nach dem UNIFAC-Modell berechnet werden sollen.

Wir führen die reduzierten freien Volumina  $\tilde{V}_{fA}$  und  $\tilde{V}_{fB}$  für das Lösungsmittel A und das Polymer B, sowie deren Differenz  $\Delta\tilde{V}_{FV}$  durch

$$\tilde{V}_{fA} = \frac{V_{fA}}{V_{wA}} \quad ; \quad \tilde{V}_{fB} = \frac{V_{fB}}{V_{wB}} \quad ; \quad \Delta\tilde{V}_{FV} = \tilde{V}_{fA} - \tilde{V}_{fB} \quad (3.4)$$

ein ( $V_{wA}$  und  $V_{wB}$  sind van der Waals-Volumina).  $\Delta\tilde{V}_{FV}$  bringt den Unterschied in den freien Volumina von Lösungsmittel und Polymer zum Ausdruck. Legt man für die Konzentrationsabhängigkeit von  $\overline{\overline{G}}_{FV}^E$  den einfachsten sinnvollen Ansatz zugrunde und beschreibt die Abhängigkeit von  $\Delta\tilde{V}_{FV}$  durch eine Reihenentwicklung, folgt:

$$\frac{\overline{\overline{G}}_{FV}^E}{RT} = \psi(1 - \psi) \left[ \mathcal{A}\Delta\tilde{V}_{FV} + \mathcal{B}(\Delta\tilde{V}_{FV})^2 + \dots \right] \quad (3.5)$$



Die Reihe beginnt erst mit dem linearen Term, da für  $\Delta\tilde{V}_{FV}=0$  auch  $\overline{G}_{FV}^E = 0$  gelten muß. Beschränkt man sich aus praktischen Gründen auf die ersten zwei Terme, ergeben sich als Ausdrücke für Aktivitätskoeffizienten:

$$\ln \overline{\gamma}_A^{FV} = \psi^2 [\mathcal{A}\Delta\tilde{V}_{FV} + \mathcal{B}(\Delta\tilde{V}_{FV})^2] \quad (3.6)$$

$$\ln \overline{\gamma}_B^{FV} = (1 - \psi)^2 [\mathcal{A}\Delta\tilde{V}_{FV} + \mathcal{B}(\Delta\tilde{V}_{FV})^2] \quad (3.7)$$

Die Parameter  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  wurden durch Anpassung mittels Levenberg-Marquardt-Verfahren (Press et al., 1988) an experimentelle Trübungspunkte unpolarer Polymerlösungen bestimmt, wobei sich ergab, daß mit  $\mathcal{B} \approx 0$  der quadratische Beitrag keine Rolle spielt (Tabelle 3.1). Wie  $\Delta\tilde{V}_{FV}$  hierbei bestimmt wurde und wie man den verbleibenden Parameter  $\mathcal{A}$  mit verfügbaren Charakterisierungsdaten von Polymer und Lösungsmittel korrelieren kann, wird im folgenden Abschnitt gezeigt.

### 3.3 Empirische Bestimmung des freien Volumens und des Parameters $\mathcal{A}$

Zur Bestimmung von  $\Delta\tilde{V}_{FV}$  wird das Molvolumen des Polymers und dessen Temperaturabhängigkeit benötigt. Aus praktischen Gründen wurde hierbei auf das GCVOL-Modell von Elbro et al. (1991) zurückgegriffen. Dieses ist eine einfache Gruppenbeitragsmethode, deren Parameter an zahlreiche niedermolekulare Stoffe und Polymere angepaßt worden sind. Für das Molvolumen  $V$  und dessen Temperaturabhängigkeit wird hier angenommen:

$$V = \sum_i n_i \cdot \Delta V_i \quad ; \quad \Delta V_i = A_i^* + B_i^* \cdot T + C_i^* \cdot T^2 \quad (3.8)$$

$n_i$  ist die Zahl der Gruppen des Typs  $i$  im Molekül und  $\Delta V_i$  ist das zugehörige Volumeninkrement dessen Temperaturabhängigkeit durch ein quadratisches Polynom erfaßt wird. Die Konstanten  $A^*$ ,  $B^*$  und  $C^*$  liegen für 39 Gruppen bezogen auf den Temperaturbereich 200 K – 500 K tabelliert vor (siehe Anhang A, Tab. A.2). Die in  $\Delta\tilde{V}_{FV}$  eingehenden van der Waals-Volumina werden basierend auf dem Inkrementmodell von Bondi (1968) aus den Volumenparametern  $R_k$  des UNIFAC-Modells entsprechend (Gl. 2.9) und Tab, A.1 ausgerechnet.

Der Faktor  $\mathcal{A}$  wurde an experimentelle Trübungspunkten zahlreicher unpolarer Polymerlösungen angepaßt. Hier entstehen nach dem UNIFAC-Modell keine aus den zwischenmolekularen Wechselwirkungen resultierenden Beiträge zu den Aktivitätskoeffizi-

### 3. UNIFAC-RFVT-Modell

enten. Die Entmischung sollte in diesen Fällen nur durch die „free-volume“-Effekte zustande kommen. Die Ergebnisse der Anpassung sind in der Tab. 3.1 zusammengestellt.

3. UNIFAC-RFVT-Modell

Tab. 3.1: Ergebnisse der Anpassung der Parameter  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{B}$  des „free-volume“-Beitrages der Gln. (3.6) und (3.7) für Lösungen von Polyisobutylen (PIB) und von Polyethylen (PE).

Nr	System	$\bar{M}_w/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\bar{M}_n/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$U^a$	$\mathcal{A}$	$\mathcal{B}$	$SE^b$	Lit. <sup>c</sup>
1	n-Pentan+PIB	1170	1170 <sup>d</sup>	0	0.3978	0.0006	6.27	B
2	-,,-	14000	14000 <sup>d</sup>	0	0.3204	0.0006	3.45	B
3	-,,-	62200	62200 <sup>d</sup>	0	0.2984	0.0006	2.44	B
4	-,,-	72000	72000 <sup>d</sup>	0	0.2906	0.0006	0.43	A
5	-,,-	2250000	2250000 <sup>d</sup>	0	0.2915	0.0006	0.76	B
6	Isopentan+PIB	62000	62000 <sup>d</sup>	0	0.3213	0.0006	0.60	C
7	-,,-	2250000	2250000 <sup>d</sup>	0	0.3190	0.0006	0.63	C
8	n-Hexan+PIB	64000	57658 <sup>d</sup>	0.11	0.2357	0.0006	0.42	D
9	-,,-	72000	72000 <sup>d</sup>	0	0.2576	0.0006	0.47	A
10	-,,-	371000	319828 <sup>d</sup>	0.16	0.2270	0.0006	0.60	D
11	n-Oktan+PIB	72000	72000 <sup>d</sup>	0	0.2192	0.0000	0.68	A
12	n-Hexan+PE	49300	36791	0.34	0.2753	0.0000	0.34	H
13	-,,-	82600	60292	0.37	0.2687	0.0000	0.33	H
14	-,,-	135900	97767	0.39	0.2674	0.0000	0.14	H
15	-,,-	177000	177000 <sup>d</sup>	0	0.2606	0.0000	0.31	F
16	-,,-	180000	6667	26	0.2619	0.0000	1.03	F
17	-,,-	180000	8000	21.5	0.2618	0.0000	1.02	E
18	n-Heptan+PE	49000	49000 <sup>d</sup>	0	0.2534	0.0000	0.59	F
19	-,,-	49300	36791	0.34	0.2554	0.0000	0.50	H
20	-,,-	82600	60292	0.37	0.2471	0.0000	0.20	H
21	-,,-	83000	83000 <sup>d</sup>	0	0.2504	0.0000	0.64	F
22	-,,-	135900	97767	0.39	0.2464	0.0000	0.16	H
23	-,,-	136000	136000 <sup>d</sup>	0	0.2461	0.0000	0.28	F
24	-,,-	177000	177000 <sup>d</sup>	0	0.2451	0.0000	0.13	F
25	2,4-Dimethylpentan+PE	4700	4273	0.1	0.3449	0.0000	2.95	G
26	-,,-	5800	5273	0.1	0.3315	0.0000	2.36	G
27	-,,-	6750	6136	0.1	0.3269	0.0000	1.88	G
28	-,,-	8400	8400 <sup>d</sup>	0	0.3222	0.0000	1.88	G
29	-,,-	11600	10087	0.15	0.3166	0.0000	1.43	G
30	-,,-	31300	30096	0.04	0.2954	0.0000	0.93	G
31	n-Oktan+PE	49300	36791	0.34	0.2409	0.0000	0.43	H
32	-,,-	82600	60292	0.37	0.2341	0.0000	0.20	H
33	-,,-	135900	97767	0.39	0.2321	0.0000	0.26	H
34	-,,-	177000	177000 <sup>d</sup>	0	0.2311	0.0000	0.16	F
35	n-Nonan+PE	49300	36791	0.34	0.2305	0.0000	0.52	H
36	-,,-	82600	60292	0.37	0.2241	0.0000	0.24	H
37	-,,-	135900	97767	0.39	0.2216	0.0000	0.13	H
38	n-Decan+PE	49300	36791	0.34	0.2229	0.0000	0.38	H
39	-,,-	82600	60292	0.37	0.2164	0.0000	0.15	H
40	-,,-	135900	97767	0.39	0.2135	0.0000	0.13	H
41	n-Undecan+PE	49300	36791	0.34	0.2160	0.0000	0.47	H
42	-,,-	82600	60292	0.37	0.2098	0.0000	0.32	H
43	-,,-	135900	97767	0.39	0.2071	0.0000	0.21	H
44	n-Dodecan+PE	49300	36791	0.34	0.2112	0.0000	0.71	H
45	-,,-	82600	60292	0.37	0.2044	0.0000	0.42	H
46	-,,-	135900	97767	0.39	0.2009	0.0000	0.33	H
47	n-Tridekan+PE	49300	36791	0.34	0.2039	0.0000	0.77	H
48	-,,-	82600	60292	0.37	0.1976	0.0000	0.34	H
49	-,,-	135900	97767	0.39	0.1940	0.0000	0.42	H

$$^a U = \bar{M}_w / \bar{M}_n - 1$$

$$^b SE = \frac{1}{n} \cdot \sum_n \left[ \frac{T_{\text{exp}} - T_{\text{ber}}}{T_{\text{exp}}} \right]^2 \times 100$$

<sup>c</sup> Literaturstellen: A — Liddell und Swinton (1970), B — Baker et al. (1962), C — Allen und Baker (1965), D — Charlet et al. (1981), E — Gordon et al. (1969), F — Koningsveld et al. (1987), G — Barbalata et al. (1988), H — Kodama und Swinton (1978).

<sup>d</sup> experimentelle Angaben liegen nur zu  $\bar{M}_n$  oder zu  $\bar{M}_w$  vor.

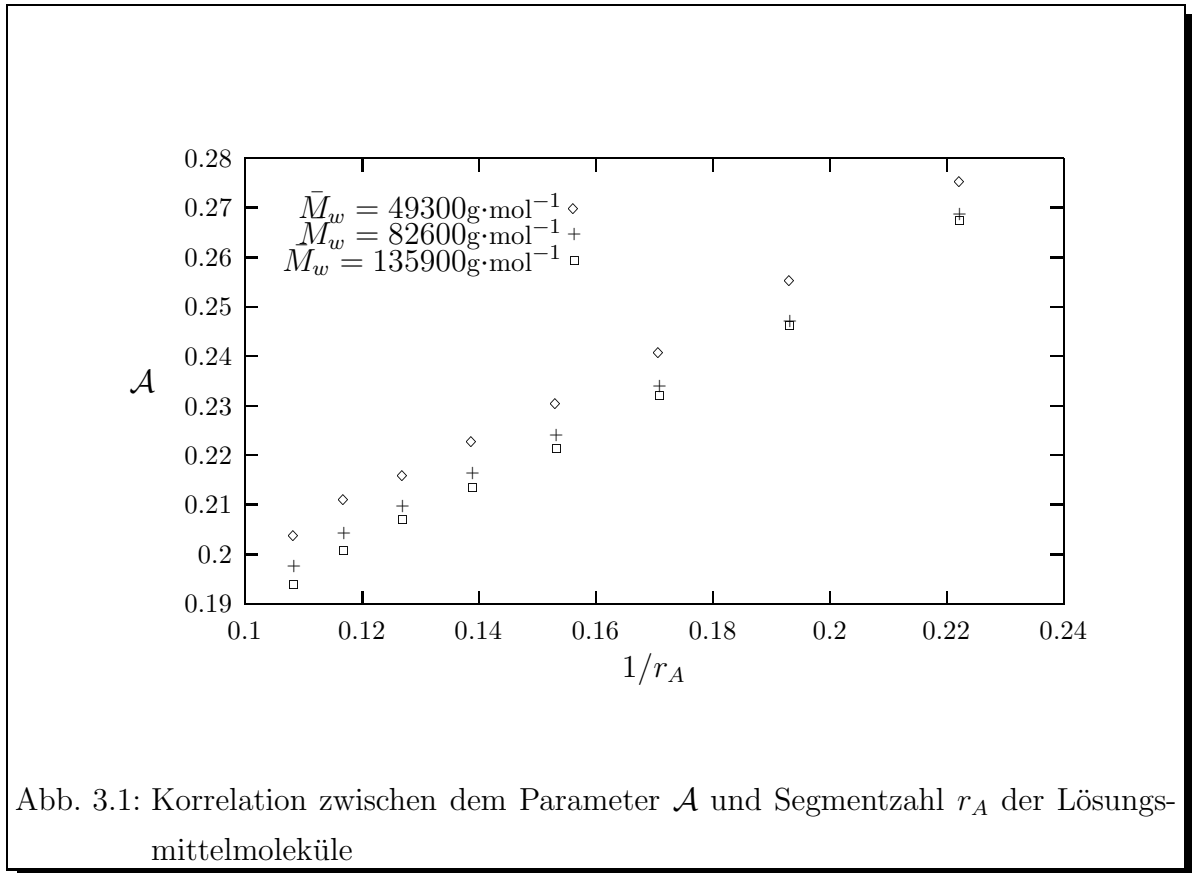
### 3. UNIFAC-RFVT-Modell

Um letztendlich zu einem wirklich prediktiven Modell zu kommen, muß der Parameter  $\mathcal{A}$  aus verfügbaren Charakterisierungsdaten von Polymer und Lösungsmittel vorausberechnet werden können. Die Vielzahl experimenteller Daten ermöglicht die Bestimmung der Abhängigkeit des Parameters  $\mathcal{A}$  von der Segmentzahl  $r_A$  des Lösungsmittels bei konstant gehaltener Molmasse des Polymers sowie der Abhängigkeit des Parameters  $\mathcal{A}$  von der Molmasse des Polymers bezogen auf das gleiche Lösungsmittel. Die dabei erhaltene Ergebnisse führten zu dem Ansatz:

$$\mathcal{A} = \frac{a}{r_A} + \frac{b}{(r_{BM}\bar{P}_w)^c} \quad (3.9)$$

Hier ist  $\bar{P}_w$  der massengemittelte Polymerisationsgrad des eingesetzten Polymers. Die Anpassung der Parameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  an alle experimentelle Daten ergab:

$$a = 0.6645 \quad ; \quad b = 0.4483 \quad ; \quad c = 0.1531 \quad (3.10)$$



bezüglich  $r_A$ .

In Abb. 3.1 ist der Parameter  $\mathcal{A}$  gegen  $1/r_A$  bei  $r_{BM}\bar{P}_w = \text{const}$  aufgetragen. Die erhaltene Linearität der Kurven zeigt die Güte der Korrelation (Gln. (3.9) und (3.10)).

Setzt man die durchschnittlich erhaltenen Werte für  $\mathcal{A}$  und  $\Delta\tilde{V}_{FV}$  in Gl. (3.5) ein, resultiert ein „free-volume“-Beitrag der Größenordnung von 100 J/mol in  $\overline{G}^E$ , was mit den Werten nach der Flory-Theorie von Rätzsch und Glindemann (1979) erhaltenen Werten gut übereinstimmt.

Die Verknüpfung des UNIFAC-Modells mit einem „free-volume“-Term in der hier vorgenommenen Weise wird im weiteren als UNIFAC-**R**educed-**F**ree-**V**olume“-Modell, kurz UNIFAC-RFV-Modell bezeichnet. Bei der durch die Einführung des „free-volume“-Terms notwendig gewordenen Neuanpassung der UNIFAC-Parameter zeigte sich sehr rasch die Notwendigkeit, temperaturabhängige Wechselwirkungsparameter zu verwenden. Das hierauf aufbauende Modell wird als UNIFAC-RFVT-Modell bezeichnet und soll im nächsten Abschnitt näher erklärt werden.

### 3.4 Einführung temperaturabhängiger Wechselwirkungsparameter

Die vorliegenden experimentellen Trübungsdaten von nichtathermischen Polymerlösungen weisen nicht selten zwei Entmischungsbereiche bzw. eine geschlossene Mischungslücke auf, wobei die kritischen Punkte teilweise bis zu 200K voneinander entfernt liegen.

Um solche Trübungskurven zu beschreiben müssen die Wechselwirkungsparameter als temperaturabhängig angesehen werden. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß eine quadratische Temperaturfunktion, ähnlich wie bei Weidlich und Gmehling (1987), gut geeignet ist:

$$a_{mn} = A + B \times T + C \times T^2 \quad (3.11)$$

Dadurch wächst natürlich die Anzahl der Wechselwirkungsparameter drastisch.

Die aufwendigste Teil in der Arbeit war die Anpassung der so definierten Parameter an experimentelle Trübungsdaten. Dabei ist zu betonen, daß sich eine globale Optimierung notwendig machte, bei der ein Großteil der Parameter gleichzeitig angepaßt werden mußte. Eine sukzessive Parameteranpassung, wie ursprünglich geplant, war nur sehr eingeschränkt möglich.

Daraus resultierende Schwierigkeiten mit der Parameteranzahl wurden teilweise durch Verwendung von modernen Optimierungstechniken, wie genetische Algorithmen bzw. Evolutionsprogramme (Michalewicz, 1996) überwunden. Wie die Anpassung der Wech-

selwirkungparameter im einzelnen erfolgte und welche Werte erhalten wurden, kann dem folgenden Abschnitt entnommen werden.

### 3.5 Anpassung der neuen Wechselwirkungsparameter

Insgesamt wurden 84 Wechselwirkungsparameter (Anhang A, Tab. A.3) zwischen neun Hauptgruppen ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C} = \text{C}$ ,  $\text{ACH}$ ,  $\text{ACCH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ,  $\text{COOC}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  — Anhang A, Tab. A.1) optimiert. Die Numerierung der Haupt- und Untergruppen entspricht der in den üblichen UNIFAC-Parameter-Tabellen, ebenso die Volumen- und Oberflächenparameter. Bezüglich der Wechselwirkungsenergie ist allein die Zugehörigkeit zu einer bestimmten Hauptgruppe entscheidend.

Für die Gesamtoptimierung wurden drei überschneidungsfreie Lösungsklassen gebildet:

Die 1. Klasse beinhaltet nur die Wechselwirkungen zwischen den Gruppen  $\text{CH}_2$  und  $\text{OH}$ , entsprechend 6 Parametern (Tab. 3.2). Die Parameter wurden an Lösungen von Polyethylen in n-Octanol angepaßt.

1.	2.	$A/K$	$B \times 10^3$	$C \times 10^5 K$
$\text{CH}_2$	$\text{OH}$	1023.30	659.31	-475.63
$\text{OH}$	$\text{CH}_2$	7437.74	1962.87	906.07

Tab. 3.2: Wechselwirkungsparameter für die Gruppen  $\text{CH}_2$  und  $\text{OH}$  (Klasse 1).

Die 6 Wechselwirkungsparameter der 2. Klasse, die sich auf die Gruppen  $\text{CH}_2$  und  $\text{C} = \text{C}$  beziehen, wurden an Daten zu Polybutadienlösungen in n-Alkanen bzw. Isoalkanen angepaßt (Tab. 3.3).

1.	2.	$A/K$	$B \times 10^3$	$C \times 10^5 K$
$\text{CH}_2$	$\text{C} = \text{C}$	2191.76	-3191.26	-3627.98
$\text{C} = \text{C}$	$\text{CH}_2$	971.11	2480.73	5954.18

Tab. 3.3: Wechselwirkungsparameter für die Gruppen  $\text{CH}_2$  und  $\text{C} = \text{C}$  (Klasse 2).

### 3. UNIFAC-RFVT-Modell

Bei den restlichen Systemen scheiterte der Versuch einer sukzessiven Parameteradjustierung. 72 Parameter mußten zusammen optimiert werden (Tab. 3.4), wobei Daten zu folgenden Systemklassen herangezogen wurden:

- Polypropylenoxid in n-Pentan
- Polyether in Wasser
- Polyisobutylen in Diisobutylketon
- Polystyrol in Cyclohexan
- Polystyrol in Acetaten
- Polystyrol in Aceton
- Polystyrol in Diethylether

Alle zur Parameteranpassung herangezogenen Systemklassen werden in dem folgenden Kapitel hinsichtlich der Qualität der Vorausberechnung im Zusammenhang mit ausgewählten Phasendiagrammen diskutiert. Phasendiagramme aller einbezogenen Systeme sind im Anhang B dargestellt. Dort findet man auch die Literaturstellen zu den zur Parameteranpassung herangezogenen experimentellen Werten. In den Tabellen 3.2-3.4 sind die zu den jeweiligen Systemklassen gehörenden Wechselwirkungsparameter zusammengestellt. Einen Gesamtüberblick über alle 84 Parameter gibt Tabelle A.3 (Anhang A). Die sich daraus bei 298 K ergebenden 28  $a_{mn}$ -Parameter sind in Tab. A.4 zusammengestellt. Zum Vergleich sind in Tab. A.5 die von Magnussen et al. (1981) an das Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichts (LLE) niedermolekularen Systeme angepaßten Parameter aufgelistet. Diese haben allerdings meistens völlig andere Werte. Trotz der hohen prediktiven Leistungsfähigkeit des UNIFAC-Modells ist die Gültigkeit der Parameter stets auf bestimmte Systemklassen bzw. einer bestimmten Phasengleichgewichtstyp beschränkt. Diese Erfahrung, welche die Anwender des UNIFAC-Modells in den letzten 20 Jahren mehrfach machen mußten, findet auch in dieser Arbeit Bestätigung.

3. UNIFAC-RFVT-Modell

1.	2.	$A/K$	$B \times 10^3$	$C \times 10^5 K$
CH <sub>2</sub>	ACH	3028.26	-2197.80	-3639.62
CH <sub>2</sub>	ACCH <sub>2</sub>	1415.50	-4197.54	-1471.45
CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O	1.42	1.18	1.82
CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CO	1256.17	-4640.32	429.80
CH <sub>2</sub>	COOC	601.29	2430.46	-4159.93
CH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	1317.89	1892.37	-976.93
ACH	CH <sub>2</sub>	306.29	-717.75	8650.38
ACH	ACCH <sub>2</sub>	-1313.54	-2063.10	364.56
ACH	CH <sub>2</sub> CO	0.00	0.00	0.00
ACH	COOC	3327.14	801.32	-665.66
ACCH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	2596.18	-711.44	2658.36
ACCH <sub>2</sub>	ACH	-1392.33	4654.08	355.44
ACCH <sub>2</sub>	COOC	3978.74	-135.97	3910.99
ACCH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CO	0.00	0.00	0.00
CH <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub>	1.41	1.18	1.80
CH <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	1654.09	-302.39	2741.84
CH <sub>2</sub> CO	CH <sub>2</sub>	3489.32	3406.96	2278.35
CH <sub>2</sub> CO	ACH	0.00	0.00	0.00
CH <sub>2</sub> CO	ACCH <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00
COOC	CH <sub>2</sub>	-1412.51	-2152.48	-3132.86
COOC	ACH	189.58	-824.91	-590.74
COOC	ACCH <sub>2</sub>	-2152.95	1772.60	15.53
H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub>	694.00	-4502.68	914.06
H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> O	-676.92	-2300.28	-3492.92

Tab. 3.4: Wechselwirkungsparameter für die Gruppen CH<sub>2</sub>, ACH, ACCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>CO, COOC und H<sub>2</sub>O (Klasse 3).



# 4. Diskussion der Ergebnisse

## 4.1 Athermische Polymerlösungen

### 4.1.1 Lösungen von Polyethylen in Alkanen

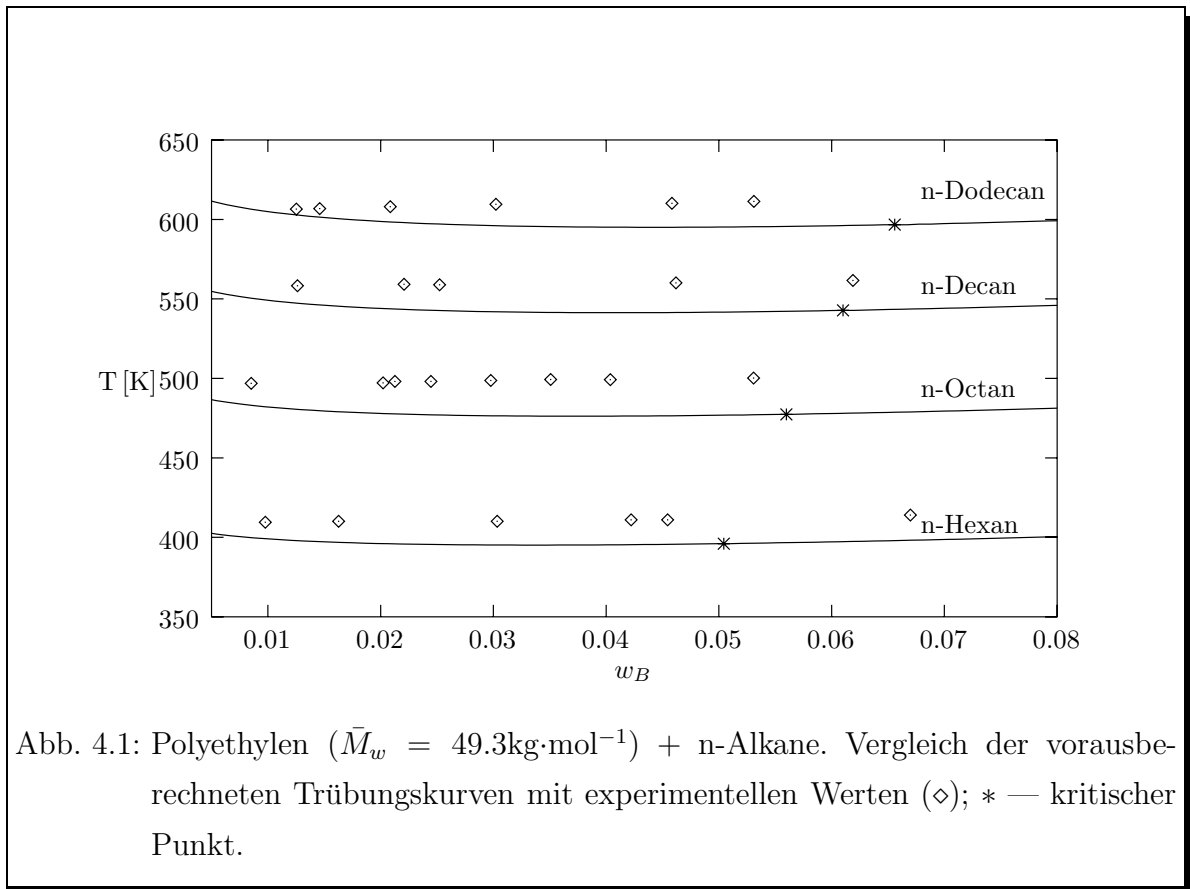
In den Abbn. 4.1–4.3 wird die Trübungstemperatur  $T$  gegen den Massenbruch  $w_B$  des Polymers aufgetragen. Auf der Basis der Gln. (1.22), (1.23), (2.16) und (2.17), sowie des „free-volume“-Beitrags nach den Gln. (3.6) und (3.7) und der Korrelation entsprechend den Gln. (3.9) und (3.10) wurden für zahlreiche Lösungen von Polyethylen in n-Alkanen die Trübungskurven vorausberechnet und mit experimentellen Daten verglichen. Um möglichst viele Daten in jeweils einem Bild vergleichen zu können, wird nur der Konzentrationsbereich mit der größten Dichte an experimentellen Daten gezeigt.

Die berechneten Kurven werden mit experimentellen Trübungsdaten von Kodama und Swinton (1978) verglichen. Der mittlere Fehler der berechneten Trübungstemperaturen liegt unter 2%.

Abb. 4.4 zeigt ebenfalls Trübungskurven für Lösungen von Polyethylen in n-Alkanen. Allerdings ist hier wegen unvollständiger Charakterisierung des Polymers (Koningsveld et al., 1987) nur die massengemittelte Molmasse bekannt. Für n-Heptan und n-Oktan werden etwas zu hohe Werte berechnet — der mittlere Fehler liegt bei 3%–5%.

Zusätzlich zu den Abbn. 4.1–4.4 findet man im Anhang B weitere Phasendiagramme zu diesem Systemtyp (Abbn. B.1–B.39).

#### 4. Diskussion der Ergebnisse



#### 4. Diskussion der Ergebnisse

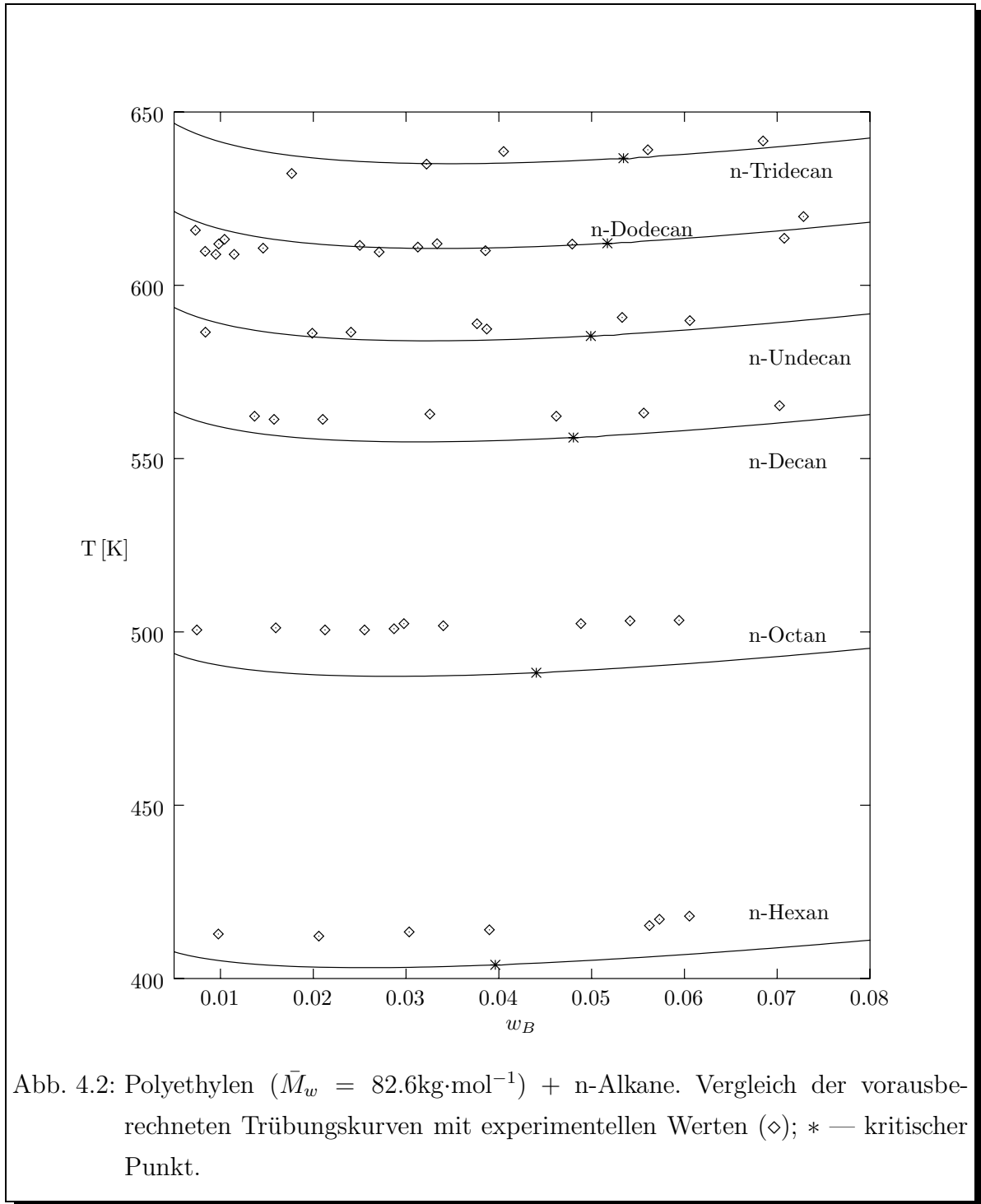


Abb. 4.2: Polyethylen ( $\bar{M}_w = 82.6\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) + n-Alkane. Vergleich der vorausgerechneten Trübungskurven mit experimentellen Werten ( $\diamond$ ); \* — kritischer Punkt.

#### 4. Diskussion der Ergebnisse

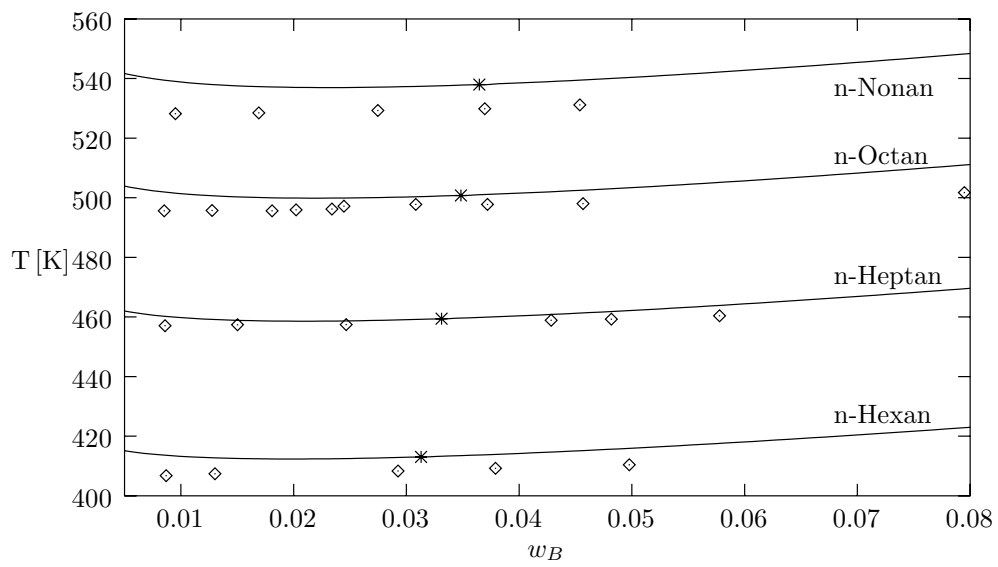


Abb. 4.3: Polyethylen ( $\bar{M}_w = 135.9 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) + n-Alkane. Vergleich der vorausberechneten Trübungskurven mit experimentellen Werten (◇); \* — kritischer Punkt.

#### 4. Diskussion der Ergebnisse

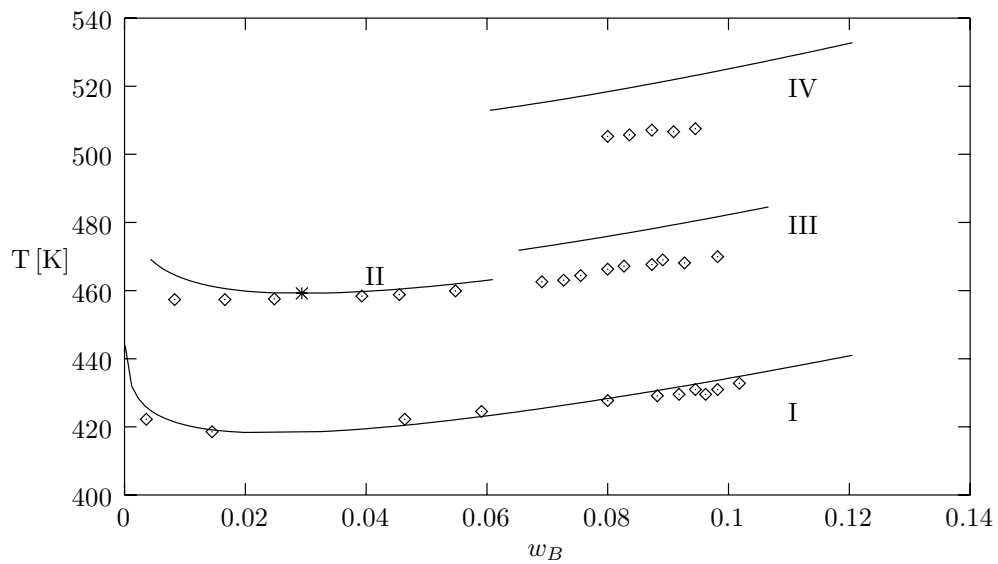


Abb. 4.4: Polyethylen (PE) + n-Alkane. Vergleich der vorausberechneten Trübungskurven mit experimentellen Werten ( $\diamond$ ): I — n-Hexan+PE,  $\bar{M}_w = 177 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; II — n-Heptan+PE,  $\bar{M}_w = 136 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; III — n-Heptan+PE,  $\bar{M}_w = 177 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; IV — n-Oktan+PE,  $\bar{M}_w = 177 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; \* — kritischer Punkt.

### 4.1.2 Lösungen von Polyisobutylen in Alkanen

In Abb. 4.5 sind zwei Systeme dargestellt. Die obere Trübungskurve bezieht sich auf eine Lösung von Polyisobutylen in Isopentan. Das Polymer wurde in diesem Fall unvollständig charakterisiert — nur eine mittlere Molmasse liegt vor, so daß die Uneinheitlichkeit nicht bekannt ist. Darunter sieht man die Trübungskurve einer Lösung von Polyisobutylen in n-Hexan. In diesem Fall wurde das Polymer ausreichend beschrieben (Uneinheitlichkeit  $U = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1 = 0.16$ ). Der mittlere Fehler liegt bei etwa 6%.

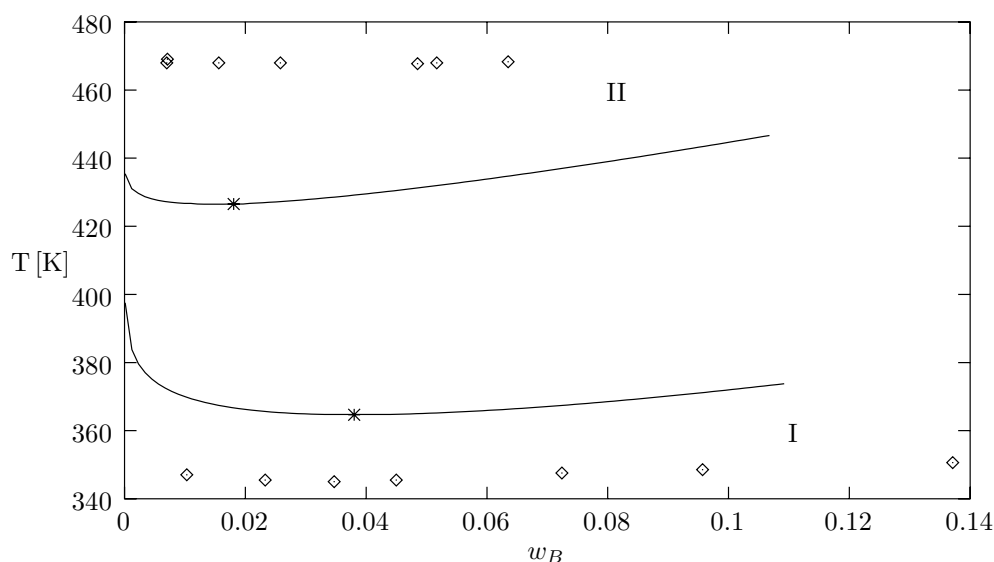


Abb. 4.5: Polyisobutylen (PIB) + Alkane. Vergleich der vorausberechneten Trübungskurven mit experimentellen Werten (◇): I — Isopentan+PIB,  $\bar{M}_w = 62\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; II — n-Hexan+PIB,  $\bar{M}_w = 371\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; \* — kritischer Punkt.

Abb. 4.6 stellt die Ergebnisse für drei weitere Polyisobutylenlösungen dar. Die experimentellen Werte stammen von Liddell und Swinton (1970). Für Polyisobutylen liegt nur das Viskositätsmittel  $\bar{M}_v = 72\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  vor (bei den Berechnungen wurde  $\bar{M}_w = \bar{M}_v$  und  $U = 0$  festgelegt).

Weitere Phasendiagramme zu diesem Systemtyp findet man im Anhang B (Abbn. B.44–B.55).

#### 4. Diskussion der Ergebnisse

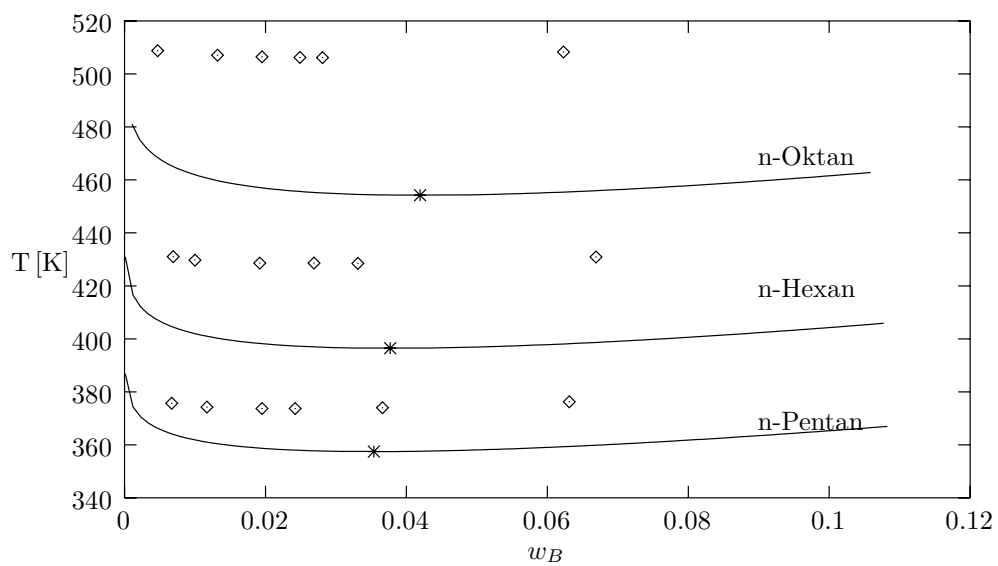
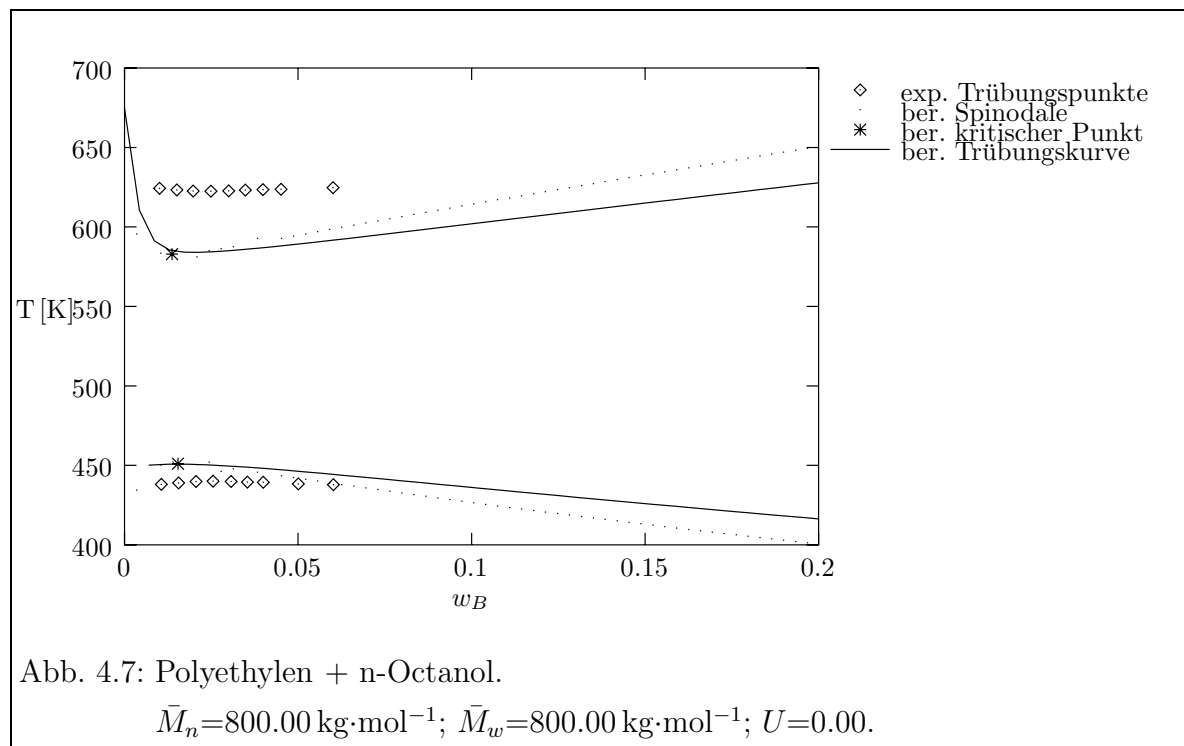


Abb. 4.6: Polyisobutylen ( $\bar{M}_v = 72\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) + n-Alkane. Vergleich der vorausgerechneten Trübungskurven mit experimentellen Werten ( $\diamond$ ); \* — kritischer Punkt.

## 4.2 Nicht-athermische Polymerlösungen

### 4.2.1 Lösungen von Polyethylen in n-Octanol

Für Polyethylen + n-Octanol (Tab. 3.2, Abb. 4.7) sind die Vorausberechnungen von großer Genauigkeit. Die mittlere Abweichung für die Trübungskurve mit unterem kritischen Punkt (LCST) liegt unter 4%. Im Fall der Trübungskurve mit oberem kritischen Punkt (UCST) wird eine noch höhere Genauigkeit erzielt (unter 1%).



Die Abbn. B.40–B.43 zeigen weitere Phasendiagramme zu diesem Systemtyp.

### 4.2.2 Lösungen von Polybutadien in Alkanen

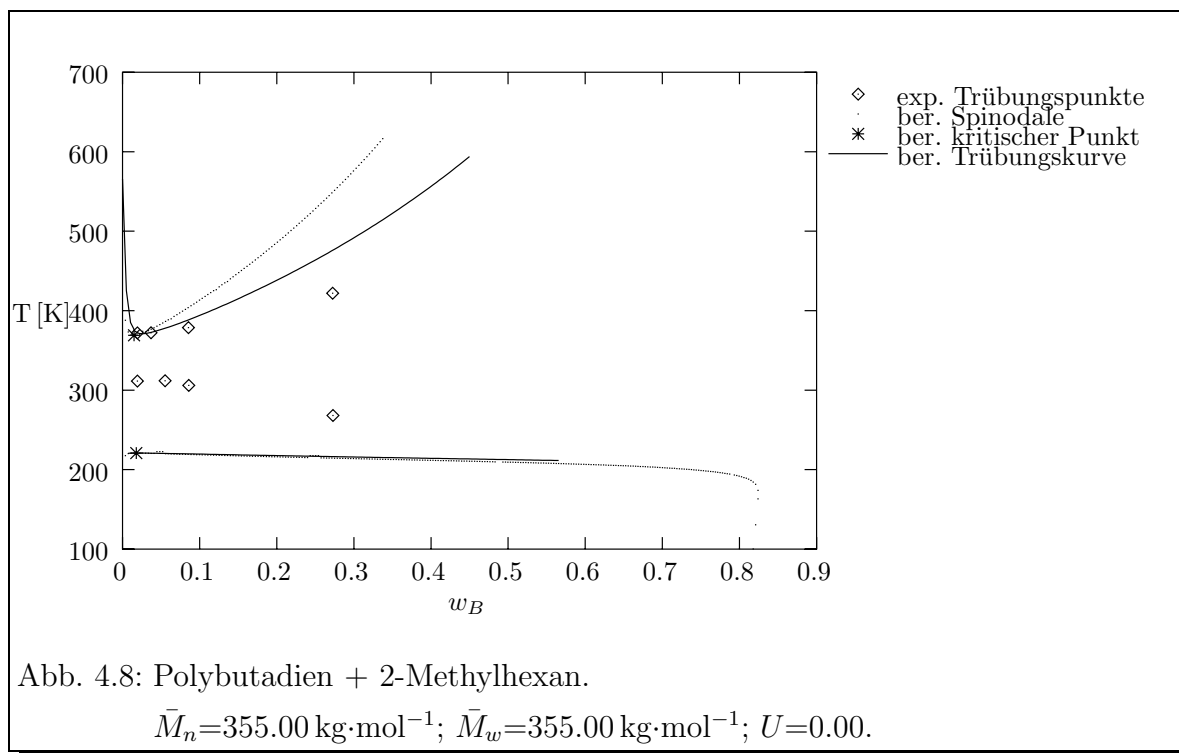
Zu dieser Klasse gehören Trübungskurven von Lösungen des Polybutadiens in:

- n-Hexan
- 2-Methylhexan
- 2,2,3 Trimethylbutan
- 2,2,4 Trimethylpentan



#### 4. Diskussion der Ergebnisse

Die Trübungsdaten dieser Systeme werden zufriedenstellend beschrieben. Die mittlere Abweichung von der experimentellen Werten beträgt für die LCST-Kurve 20% und für die UCST-Kurve 30%. Die 6 zugehörigen Parameter sind in Tab. 3.3 zusammengestellt.



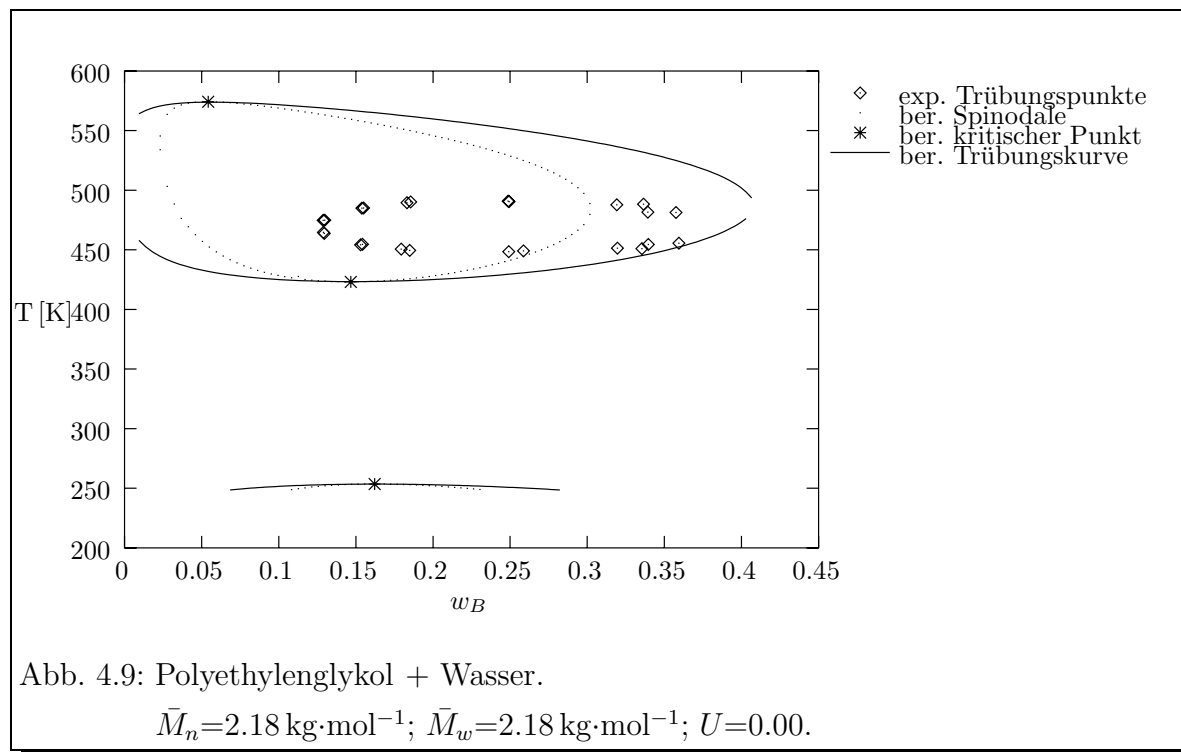
In Abb. 4.8 ist beispielhaft ein solches Phasendiagramm gezeigt. Zahlreiche weitere zu diesem Systemtyp findet man im Anhang B (Abbn. B.59–B.72).

#### 4.2.3 Lösungen von Polyethern in Wasser und in n-Pentan

Die Trübungskurven der wäßrigen Lösungen von Polyethylenglykol und Polypropylenoxid lassen sich in der Regel sehr gut (Fehler bei etwa 7%) beschreiben (Abb. 4.9). Für die Lösungen des Polypropylenoxids in n-Pentan ist es ähnlich. Insbesondere für die genannten wäßrigen Lösungen sind die guten Resultate erstaunlich, da diese Systeme aufgrund der starken auftretenden Wechselwirkungen oftmals Probleme bereiten. Das System Polypropylenoxid + n-Pentan wird durch die Hauptgruppen  $\text{CH}_2$  und  $\text{CH}_2\text{O}$  bestimmt. Das bedeutet, man muß die Wechselwirkungsenergien vom Typ  $\text{CH}_2 \leftrightarrow \text{CH}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_2$  behandeln, für die zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit jeweils 3, d.h. insgesamt 6 Parameter nötig sind. Bei den wäßrigen Lösungen kommt

#### 4. Diskussion der Ergebnisse

noch die Hauptgruppe H<sub>2</sub>O dazu, was letztlich auf 18 Parameter führt. Die Werte der Parameter können Tab. 3.4 entnommen werden.



Weitere Phasendiagramme zu Systemen dieser Art findet man im Anhang B (Abbn. B.81–B.93).

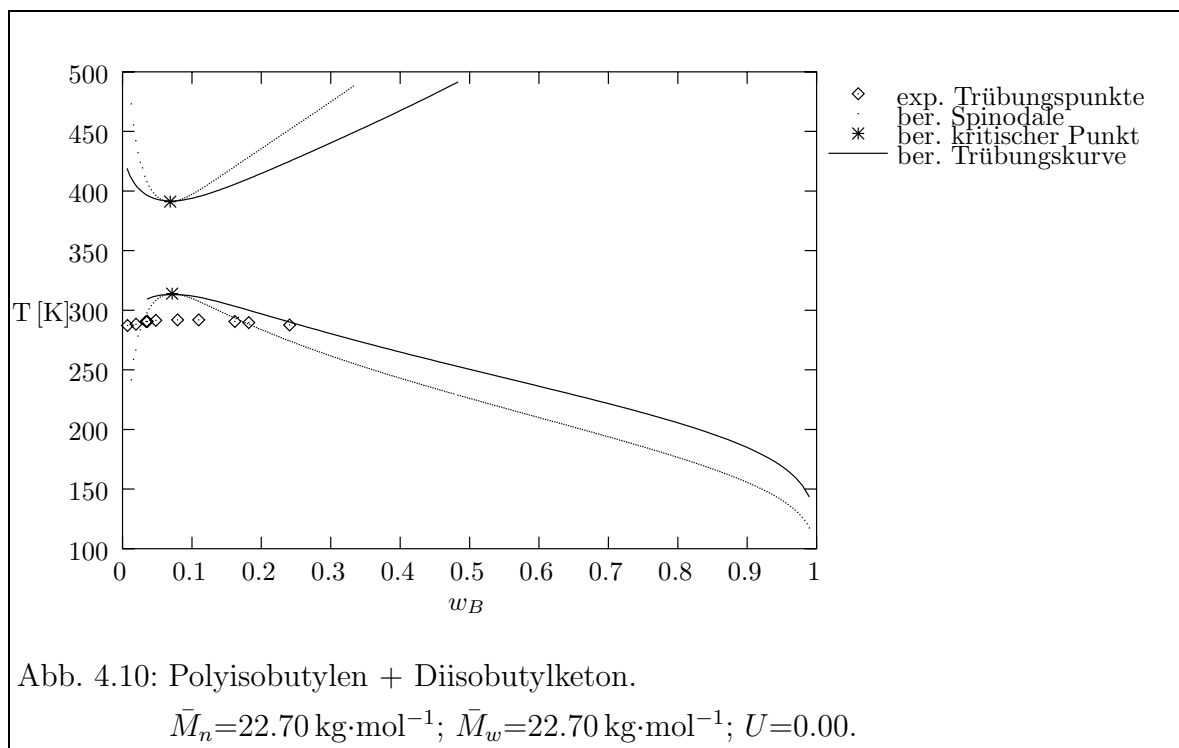
#### 4.2.4 Lösungen von Polyisobutylen in Diisobutylketon

Die UCST-Kurven für drei Lösungen des Polyisobutylen + Diisobutylketon werden mit sehr kleinem Fehler (4%) berechnet (Abb. 4.10 und Anhang B, Abbn. B.56–B.58). Darüber hinaus berechnet das Modell allerdings eine LCST-Kurve voraus, die über 100K höher als die UCST-Kurve liegt.

Die in diesem Systemtyp auftretenden 6 Parameter zu den Hauptgruppen CH<sub>2</sub> und CH<sub>2</sub>CO sind in Tab. 3.4 aufgeführt.

#### 4.2.5 Lösungen von Polystyrol in Cyclohexan

Lösungen von Polystyrol (PS) in Cyclohexan gehören in der Literatur zu den am häufigsten untersuchten Systemen. Die Polymere sind in der Regel gut charakterisiert — meistens sind auch die Informationen über Breite und Asymmetrie der Verteilung vorhanden.



Das Modell berechnet die UCST-Kurven sehr gut (mit dem relativen Fehler unter 7%).

Die 18 zu diesem Systemtyp gehörenden Parameter zu den Hauptgruppen  $\text{CH}_2$ ,  $\text{ACH}$ ,  $\text{ACCH}_2$  sind in Tab. 3.4 aufgelistet.

Ein Beispiel ist in Abb. 4.11 zu sehen. Zahlreiche weitere findet man im Anhang B, Abbn. B.94–B.101.

#### 4.2.6 Lösungen von Polystyrol in Aceton

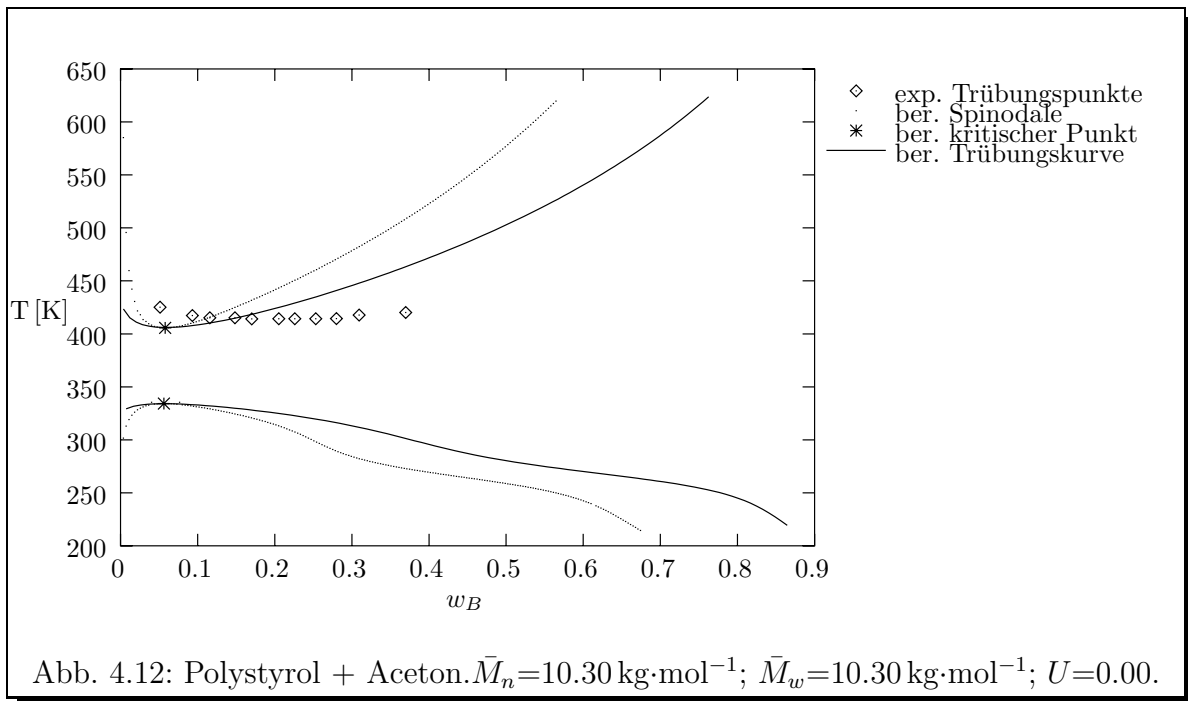
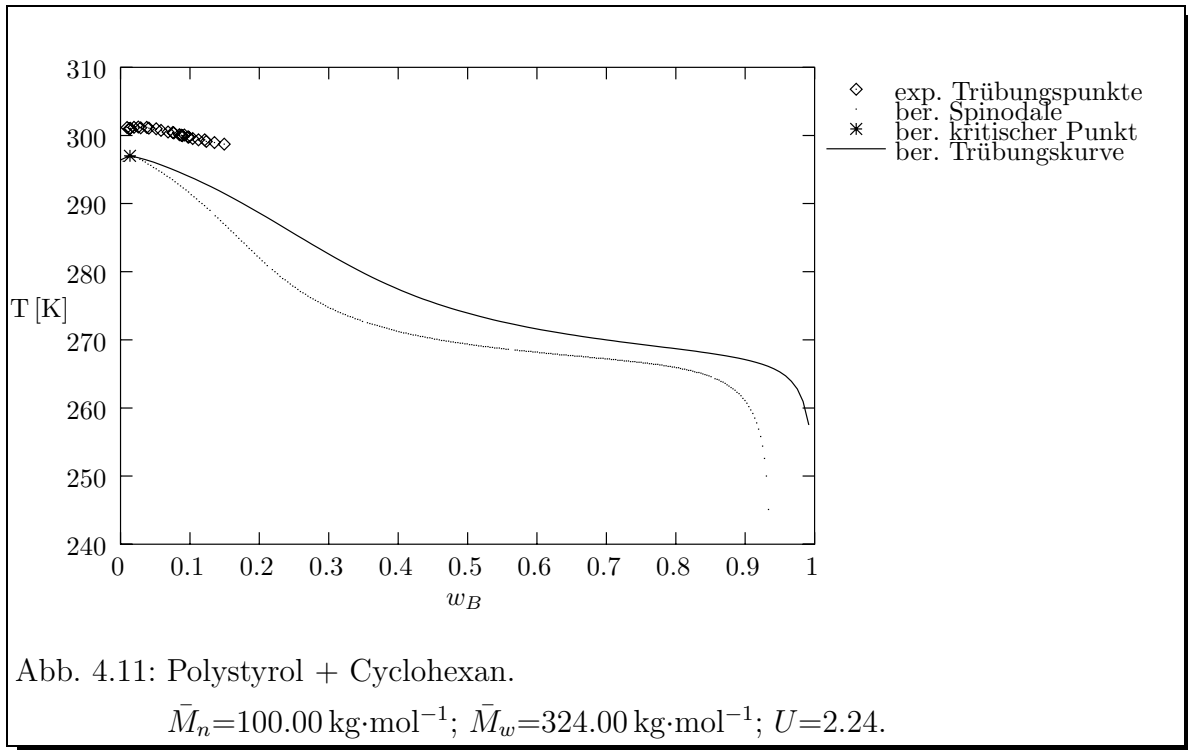
Die Vorausberechnung der Trübungskurven für Lösungen von Polystyrol in Aceton ist recht gut (Abb. 4.12 und Anhang B, Abbn. B.104–B.106) — der relative Fehler beträgt weniger als 10%.

Die 36 zugehörigen Parameter zu den Hauptgruppen  $\text{CH}_2$ ,  $\text{ACH}$ ,  $\text{ACCH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}$  sind in Tab. 3.4 aufgelistet. Für einige Parameter ergab sich praktisch der Wert 0.

#### 4.2.7 Lösungen von Polystyrol in Acetaten

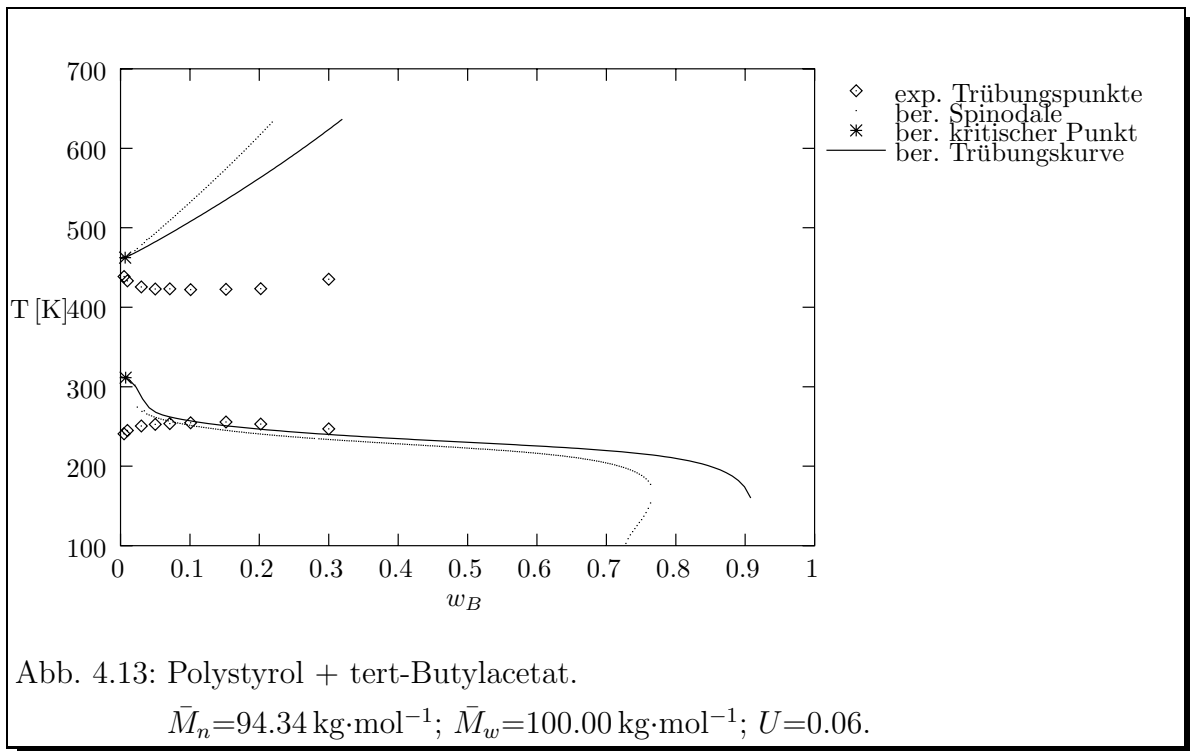
Für Lösungen von Polystyrol in Ethylacetat, Methylacetat bzw. tert. Butylacetat werden in der Regel schlechte Ergebnisse erhalten (Abb. 4.13 und Anhang B, Abbn. B.107–B.113). Der relative Fehler liegt in der Größenordnung von 30%. In diesen Mischungen werden ebenfalls 36 Parameter benötigt, die Tab. 3.4 entnommen werden können

4. Diskussion der Ergebnisse



#### 4. Diskussion der Ergebnisse

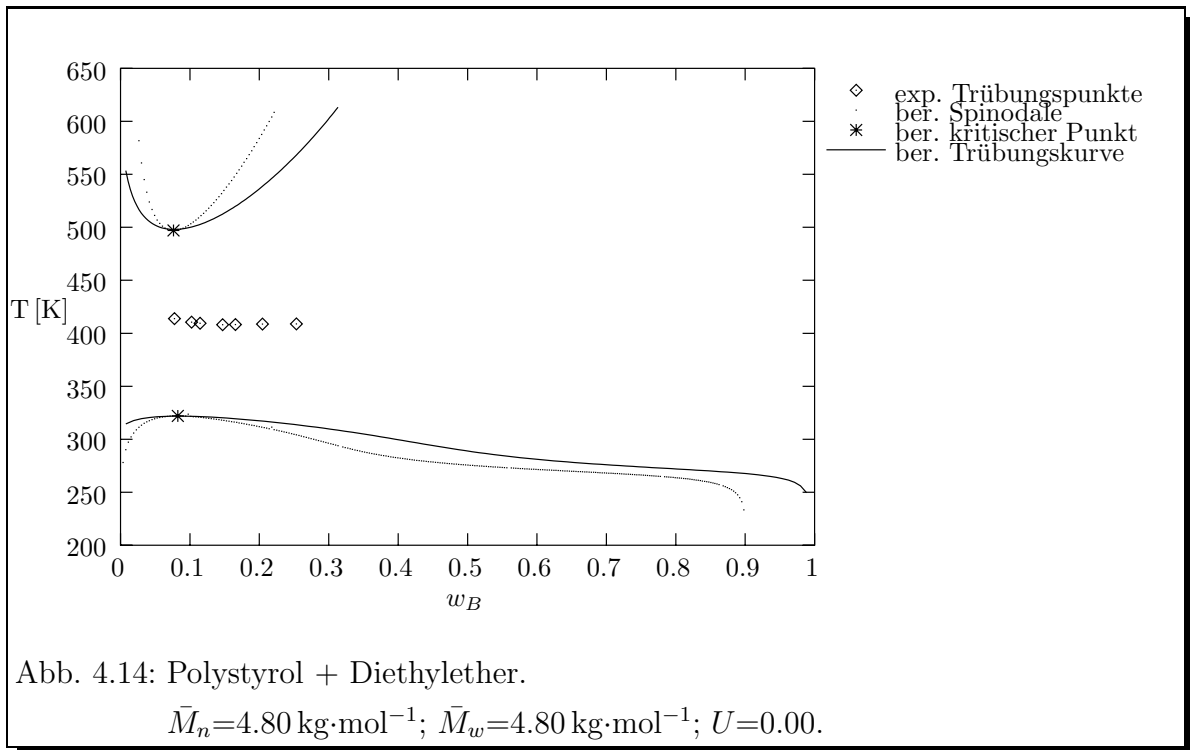
(Hauptgruppen: CH<sub>2</sub>, ACH, ACCH<sub>2</sub>, COOC).



#### 4.2.8 Lösungen von Polystyrol in Diethylether

Auch die Lösungen von Polystyrol + Diethylether werden unzufriedenstellend beschreiben — in der Regel wird die Mischungslücke in die Richtung höheren Temperaturen verschoben (Abb. 4.14 und Abbn. B.114–B.117 im Anhang B). Die 36 Parameter zu den Hauptgruppen CH<sub>2</sub>, ACH, ACCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O sind in Tab. 3.4 aufgelistet.

4. Diskussion der Ergebnisse



## 5. Zusammenfassung

Hauptschwerpunkt der Arbeit ist die Berechnung des Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichts von quasibinären Polymerlösungen bei Normaldruck mit einem modifizierten UNIFAC-Modell. Diese Gruppenbeitragsmethode ermöglicht universelle Voraberechnungen im Rahmen der vorliegenden Parametersätze.

Die Polydispersität der Polymerlösungen wird mit Hilfe der kontinuierlichen Thermodynamik (Kehlen und Rätzsch, 1980; Cotterman und Prausnitz, 1991) unter Verwendung der Schulz-Flory-Verteilung (Schulz, 1949) berücksichtigt.

Da das UNIFAC-Modell die Entmischungserscheinungen in unpolaren Polymerlösungen nicht beschreiben kann, wurde ein sogenannter „*free-volume*“-Term eingeführt. Dieser berücksichtigt den Effekt, der sich aus dem größeren freien Volumen der Lösungsmittelsegmente im Vergleich zu den Polymersegmenten ergibt (Rätzsch und Glindemann, 1979). Die Einführung des Terms erfolgte empirisch unter Einbeziehung zahlreicher, der Literatur entnommener experimenteller Trübungsdaten von unpolaren Polymerlösungen.

Kernstück des „*free-volume*“-Terms ist die Differenz der reduzierten freien Volumina von Lösungsmittel und Polymer. Das freie Volumen, welches den Bewegungsspielraum der Moleküle eines flüssigen Systems widerspiegelt, ergibt sich rechnerisch als Differenz des Volumens und des van der Waals-Volumens. Hieraus erhält man das reduzierte freie Volumen nach Division durch das van der Waals-Volumen. Damit werden zur Berechnung des freien Volumens von Polymeren eigentlich experimentelle Dichtedaten benötigt, die oft nicht vorliegen. Deshalb erfolgt die Berechnung des Volumens mit der von Elbro et al. (1991) entwickelten Gruppenbeitragsmethode GCVOL, der zahlreiche experimentelle Dichtedaten niedermolekularer und polymerer Stoffe zugrunde liegen.

Der „*free-volume*“-Term enthält letztlich nur einen Parameter, der angepaßt an Trübungsdaten zahlreicher unpolarer Polymerlösungen mit der Segmentzahl der Lösungsmittelmoleküle und dem massenmittleren Polymerisationsgrad des Polymers korreliert werden konnte. Die so gewonnene empirische Beziehung ermöglicht, ihre universelle Gültigkeit stillschweigend vorausgesetzt, die Berechnung des „*free-volume*“-

## 5. Zusammenfassung

Terms für beliebige quasibinäre Polymerlösungen. Die Verknüpfung des UNIFAC-Modells mit einem „free-volume“-Term in der hier vorgenommenen Weise erhält den Namen UNIFAC-Reduced-Free-Volume“-Modell, kurz UNIFAC-RFV-Modell.

Die von Magnussen et al. (1981) an das Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewicht niedermolekularer Systeme angepaßten UNIFAC-Parameter erwiesen sich als nicht auf Polymerlösungen übertragbar, so daß eine sehr zeitaufwendige Neuanpassung der Parameter erforderlich war. Viele Polymerlösungen zeigen eine Entmischungskurve mit oberem und eine Entmischungskurve mit unterem kritischen Punkt. Die gleichzeitige Beschreibung beider Kurven macht die Einführung temperaturabhängiger Wechselwirkungsparameter über ein quadratisches Polynom nötig (3 Parameter). Da die Wechselwirkung zweier Gruppen im UNIFAC-Modell ohnehin schon durch zwei Parameter beschrieben wird, ergeben sich zusammen mit der Temperaturabhängigkeit sechs Parameter pro Gruppenwechselwirkung. Insgesamt werden neun Hauptgruppen betrachtet. Zur Berechnung der insgesamt 84 Wechselwirkungsparameter wurden nahezu alle in der Literatur verfügbaren experimentellen Trübungsdaten polarer Polymerlösungen herangezogen. Die durch die Einführung der oben beschriebenen Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungsparameter entstandene Version des UNIFAC-Modells erhält die Kurzbezeichnung UNIFAC-RFVT-Modell.

Eine sukzessive Parameteranpassung konnte nur in sehr beschränktem Maße realisiert werden. Eine globale Optimierung, das heißt eine gleichzeitige Anpassung der meisten Parameter war erforderlich. Die sich aus der großen Anzahl von Parametern ergebenden numerischen Probleme konnten einerseits unter Einbeziehung der numerisch leichter zugänglichen Spinodale und andererseits durch Verwendung moderner Optimierungstechniken, wie genetische Algorithmen bzw. Evolutionsprogramme (Michalewicz, 1996) bewältigt werden.

Die Parameteranpassung erfolgte an Systeme des Typs: Polyethylen + n-Octanol, Polybutadien + Alkan, Polyether + Wasser, Polypropylenoxid + n-Pentan, Polyisobutylen + Diisobutylketon, Polystyrol + Cyclohexan, Polystyrol + Aceton, Polystyrol + Alkylacetat, Polystyrol + Diethylether. Der Vergleich der berechneten mit den experimentellen Ergebnissen fällt häufig überraschend gut aus, wenn man die Einfachheit der zugrunde liegenden Theorie, die Vielfalt der betrachteten Systeme, die mit einem universellem Parametersatz beschrieben werden müssen und die Schwierigkeiten, die das Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewicht von Polymerlösungen üblicherweise bereitet, bedenkt. So betragen die mittleren Fehler bei den genannten Systemklassen meist unter



## 5. Zusammenfassung

10%, für Lösungen von Polyethylenen in n-Octanol und von Polyisobutylenen in Diisobutylketon sogar nur etwa 4%. Eine weniger befriedigende Beschreibung ergibt sich für Polybutadiene in Alkanen und relativ schlechte Ergebnisse werden für den Systemtyp Polystyrol + Alkylacetat erhalten. In einzelnen Fällen versagt das Modell völlig, was aber aus anderen Anwendungen des UNIFAC-Modells auch bekannt ist.

Insgesamt ist das entwickelte Modell in der Lage, bei Normaldruck die Trübungskurve, die Spinodale und den kritischen Punkt für Lösungen eines Polymers in einem Lösungsmittel im Rahmen der zur Parameteranpassung herangezogenen Systemklassen vorauszuberechnen. Aufgrund des „*free-volume*“-Terms gelingt das auch für unpolare Polymerlösungen. Eingeschränkt ist das Modell auch für Systeme geeignet, die nicht zur Anpassung herangezogen wurden, aber gegenüber den hier betrachteten Systemen keine zusätzlichen Gruppen enthalten. Hierbei sollte es sich aber um ähnliche Systemklassen handeln. So sind die sechs Parameter, die an Daten von Systemen des Typs Polyethylen + n-Octanol angepaßt wurden sicher auch auf Systeme wie z.B. Polypropylen + n-Heptanol übertragbar.

Das erstellte sehr umfangreiche Rechenprogramm steht jedem Interessenten im Internet unter der Adresse: <http://caladan.chemie.uni-halle.de/unifac> kostenfrei zur Verfügung.

# Literaturverzeichnis

- G. Allen und C. Baker. Lower critical solution phenomena in polymer-solvent systems. *Polymer*, 6:181–191, 1965.
- Y. Bae, S. Lambert, D. Soane, und J. Prausnitz. Cloud-point curves of polymer solutions from thermo-optical measurements. *Macromolecules*, 24:4403–4407, 1991.
- C. H. Baker, W. Brown, G. Gee, J. S. Rowlinson, D. Stubley, und R. E. Yeadon. A study of the thermodynamic properties and phase equilibria of solutions of polyisobutene in n-pentane. *Polymer*, 3:215–230, 1962.
- A. Barbalata, T. Bohossian, K. Prochazka, und G. Delmas. Characterisation of the molecular weight distribution of high-density polyethylene by a new method using the turbidity at a lower critical solution temperature. *Macromolecules*, 21:3286–3295, 1988.
- A. Bondi. *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*, chapter 14, pages 450–475. Wiley, New York, 1968.
- D. Browarzik, H. Kehlen, und M. T. Rätzch. Application of continuous thermodynamics to the stability of polymer systems III. *Journal of Macromolecular Science — Chemistry*, A27(5):549–561, 1990.
- G. Charlet, R. Ducasse, und G. Delmas. Thermodynamic properties of polyolefin solutions at high temperature: 2. Lower critical solubility temperatures for polybutene-1, polypentene-1 and poly(4-methylpentene-1) in hydrocarbon solvents and determination of the polymer-solvent... *Polymer*, 22:1190–1198, 1981.
- R. Cotterman und J. Prausnitz. Continuous thermodynamics for phase-equilibrium calculations in chemical process design. In G. Astarita und S. Sandler, editors, *Kinetic and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures*, pages 229–275. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991.

## LITERATURVERZEICHNIS

- G. Delmas und P. De Saint-Romain. Upper and lower critical solution temperatures in polybutadiene-alkane systems. *European Polymer Journal*, 10:1133–1140, 1974.
- H. S. Elbro, A. Fredenslund, und P. Rasmussen. Group contribution method for the prediction of liquid densities as a function of temperature for solvents, oligomers, and polymers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30(12):2576–2582, 1991.
- H. Elbro, A. Fredenslund, und P. Rasmussen. A new simple equation for the prediction of solvent activities in polymer solutions. *Macromolecules*, 23:4707–4714, 1990.
- A. Fredenslund. UNIFAC and related group-contribution models for phase equilibria. *Fluid Phase Equilibria*, 52:135–150, 1989.
- A. Fredenslund, R. L. Jones, und J. M. Prausnitz. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, 21(6):1086–1099, 1975.
- M. Gordon, H. Chermin, und R. Koningsveld. Liquid-liquid phase separation in multi-component polymer solution. vii. relations for the spinodal and critical loci. *Macromolecules*, 2(2):207–210, 1969.
- H. Kehlen, M. T. Rätzsch, und J. Bergmann. Application of continuous thermodynamics to the stability of polymer systems. *Journal of Macromolecular Science — Chemistry*, A24(1):1–16, 1987.
- H. Kehlen und M. T. Rätzsch. Continuous thermodynamics of multicomponent mixtures. In *Proceedings 6th International Conference on Thermodynamics*, pages 41–51, 1980. Merseburg (GDR).
- Y. Kodama und F. Swinton. Lower critical solution temperatures. Part I. Polymethylene in n-alkanes. *British Polymer Journal*, 10:191–200, 1978.
- R. Koningsveld, L. A. Kleintjens, und E. Nies. Polymers and thermodynamics. *Croatica Chemica Acta*, 60(1):53–89, 1987.
- G. M. Kontogeorgis, P. Coutikos, D. Tassios, und A. Fredenslund. Improved models for the prediction of activity coefficients in nearly athermal mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 92:35–66, 1994.

## LITERATURVERZEICHNIS

- G. M. Kontogeorgis, A. Fredenslund, und D. P. Tassios. Simple activity coefficient model for the prediction of solvent activities in polymer solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32(2):362–372, 1993.
- A. H. Liddell und F. L. Swinton. Thermodynamic properties of some polymer solutions at elevated temperatures. *Discuss. Faraday Soc.*, 49:115–120, 1970.
- T. Magnussen, P. Rasmussen, und A. Fredenslund. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20(2):331–339, 1981.
- Z. Michalewicz. *Genetic Algorithms + Data Structures = Evolution Programs*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996.
- Y. Muraoka, H. Inagaki, und H. Suzuki. Upper and lower critical solution temperatures in 1-octanol solutions of polyethylene. *The British Polymer Journal*, 15:110–116, 1983.
- T. Oishi und J. M. Prausnitz. Estimation of solvent activities in polymer solutions using a group-contribution method. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17(3):333–339, 1978.
- W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, und W. T. Vetterling. *Numerical Recipes in C*. Press Syndicate of the University of Cambridge, 1988.
- D. Rasmussen und P. Rasmussen. Phase equilibria in aqueous polymer solutions. *Chemical Engineering Progress*, pages 50–56, 1989.
- M. T. Rätzsch und D. Glindemann. Anwendung der Inkrementenmethode auf konzentrierte Polymerlösungen. *Acta Polymerica*, 30:57–60, 1979.
- M. T. Rätzsch und H. Kehlen. Continuous thermodynamics of polymer systems. *Prog. Polym. Sci.*, 14:1–46, 1989.
- M. T. Rätzsch, H. Kehlen, und J. Bergmann. Kontinuierliche Thermodynamik von Polymerlösungen. *Z. phys. Chemie*, 264(2):318–328, 1983.
- M. T. Rätzsch, B. Krüger, und H. Kehlen. Cloud-point curves and coexistence curves of several polydisperse polystyrenes in cyclohexane. *J. Macromol. Sci. — Chem.*, A27(6):683–697, 1990.

## LITERATURVERZEICHNIS

- E. Schmidt. *Properties of Water and Steam in SI-Units*. Springer Verlag Ber.-Heid.-N.Y., 1989.
- G. Schulz. Molecular weight determination on macromolecular compounds. VIII. distribution function of multimolecular compounds and their determination by fractionation. *Z. Phys. Chem.*, B46:155–193, 1949.
- K. Siow, G. Delmas, und D. Patterson. Cloud-point curves in polymer solutions with adjacent upper and lower critical solution temperatures. *Macromolecules*, 5(1):29–34, 1972.
- T. Somcynsky. The lower critical solution temperature (LCST) of non-polar polymer solutions: An introduction. *Polymer Engineering and Science*, 22(2):58–63, 1982.
- I. N. Tsibanogiannis, N. S. Kalospiros, und D. P. Tassios. Extension of the GCVOL method and application to some complex compounds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33: 1641–1643, 1994.
- U. Weidlich und J. Gmehling. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE,  $h^E$  and  $\gamma^\infty$ . *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26(7):1372, 1987.
- B. A. Wolf und H. Geerissen. Pressure dependance of the demixing of polymer solutions determined by viscometry. *Colloid & Polymer Sci.*, 259:1214–1220, 1981.
- M. Yu, H. Nishiumi, und J. de Swaan Arons. Thermodynamics of phase separation in aqueous solutions of polymers. *Fluid Phase Equilibria*, 83:357–364, 1993.

# Tabellenverzeichnis

3.1	Ergebnisse der Anpassung der Parameter $\mathcal{A}$ und $\mathcal{B}$ des „ <i>free-volume</i> “- Beitrages der Gln. (3.6) und (3.7) für Lösungen von Polyisobutylen (PIB) und von Polyethylen (PE). . . . .	26
3.2	Wechselwirkungsparameter für die Gruppen CH <sub>2</sub> und OH (Klasse 1). . .	29
3.3	Wechselwirkungsparameter für die Gruppen CH <sub>2</sub> und C = C (Klasse 2). . .	29
3.4	Wechselwirkungsparameter für die Gruppen CH <sub>2</sub> , ACH, ACCH <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> O, CH <sub>2</sub> CO, COOC und H <sub>2</sub> O (Klasse 3). . . . .	31
A.1	Überblick über die hier verwendeten Haupt- und Untergruppen des UNIFAC-Modells sowie über die Volumen- und Oberflächenparameter. . .	64
A.2	Parameter des GCVOL-Modells . . . . .	65
A.3	Neue Parametermatrix für das UNIFAC-RFVT-Modell . . . . .	66
A.4	Neue Parametermatrix für das UNIFAC-RFVT-Modell, $a_{mn}/K$ berechnet bei 298 K. . . . .	67
A.5	Parametermatrix für die hier behandelten Gruppen nach Magnussen et al. (1981) (angepaßt an das LLE niedermolekularer Systeme) . . . . .	68

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Änderung der segmentmolaren freien Enthalpie beim Mischen als Funktion des Segmentmolenbruches bei partieller Mischbarkeit. . . . .	11
1.2	Trübungskurve (—), Spinodale (···) und kritischer Punkt (◇) für ein echt binäres System. . . . .	12
1.3	Trübungskurve (—), Schattenkurve (- - -), Spinodale (···) und kritischer Punkt (◇) für ein quasibinäres System. . . . .	13
3.1	Korrelation zwischen dem Parameter $\mathcal{A}$ und Segmentzahl $r_A$ der Lösungsmittelmoleküle . . . . .	27
4.1	Polyethylen ( $\bar{M}_w = 49.3\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) + n-Alkane . . . . .	33
4.2	Polyethylen ( $\bar{M}_w = 82.6\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) + n-Alkane . . . . .	34
4.3	Polyethylen ( $\bar{M}_w = 135.9\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) + n-Alkane . . . . .	35
4.4	Polyethylen ( $\bar{M}_w = 136\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $\bar{M}_w = 177\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) + n-Alkane	36
4.5	Polyisobutylen ( $\bar{M}_w = 62\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $\bar{M}_w = 371\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) + Alkane	37
4.6	Polyisobutylen ( $\bar{M}_v = 72\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) + n-Alkane . . . . .	38
4.7	Polyethylen + n-Octanol. $\bar{M}_n=800.00\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=800.00\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	39
4.8	Polybutadien + 2-Methylhexan. $\bar{M}_n=355.00\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=355.00\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	40
4.9	Polyethylenglykol + Wasser. $\bar{M}_n=2.18\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=2.18\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	41
4.10	Polyisobutylen + Diisobutylketon. $\bar{M}_n=22.70\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=22.70\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	42
4.11	Polystyrol + Cyclohexan. $\bar{M}_n=100.00\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=324.00\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=2.24$ . . . . .	43

*Abbildungsverzeichnis*

4.12	Polystyrol + Aceton. $\bar{M}_n=10.30 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=10.30 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	43
4.13	Polystyrol + tert-Butylacetat. $\bar{M}_n=94.34 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=100.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.06$ . . . . .	44
4.14	Polystyrol + Diethylether. $\bar{M}_n=4.80 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=4.80 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	45
B.1	Polyethylen + n-Pentan. $\bar{M}_n=74.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=74.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	70
B.2	Polyethylen + n-Hexan. $\bar{M}_n=74.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=74.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	70
B.3	Polyethylen + n-Hexan. $\bar{M}_n=177.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=177.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	71
B.4	Polyethylen + n-Hexan. $\bar{M}_n=36.70 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=49.30 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.34$ . . . . .	71
B.5	Polyethylen + n-Hexan. $\bar{M}_n=60.40 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=82.60 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.37$ . . . . .	72
B.6	Polyethylen + n-Hexan. $\bar{M}_n=97.70 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=135.90 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.39$ . . . . .	72
B.7	Polyethylen + n-Heptan. $\bar{M}_n=49.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=49.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	73
B.8	Polyethylen + n-Heptan. $\bar{M}_n=83.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=83.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	73
B.9	Polyethylen + n-Heptan. $\bar{M}_n=136.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=136.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	74
B.10	Polyethylen + n-Heptan. $\bar{M}_n=177.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=177.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	74
B.11	Polyethylen + n-Heptan. $\bar{M}_n=36.70 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=49.30 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.34$ . . . . .	75
B.12	Polyethylen + n-Heptan. $\bar{M}_n=60.40 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=82.60 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.37$ . . . . .	75
B.13	Polyethylen + n-Heptan. $\bar{M}_n=97.70 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=135.90 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.39$ . . . . .	76
B.14	Polyethylen + 2,4-Dimethylpentan. $\bar{M}_n=4.56 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=4.70 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.03$ . . . . .	76



*Abbildungsverzeichnis*

B.15	Polyethylen + 2,4-Dimethylpentan. $\bar{M}_n=5.69 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=5.80 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.02$ . . . . .	77
B.16	Polyethylen + 2,4-Dimethylpentan. $\bar{M}_n=6.38 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=6.70 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.05$ . . . . .	77
B.17	Polyethylen + 2,4-Dimethylpentan. $\bar{M}_n=8.40 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=8.40 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	78
B.18	Polyethylen + 2,4-Dimethylpentan. $\bar{M}_n=10.09 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=11.60 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.15$ . . . . .	78
B.19	Polyethylen + 2,4-Dimethylpentan. $\bar{M}_n=30.10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=31.30 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.04$ . . . . .	79
B.20	Polyethylen + n-Octan. $\bar{M}_n=74.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=74.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	79
B.21	Polyethylen + n-Octan. $\bar{M}_n=177.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=177.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	80
B.22	Polyethylen + n-Octan. $\bar{M}_n=36.70 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=49.30 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.34$ . . . . .	80
B.23	Polyethylen + n-Octan. $\bar{M}_n=60.40 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=82.60 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.37$ . . . . .	81
B.24	Polyethylen + n-Octan. $\bar{M}_n=97.70 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=135.90 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.39$ . . . . .	81
B.25	Polyethylen + n-Nonan. $\bar{M}_n=36.70 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=49.30 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.34$ . . . . .	82
B.26	Polyethylen + n-Nonan. $\bar{M}_n=60.40 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=82.60 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.37$ . . . . .	82
B.27	Polyethylen + n-Nonan. $\bar{M}_n=97.70 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=135.90 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.39$ . . . . .	83
B.28	Polyethylen + n-Decan. $\bar{M}_n=36.70 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=49.30 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.34$ . . . . .	83
B.29	Polyethylen + n-Decan. $\bar{M}_n=60.40 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=82.60 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.37$ . . . . .	84
B.30	Polyethylen + n-Decan. $\bar{M}_n=97.70 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=135.90 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.39$ . . . . .	84
B.31	Polyethylen + n-Undecan. $\bar{M}_n=36.70 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=49.30 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.34$ . . . . .	85

*Abbildungsverzeichnis*

B.32	Polyethylen + n-Undecan. $\bar{M}_n=60.40 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=82.60 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.37$ . . . . .	85
B.33	Polyethylen + n-Undecan. $\bar{M}_n=97.70 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=135.90 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.39$ . . . . .	86
B.34	Polyethylen + n-Dodecan. $\bar{M}_n=36.70 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=49.30 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.34$ . . . . .	86
B.35	Polyethylen + n-Dodecan. $\bar{M}_n=60.40 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=82.60 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.37$ . . . . .	87
B.36	Polyethylen + n-Dodecan. $\bar{M}_n=97.70 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=135.90 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.39$ . . . . .	87
B.37	Polyethylen + n-Tridecan. $\bar{M}_n=36.70 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=49.30 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.34$ . . . . .	88
B.38	Polyethylen + n-Tridecan. $\bar{M}_n=60.40 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=82.60 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.37$ . . . . .	88
B.39	Polyethylen + n-Tridecan. $\bar{M}_n=97.70 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=135.90 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.39$ . . . . .	89
B.40	Polyethylen + n-Octanol. $\bar{M}_n=41.60 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=41.60 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	90
B.41	Polyethylen + n-Octanol. $\bar{M}_n=111.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=111.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	90
B.42	Polyethylen + n-Octanol. $\bar{M}_n=800.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=800.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	91
B.43	Polyethylen + n-Octanol. $\bar{M}_n=3000.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=3000.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	91
B.44	Polyisobutylen + n-Pentan. $\bar{M}_n=1.17 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=1.17 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	92
B.45	Polyisobutylen + n-Pentan. $\bar{M}_n=14.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=14.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	92
B.46	Polyisobutylen + n-Pentan. $\bar{M}_n=62.20 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=62.20 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	93
B.47	Polyisobutylen + n-Pentan. $\bar{M}_n=2250.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=2250.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	93
B.48	Polyisobutylen + Isopentan. $\bar{M}_n=62.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=62.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	94

*Abbildungsverzeichnis*

B.49	Polyisobutylen + Isopentan. $\bar{M}_n=2250.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=2250.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	94
B.50	Polyisobutylen + n-Hexan. $\bar{M}_n=718.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=718.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	95
B.51	Polyisobutylen + n-Hexan. $\bar{M}_n=319.83 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=371.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.16$ . . . . .	95
B.52	Polyisobutylen + n-Hexan. $\bar{M}_n=610.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=610.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	96
B.53	Polyisobutylen + n-Hexan. $\bar{M}_n=57.66 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=64.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.11$ . . . . .	96
B.54	Polyisobutylen + n-Hexan. $\bar{M}_n=26.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=26.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	97
B.55	Polyisobutylen + n-Hexan. $\bar{M}_n=530.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=530.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	97
B.56	Polyisobutylen + Diisobutylylketon. $\bar{M}_n=22.70 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=22.70 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	98
B.57	Polyisobutylen + Diisobutylylketon. $\bar{M}_n=285.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=285.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	98
B.58	Polyisobutylen + Diisobutylylketon. $\bar{M}_n=6000.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=6000.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	99
B.59	Polybutadien + n-Hexan. $\bar{M}_n=98.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=98.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	100
B.60	Polybutadien + n-Hexan. $\bar{M}_n=132.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=132.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	100
B.61	Polybutadien + n-Hexan. $\bar{M}_n=191.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=191.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	101
B.62	Polybutadien + n-Hexan. $\bar{M}_n=376.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=376.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	101
B.63	Polybutadien + n-Hexan. $\bar{M}_n=380.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=380.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	102
B.64	Polybutadien + 2-Methylhexan. $\bar{M}_n=104.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=104.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	102
B.65	Polybutadien + 2-Methylhexan. $\bar{M}_n=220.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=220.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	103

*Abbildungsverzeichnis*

B.66	Polybutadien + 2-Methylhexan. $\bar{M}_n=355.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=355.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	103
B.67	Polybutadien + 2,2,3-Trimethylbutan. $\bar{M}_n=104.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=104.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	104
B.68	Polybutadien + 2,2,3-Trimethylbutan. $\bar{M}_n=830.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=830.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	104
B.69	Polybutadien + 2,2,4-Trimethylpentan. $\bar{M}_n=44.50 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=44.50 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	105
B.70	Polybutadien + 2,2,4-Trimethylpentan. $\bar{M}_n=65.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=65.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	105
B.71	Polybutadien + 2,2,4-Trimethylpentan. $\bar{M}_n=104.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=104.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	106
B.72	Polybutadien + 2,2,4-Trimethylpentan. $\bar{M}_n=135.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=135.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	106
B.73	Polypropylenoxid + n-Pentan. $\bar{M}_n=2.02 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=2.02 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	107
B.74	Polypropylenoxid + n-Pentan. $\bar{M}_n=5.30 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=5.30 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	107
B.75	Polypropylenoxid + n-Pentan. $\bar{M}_n=16.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=16.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	108
B.76	Polypropylenoxid + n-Pentan. $\bar{M}_n=40.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=40.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	108
B.77	Polypropylenoxid + n-Pentan. $\bar{M}_n=45.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=45.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	109
B.78	Polypropylenoxid + n-Pentan. $\bar{M}_n=220.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=220.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	109
B.79	Polypropylenoxid + n-Pentan. $\bar{M}_n=420.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=420.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	110
B.80	Polypropylenoxid + n-Pentan. $\bar{M}_n=680.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=680.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	110
B.81	Polyethylenglykol + Wasser. $\bar{M}_n=2.29 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=2.29 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	111
B.82	Polyethylenglykol + Wasser. $\bar{M}_n=2.18 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=2.18 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	111

*Abbildungsverzeichnis*

B.83	Polyethylenglykol + Wasser. $\bar{M}_n=5.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=5.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	112
B.84	Polyethylenglykol + Wasser. $\bar{M}_n=2.09 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=3.35 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.60$ . . . . .	112
B.85	Polyethylenglykol + Wasser. $\bar{M}_n=5.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=8.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.60$ . . . . .	113
B.86	Polyethylenglykol + Wasser. $\bar{M}_n=12.50 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=15.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.20$ . . . . .	113
B.87	Polyethylenglykol + Wasser. $\bar{M}_n=3.29 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=3.29 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	114
B.88	Polyethylenglykol + Wasser. $\bar{M}_n=8.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=8.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	114
B.89	Polyethylenglykol + Wasser. $\bar{M}_n=14.40 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=14.40 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	115
B.90	Polyethylenglykol + Wasser. $\bar{M}_n=14.40 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=14.40 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	115
B.91	Polyethylenglykol + Wasser. $\bar{M}_n=8.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=8.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	116
B.92	Polyethylenglykol + Wasser. $\bar{M}_n=2.27 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=2.27 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	116
B.93	Polypropylenoxid + Wasser. $\bar{M}_n=0.40 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=0.40 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	117
B.94	Polystyrol + Cyclohexan. $\bar{M}_n=19.25 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=20.40 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.06$ . . . . .	118
B.95	Polystyrol + Cyclohexan. $\bar{M}_n=94.34 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=100.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.06$ . . . . .	118
B.96	Polystyrol + Cyclohexan. $\bar{M}_n=570.09 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=610.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.07$ . . . . .	119
B.97	Polystyrol + Cyclohexan. $\bar{M}_n=97.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=97.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	119
B.98	Polystyrol + Cyclohexan. $\bar{M}_n=670.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=670.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	120
B.99	Polystyrol + Cyclohexan. $\bar{M}_n=89.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=89.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	120

*Abbildungsverzeichnis*

B.100	Polystyrol + Cyclohexan. $\bar{M}_n=105.10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=154.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.47$ . . . . .	121
B.101	Polystyrol + Cyclohexan. $\bar{M}_n=100.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=324.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=2.24$ . . . . .	121
B.102	Polystyrol + Cyclohexan. $\bar{M}_n=301.40 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=424.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.41$ . . . . .	122
B.103	Polystyrol + Cyclohexan. $\bar{M}_n=545.45 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=600.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=2.24$ . . . . .	122
B.104	Polystyrol + Aceton. $\bar{M}_n=10.30 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=10.30 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	123
B.105	Polystyrol + Aceton. $\bar{M}_n=4.80 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=4.80 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	123
B.106	Polystyrol + Aceton. $\bar{M}_n=19.80 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=19.80 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	124
B.107	Polystyrol + Ethylacetat. $\bar{M}_n=94.34 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=100.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.06$ . . . . .	125
B.108	Polystyrol + Ethylacetat. $\bar{M}_n=219.81 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=233.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.06$ . . . . .	125
B.109	Polystyrol + Ethylacetat. $\bar{M}_n=545.45 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=600.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.10$ . . . . .	126
B.110	Polystyrol + Methylacetat. $\bar{M}_n=740.38 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=770.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.04$ . . . . .	126
B.111	Polystyrol + tert-Butylacetat. $\bar{M}_n=94.34 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=100.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.06$ . . . . .	127
B.112	Polystyrol + tert-Butylacetat. $\bar{M}_n=219.81 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=233.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.06$ . . . . .	127
B.113	Polystyrol + tert-Butylacetat. $\bar{M}_n=545.45 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=600.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.10$ . . . . .	128
B.114	Polystyrol + Diethylether. $\bar{M}_n=19.80 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=19.80 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	129
B.115	Polystyrol + Diethylether. $\bar{M}_n=10.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=10.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	129
B.116	Polystyrol + Diethylether. $\bar{M}_n=4.80 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $\bar{M}_w=4.80 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $U=0.00$ . . . . .	130

*Abbildungsverzeichnis*

B.117 Polystyrol + Diethylether.  
 $\bar{M}_n=51.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\bar{M}_w=51.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $U=0.00$ . . . . . 130

C.1 `mixture.txt` — Beispiel einer Eingabedatei für die Berechnung des  
Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichts für das System Polyethylengly-  
kol + Wasser mit dem `unifac-rfvt`-Programm. . . . . 133

C.2 Beispiel der Eingabedatei aus der Abb. C.1 mit den vorgegebenen kri-  
tischen Punkten. . . . . 135

# A. Tabellen

Auf den folgenden Seiten findet man eine Zusammenstellung der Parametertabellen, die für das UNIFAC-RFVT-Modell notwendig sind.

Die Tab. A.1 liefert ein Überblick über in die Optimierung einbezogene Gruppen. Dieser Tabelle sind auch die Werte der Volumen- und Oberflächenparameter zu entnehmen.

In der Tab. A.2 findet man die Parameter für die Berechnung des Molvolumens nach dem GCVOL-Modell von Elbro et al. (1991), ergänzt um die Korrekturen für Cycloalkane von Tsibanogiannis et al. (1994). Die Volumenparameter für Wasser wurden durch eigene Anpassung an experimentelle Werte (Schmidt, 1989) gewonnen.

Tab. A.3 gibt einen Gesamtüberblick über alle 84 in dieser Arbeit angepaßten Parameter des UNIFAC-RFVT-Modells. In Tab. A.4 sind die Werte dieser Parameter bei 298 K aufgelistet. Zum Vergleich zeigt Tab. A.5 die von Magnussen et al. (1981) an das Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewicht niedermolekularer Systeme angepaßten Parameter.



Hauptgruppe	Gruppe	Molmasse	R	Q	Beispiel	
1	CH <sub>2</sub>	1 CH <sub>3</sub>	15.0000	0.9011	0.8480	Butan: 2 CH <sub>3</sub> , 2 CH <sub>2</sub>
		2 CH <sub>2</sub>	14.0000	0.6744	0.5400	Butan: 2 CH <sub>3</sub> , 2 CH <sub>2</sub>
		3 CH	13.0000	0.4469	0.2280	2-Methylpropan: 3CH <sub>3</sub> , 1CH
		4 C	12.0000	0.2195	0.0000	2,2-Dimethylpropan: 4CH <sub>3</sub> , 1C
2	C=C	6 CH=CH	26.0000	1.1167	0.8670	2-Hexen: 2CH <sub>3</sub> , 2CH <sub>2</sub> , 1CH=CH
3	ACH	9 ACH	13.0000	0.5313	0.4000	Benzol: 6 ACH
4	ACCH <sub>2</sub>	13 ACCH	25.0000	0.8121	0.3480	Toluol: 5 ACH, 1 ACCH <sub>2</sub>
5	OH	14 OH	17.0000	1.0000	1.2000	2-Butanol: 2CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>2</sub> , 1CH, 1OH
8	H <sub>2</sub> O	17 H <sub>2</sub> O	18.0000	0.9200	1.4000	Wasser: H <sub>2</sub> O
10	CH <sub>2</sub> CO	19 CH <sub>3</sub> CO	43.0000	1.6724	1.4880	2-Butanon: 1CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>2</sub> , 1CH <sub>3</sub> CO
		20 CH <sub>2</sub> CO	42.0000	1.4457	1.1800	3-Pentanon: 2CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>2</sub> , 1CH <sub>2</sub> CO
14	COOC	25 CH <sub>3</sub> COO	59.0000	1.9031	1.7280	Butyl-Acetat: 1CH <sub>3</sub> , 3CH <sub>2</sub> , 1CH <sub>3</sub> COO
15	CH <sub>2</sub> O	27 CH <sub>3</sub> O	31.0000	1.1450	1.0880	Dimethylether: 1CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>3</sub> O
		28 CH <sub>2</sub> O	30.0000	0.9183	0.7800	Diethylether: 2CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>2</sub> , 1CH <sub>2</sub> O

Tab. A.1: Überblick über die hier verwendeten Haupt- und Untergruppen des UNIFAC-Modells sowie über die Volumen- und Oberflächenparameter.

A. Tabellen

Gruppe	Nr.	$\frac{A^*}{\text{cm}^3\text{mol}^{-1}}$	$\frac{B^* \cdot 10^3}{\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}}$	$\frac{C^* \cdot 10^5}{\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}^{-2}}$
<i>Quelle: Elbro et al. (1991)</i>				
CH <sub>3</sub>	1	18.960	45.580	0
CH <sub>2</sub>	2	12.520	12.940	0
CH	3	6.297	-21.920	0
C	4	1.296	-59.660	0
ACH	5	10.090	17.370	0
ACCH <sub>3</sub>	6	23.580	24.430	0
ACCH <sub>2</sub>	7	18.160	-8.589	0
ACCH	8	8.925	-31.860	0
ACC	9	7.369	-83.600	0
CH <sub>2</sub> =	10	20.630	31.43	0
CH =	11	6.761	23.97	0
C =	12	-0.397	-14.10	0
CH <sub>2</sub> OH	13	39.460	-110.60	23.31
CHOH	14	40.920	-193.20	32.21
ACOH	15	41.200	-164.20	22.78
CH <sub>3</sub> CO	16	42.180	-67.17	22.58
CH <sub>2</sub> CO	17	48.560	-170.40	32.15
CHCO	18	25.170	-185.60	28.59
CHO	19	12.090	45.25	0
CH <sub>3</sub> COO	20	42.820	-20.50	16.42
CH <sub>2</sub> COO	21	49.730	-154.10	33.19
CHCOO	22	43.280	-168.70	33.25
COO	23	14.230	11.93	0
ACCOO	24	43.060	-147.20	0
CH <sub>3</sub> O	25	16.660	74.31	0
CH <sub>2</sub> O	26	14.410	28.54	0
CHO	27	35.070	-199.70	40.93
CO	28	30.120	-247.30	40.69
CH <sub>2</sub> Cl	29	25.290	49.11	0
CHCl	30	17.400	27.24	0
CCl	31	37.620	-179.10	32.47
CHCl <sub>2</sub>	32	36.450	54.31	0
CCl <sub>3</sub>	33	48.74	65.53	0
ACCl	34	23.51	9.30	0
Si	35	86.71	-555.5	97.90
SiO	36	17.41	-22.18	0
<i>Quelle: Tsibanogiannis et al. (1994)</i>				
COH	37	37.870	-287.089	48.97
C $\equiv$ CH	38	27.833	-28.813	18.49
COOH	39	40.011	-94.367	18.33
Korrektur für = C =	40	14.161	-58.082	16.86
Korrektur für Cyclopentan	41	19.895	-103.645	30.38
Korrektur für Cyclohexan	42	21.904	-105.403	25.07
Anpassung der experimentellen Daten von Schmidt (1989)				
H <sub>2</sub> O		22.842	-36.454	6.87

Tab. A.2: Parameter des GCVOL-Modells

$m$	$n$ Gruppe	1 CH <sub>2</sub>	2 C=C	3 ACH	4 ACCH <sub>2</sub>	5 OH	8 H <sub>2</sub> O	10 CH <sub>2</sub> CO	14 COOC	15 CH <sub>2</sub> O
1	CH <sub>2</sub>		2191.76	3028.26	1415.50	1023.30	1317.89	1256.17	601.29	1.42
		.	-3191.26	-2197.80	-4197.54	659.31	1892.37	-4640.32	2430.46	1.18
			-3627.98	-3639.62	-1471.45	-475.63	-976.93	429.80	-4159.93	1.82
2	C=C	971.11								
		2480.73	.	.	.	.	.	.	.	.
		5954.18								
3	ACH	306.29			-1313.54			0.00	3327.14	
		-717.75	.	.	-2063.10	.	.	0.00	801.32	.
		8650.38			364.56			0.00	-665.66	
4	ACCH <sub>2</sub>	2596.18		-1392.33				0.00	3978.74	
		-711.44	.	4654.08	.	.	.	0.00	-135.97	.
		2658.36		355.44				0.00	3910.99	
5	OH	7437.74								
		1962.87	.	.	.	.	.	.	.	.
		906.07								
8	H <sub>2</sub> O	694.00								-676.92
		-4502.68	.	.	.	.	.	.	.	-2300.28
		914.06								-3492.92
10	CH <sub>2</sub> CO	3489.32		0.00	0.00					
		3406.96	.	0.00	0.00	.	.	.	.	.
		2278.35		0.00	0.00					
14	COOC	-1412.51		189.58	-2152.95					
		-2152.48	.	-824.91	1772.60	.	.	.	.	.
		-3132.86		-590.74	15.53					
15	CH <sub>2</sub> O	1.41					1654.09			
		1.18	.	.	.	.	-302.39	.	.	.
		1.80					2741.84			

Tab. A.3: Neue Parametermatrix für das UNIFAC-RFVT-Modell, jeweils von oben nach unten  $A/K$ ,  $B \times 10^3$ ,  $C \times 10^5 K$ .

$m$	$n$	1	2	3	4	5	8	10	14	15
Gruppe		CH <sub>2</sub>	C=C	ACH	ACCH <sub>2</sub>	OH	H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> CO	COOC	CH <sub>2</sub> O
1	CH <sub>2</sub>	·	1229.95	2362.47	160.25	1218.36	1878.91	-125.36	1313.17	1.78
2	C=C	1728.11	·	·	·	·	·	·	·	·
3	ACH	118.18	·	·	-1927.26	·	·	0.00	3563.95	·
4	ACCH <sub>2</sub>	2392.09	·	-4.35	·	·	·	0.00	3949.88	·
5	OH	8025.38	·	·	·	·	·	·	·	·
8	H <sub>2</sub> O	-645.07	·	·	·	·	·	·	·	-1372.81
10	CH <sub>2</sub> CO	4511.38	·	0.00	0.00	·	·	·	·	·
14	COOC	-2063.28	·	-58.00	-1624.67	·	·	·	·	·
15	CH <sub>2</sub> O	1.77	·	·	·	·	1572.15	·	·	·

Tab. A.4: Neue Parametermatrix für das UNIFAC-RFVT-Modell,  $a_{mn}/K$  berechnet bei 298 K.

$m$	$n$	1	2	3	4	5	8	10	14	15
Gruppe	CH <sub>2</sub>	C=C	ACH	ACCH <sub>2</sub>	OH	H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> CO	COOC	CH <sub>2</sub> O	
1	CH <sub>2</sub>	·	74.54	-114.80	-115.70	644.60	1300.00	472.60	972.40	662.10
2	C=C	292.30	·	·	·	·	·	·	·	·
3	ACH	156.50	·	·	167.00	·	·	593.70	5.99	32.14
4	ACCH <sub>2</sub>	104.40	·	-146.80	·	·	·	916.70	5688.00	213.10
5	OH	328.20	·	·	·	·	28.73	·	·	262.50
8	H <sub>2</sub> O	342.40	·	·	·	-122.40	·	·	·	64.42
10	CH <sub>2</sub> CO	66.56	·	-78.31	-73.87	·	·	·	258.70	·
14	COOC	-320.10	·	85.84	-170.00	·	·	58.84	·	·
15	CH <sub>2</sub> O	1571.00	·	52.13	65.69	137.10	212.80	·	·	·

Tab. A.5: Parametermatrix für die hier behandelten Gruppen nach Magnussen et al. (1981) (angepaßt an das LLE niedermolekularer Systeme)

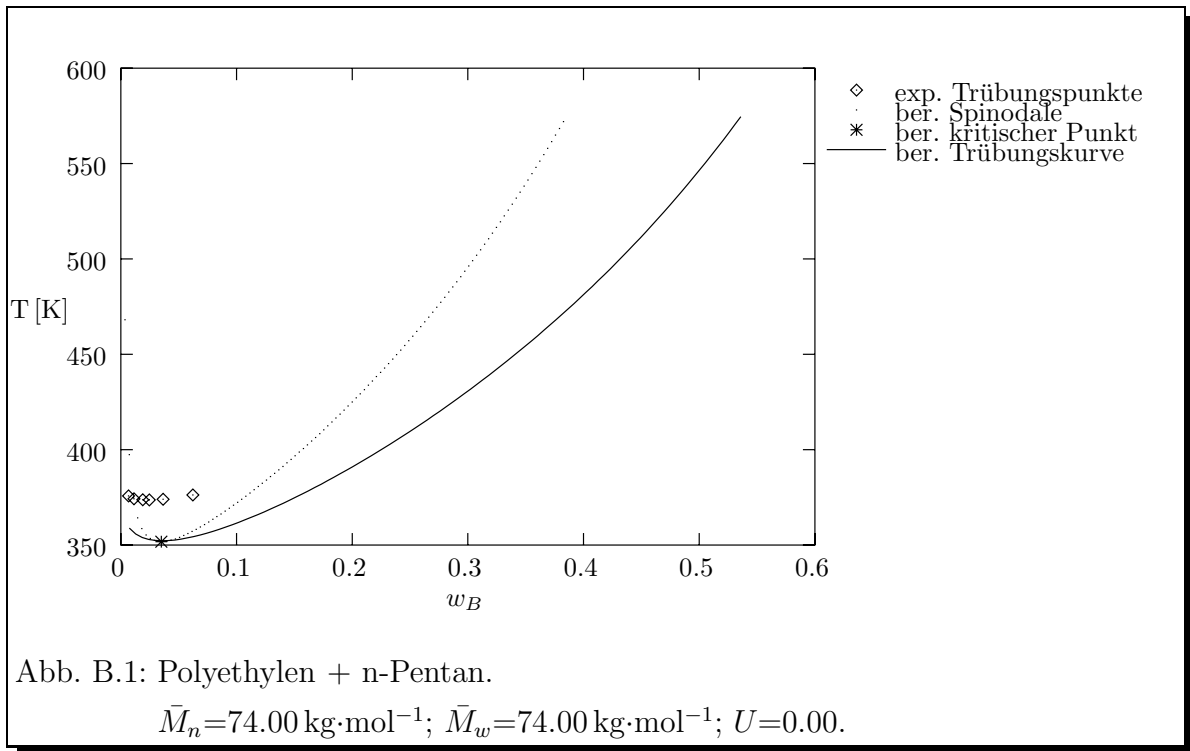
## B. Phasendiagramme

In den folgenden Abbildungen werden die berechneten Spinodalen und Trübungskurven in Abhängigkeit vom Massenbruch  $w_B$ , die kritische Punkte und zum Vergleich die experimentellen Trübungspunkte dargestellt. Es wurde angestrebt, in den Diagrammen einen weit über die experimentellen Daten hinausgehenden Temperatur- und Konzentrationsbereich zu erfassen. Dabei kommt man allerdings unvermeidlich in Bereiche, in denen das Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewicht nur noch einen fiktiven Charakter besitzt, bzw. in denen die thermische Stabilität des Polymers nicht mehr gewährleistet ist. Die Berechnung der Trübungskurve stößt gelegentlich bei höheren Konzentrationen, auf Schwierigkeiten, da sich dann die Konzentration der zugehörigen Schattenphase teils so wenig von Null unterscheidet, daß es zu numerischen Schwierigkeiten kommt. Bei der Berechnung der Spinodale treten solche Probleme nicht auf.

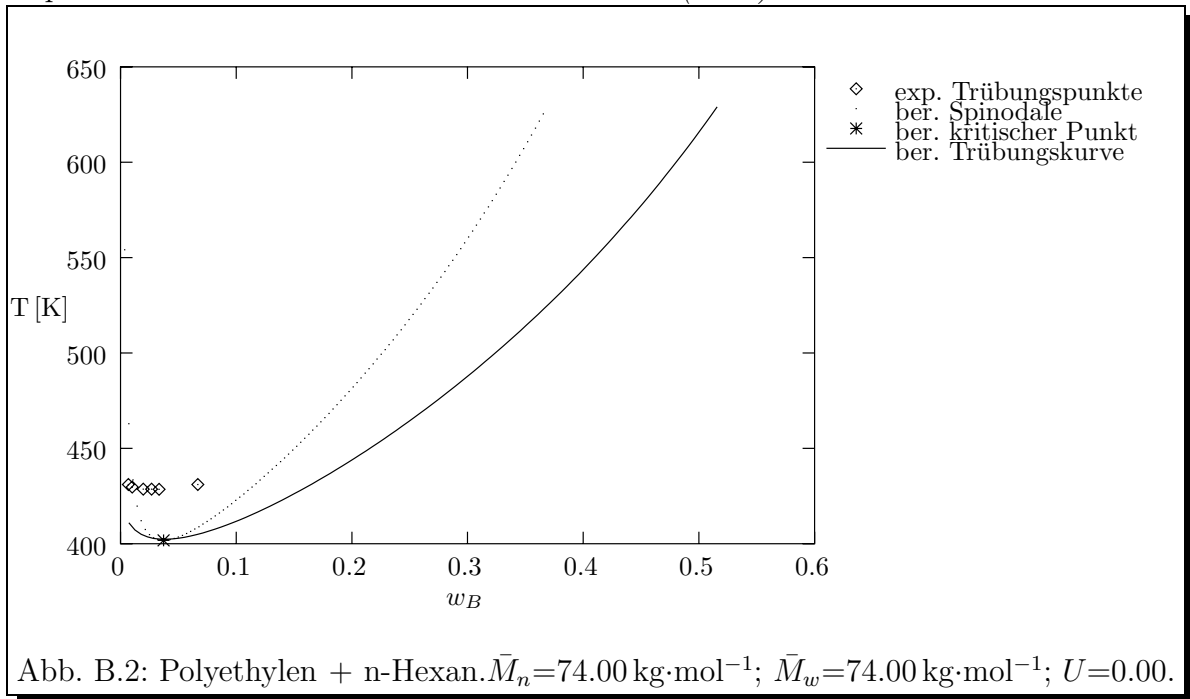
Die Umrechnung des Segmentmolenbruches in den Massenbruch erfolgte mit der Formel:

$$w_B = \frac{\psi r_A M_{BM}}{\psi (r_A M_{BM} - r_{BM} M_A) + M_A r_{BM}} \quad (\text{B.1})$$

## B.1 Lösungen von Polyethylen in Alkanen

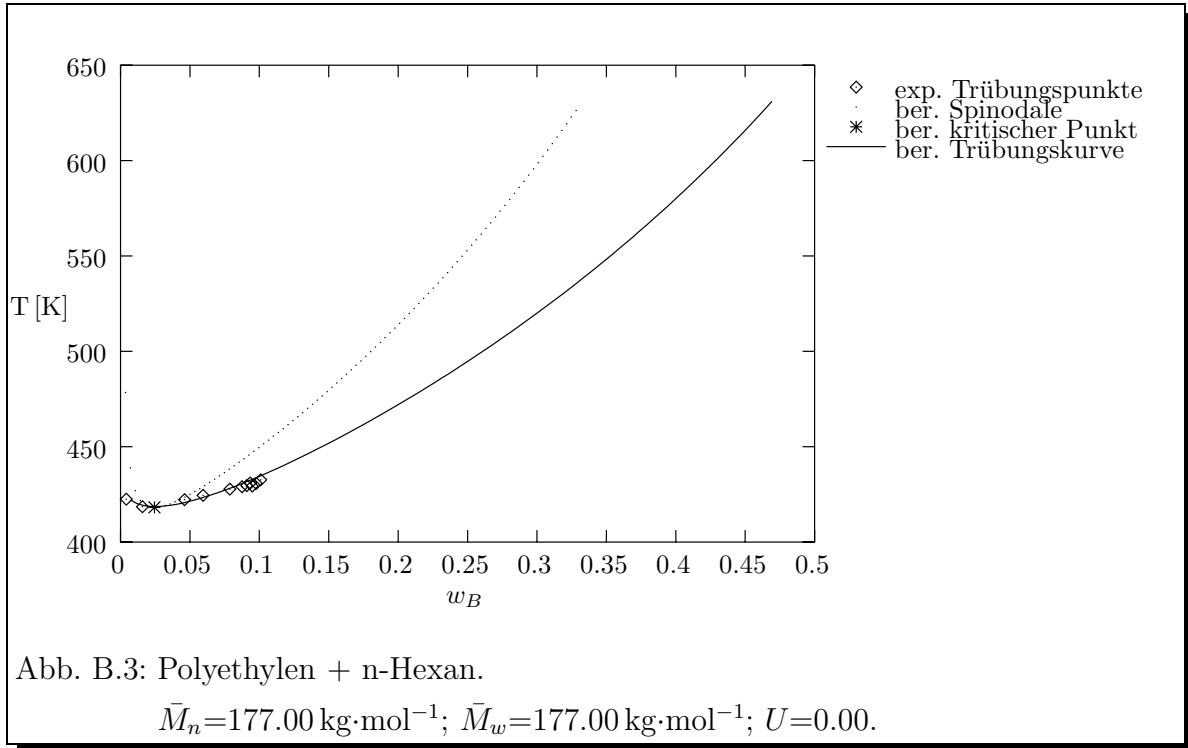


Experimentelle Daten von : *Liddell und Swinton (1970)*

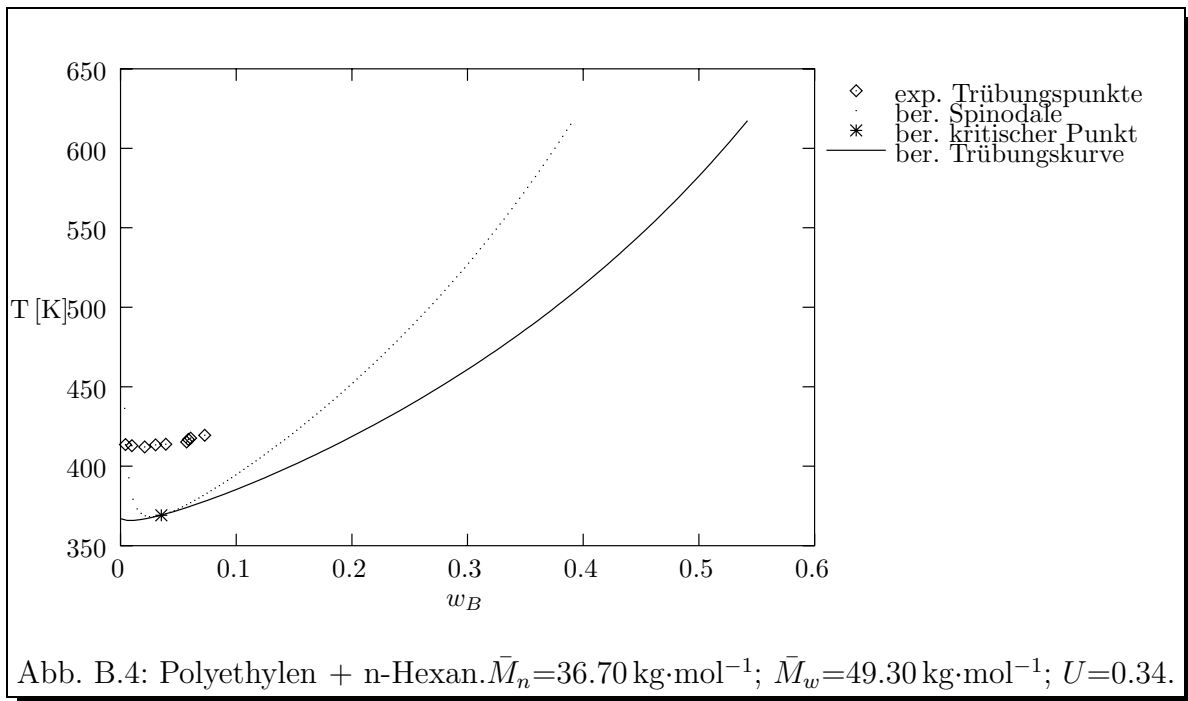


Experimentelle Daten von : *Liddell und Swinton (1970)*

B. Phasendiagramme



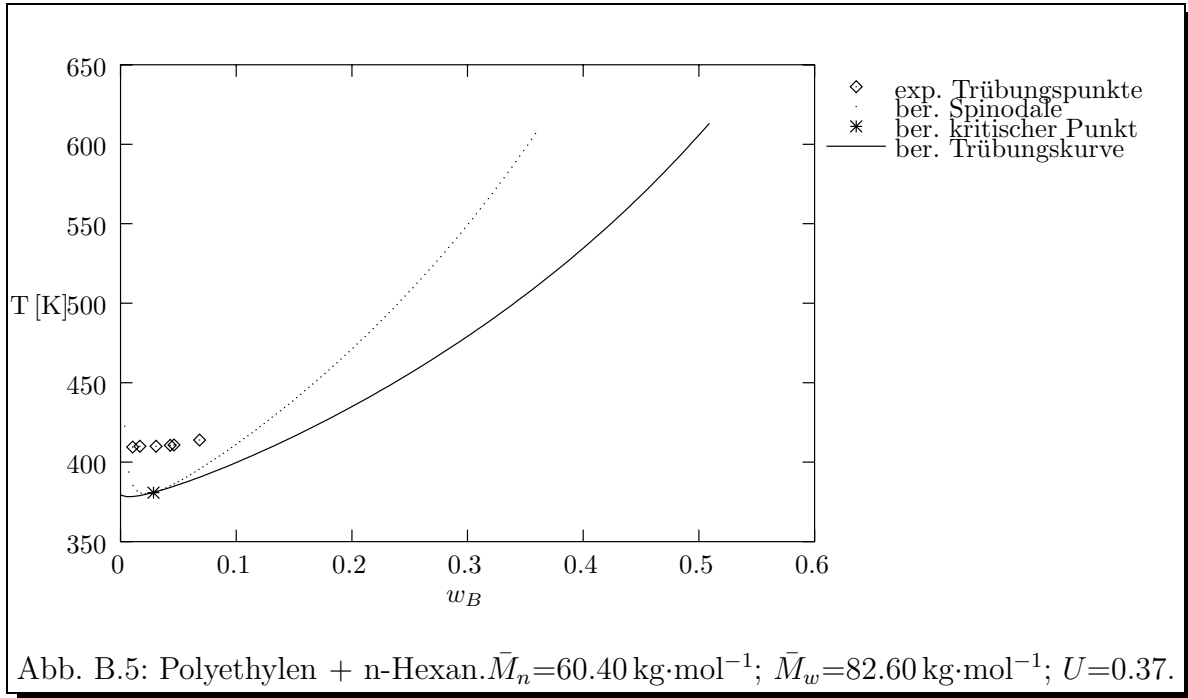
Experimentelle Daten von : *Koningsveld et al. (1987)*



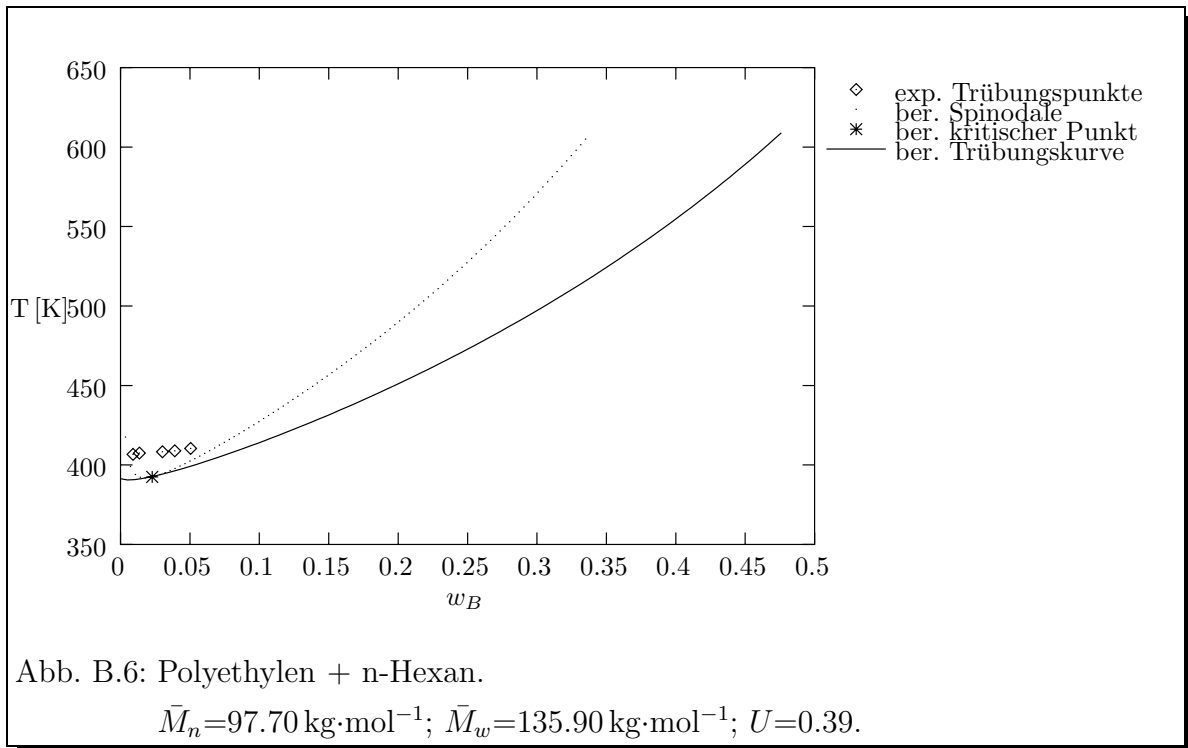
Experimentelle Daten von : *Kodama und Swinton (1978)*



B. Phasendiagramme

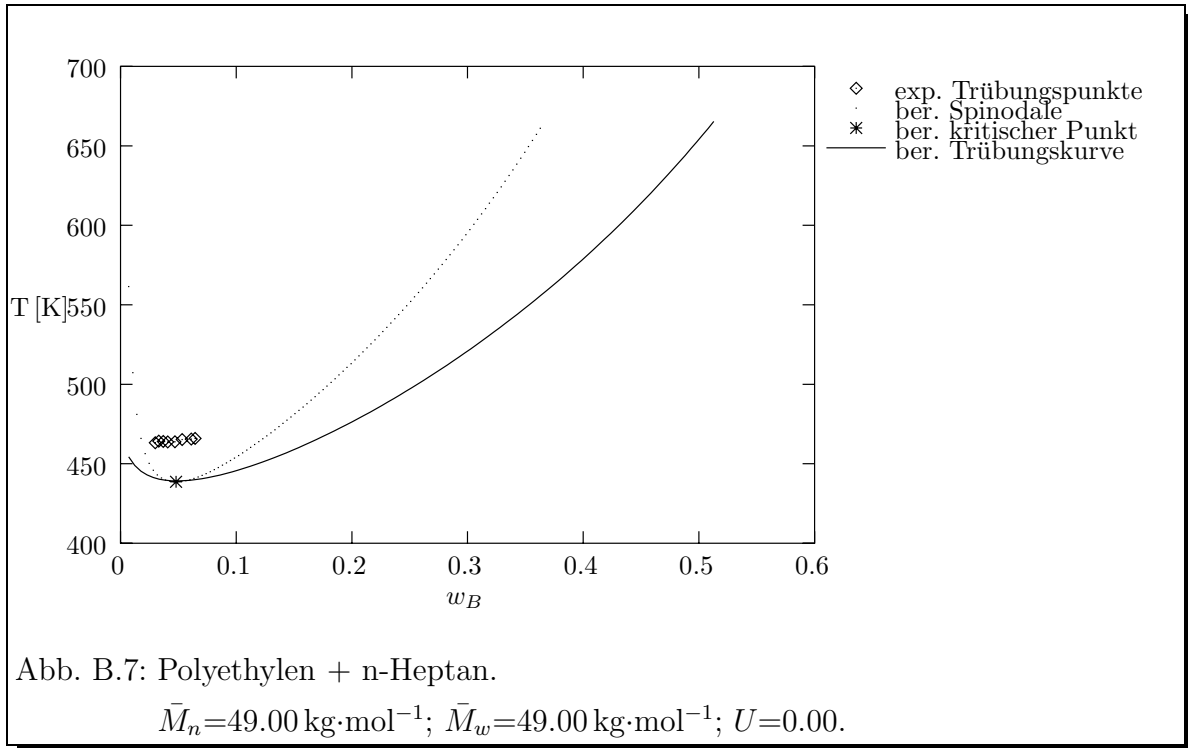


Experimentelle Daten von : *Kodama und Swinton (1978)*

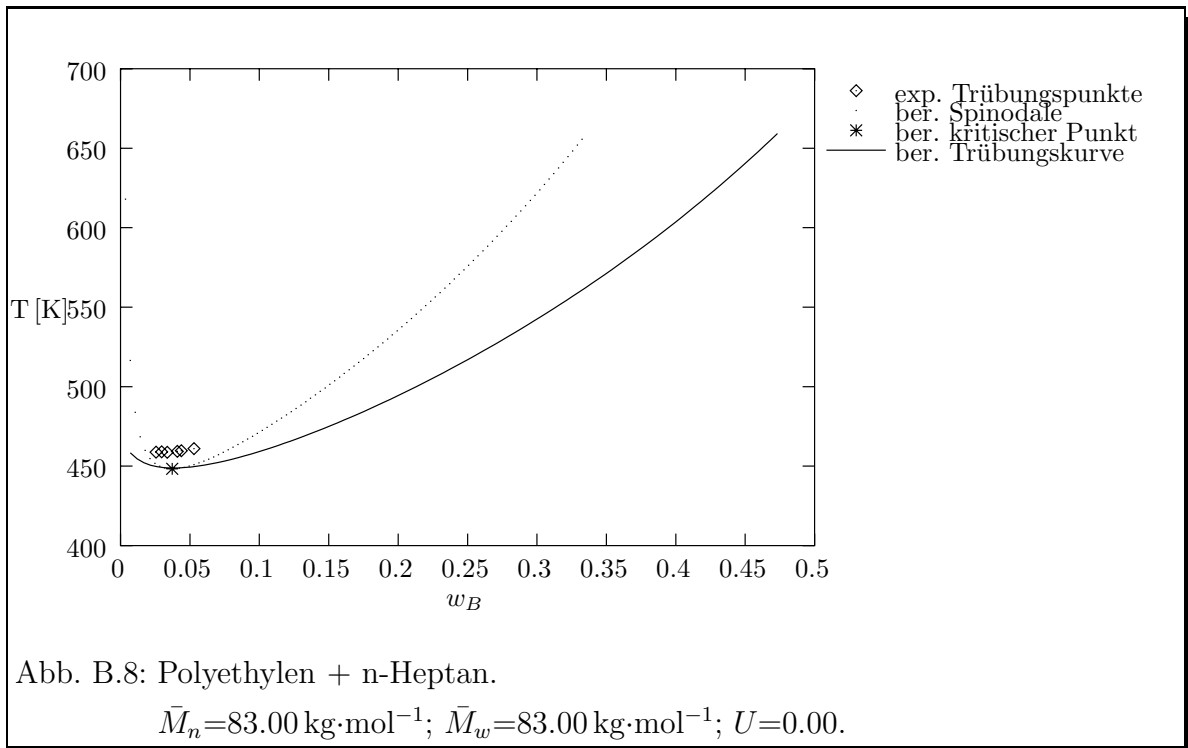


Experimentelle Daten von : *Kodama und Swinton (1978)*

B. Phasendiagramme

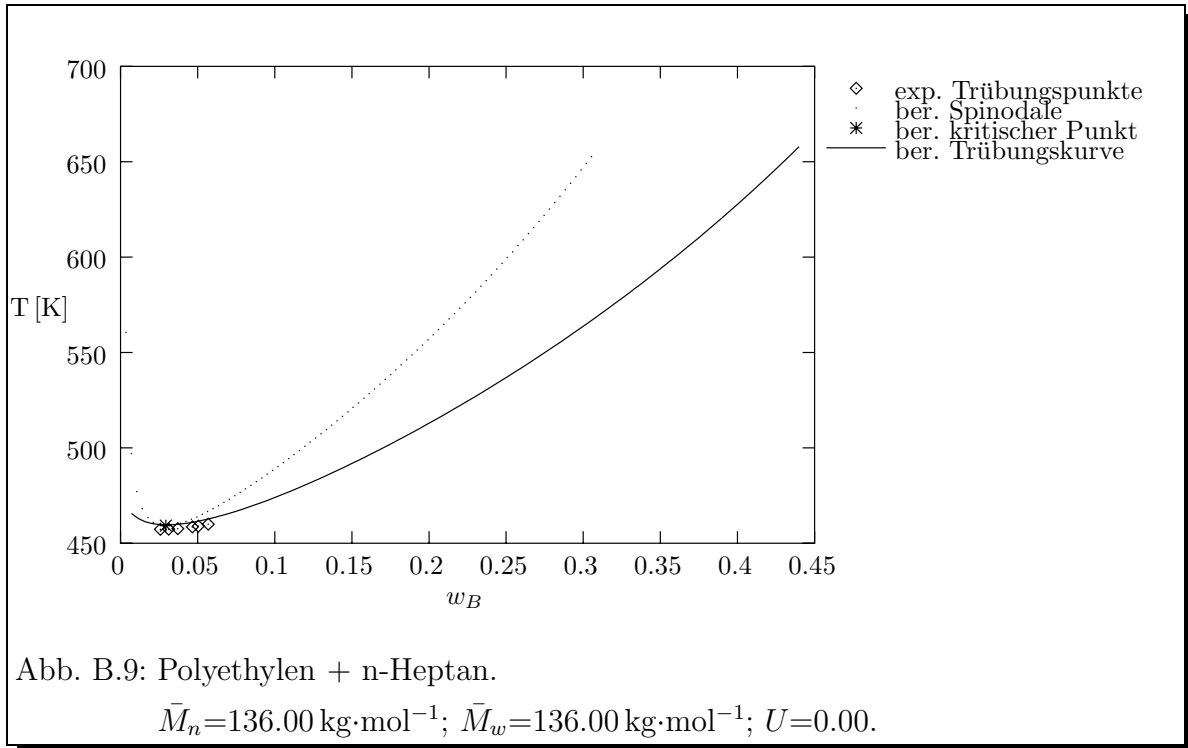


Experimentelle Daten von : *Koningsveld et al. (1987)*

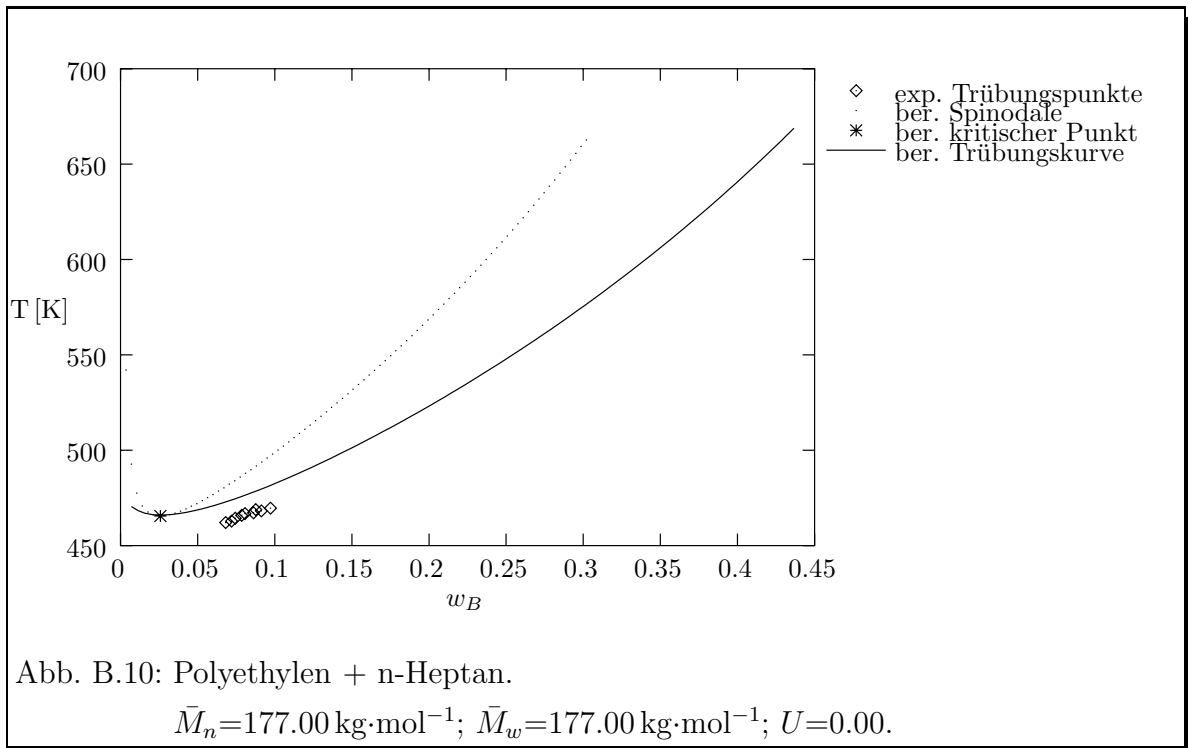


Experimentelle Daten von : *Koningsveld et al. (1987)*

B. Phasendiagramme

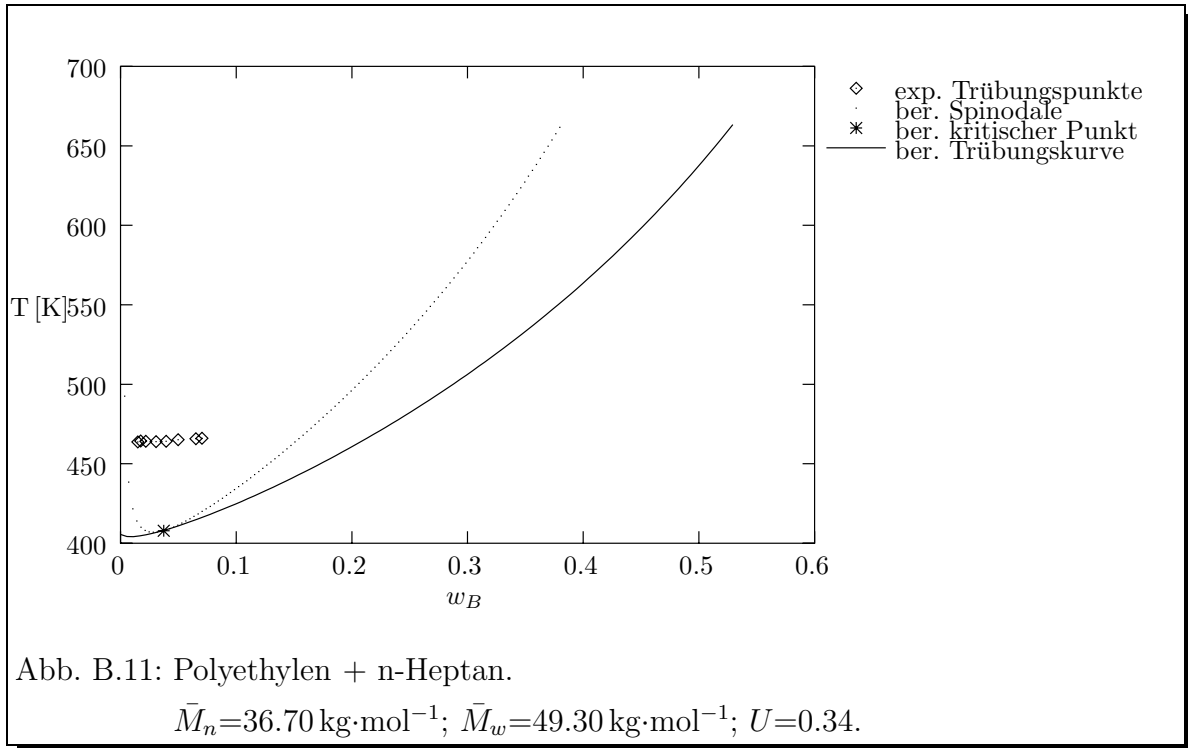


Experimentelle Daten von : *Koningsveld et al. (1987)*

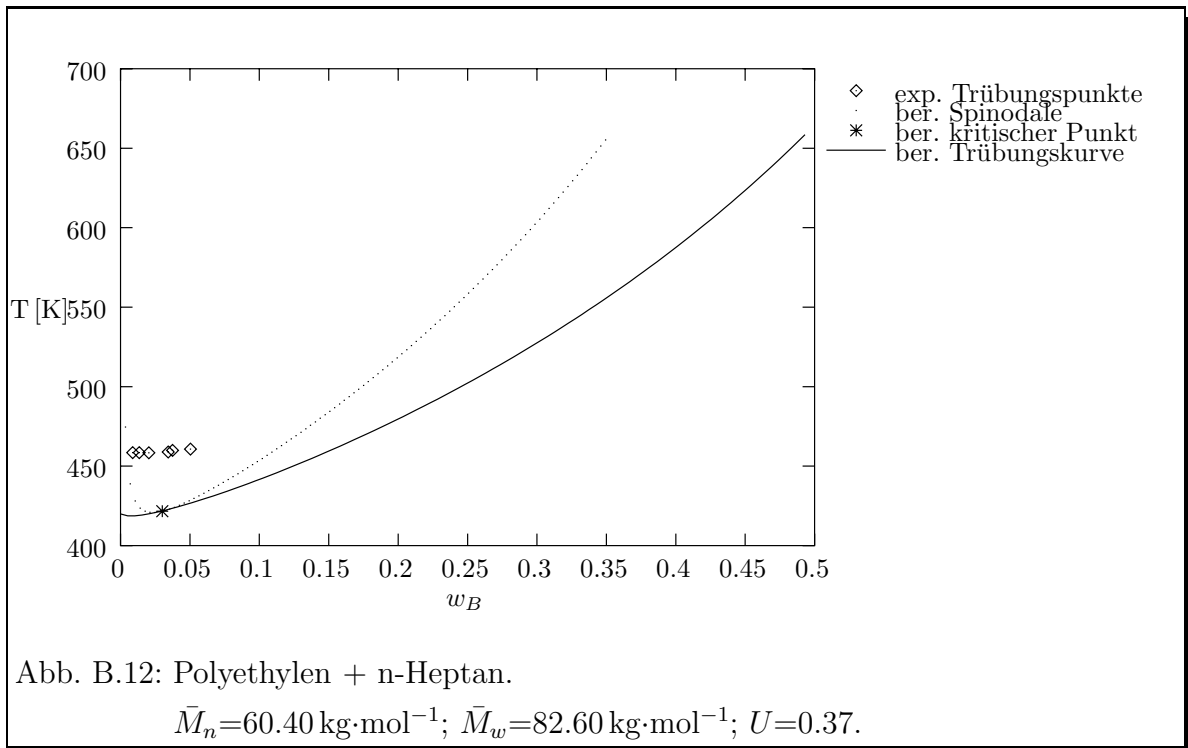


Experimentelle Daten von : *Koningsveld et al. (1987)*

B. Phasendiagramme

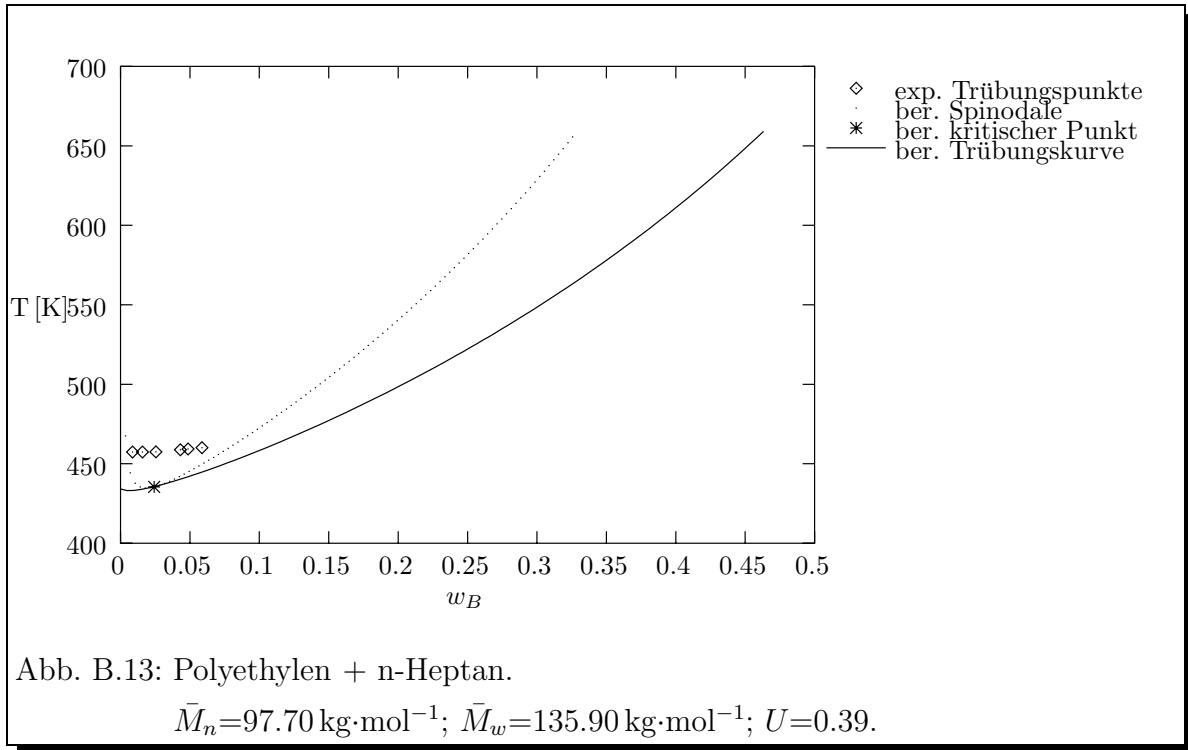


Experimentelle Daten von : *Kodama und Swinton (1978)*

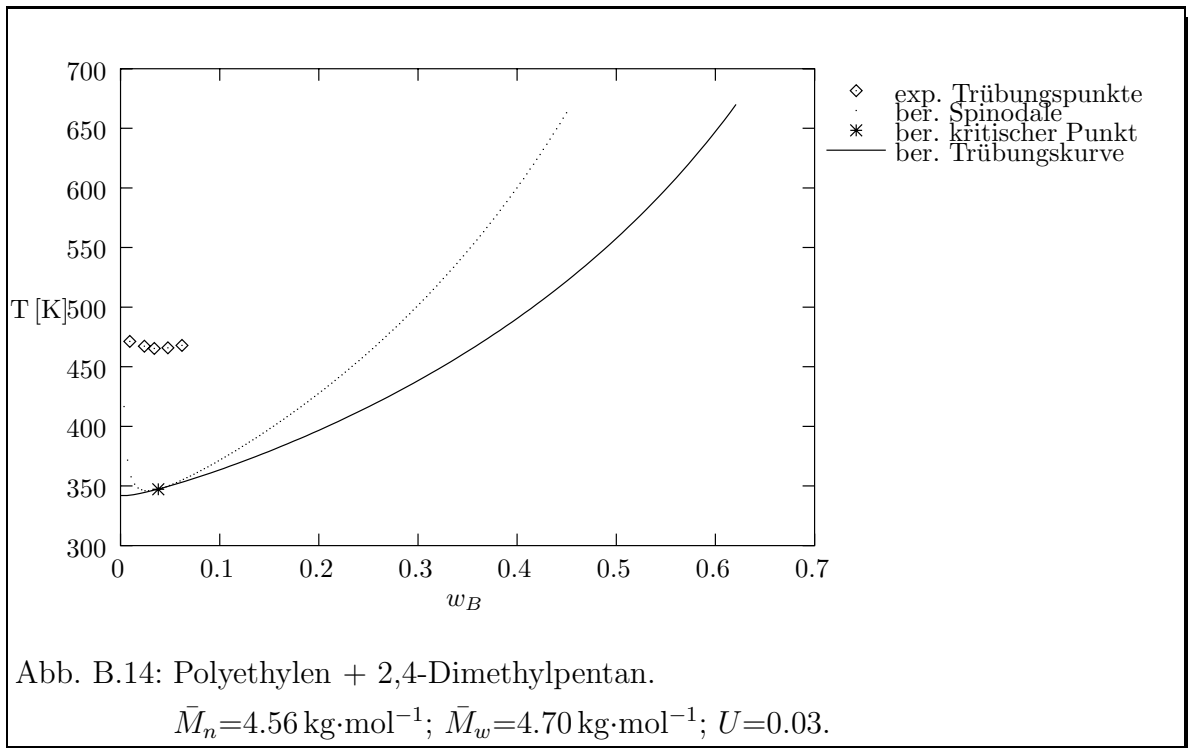


Experimentelle Daten von : *Kodama und Swinton (1978)*

B. Phasendiagramme

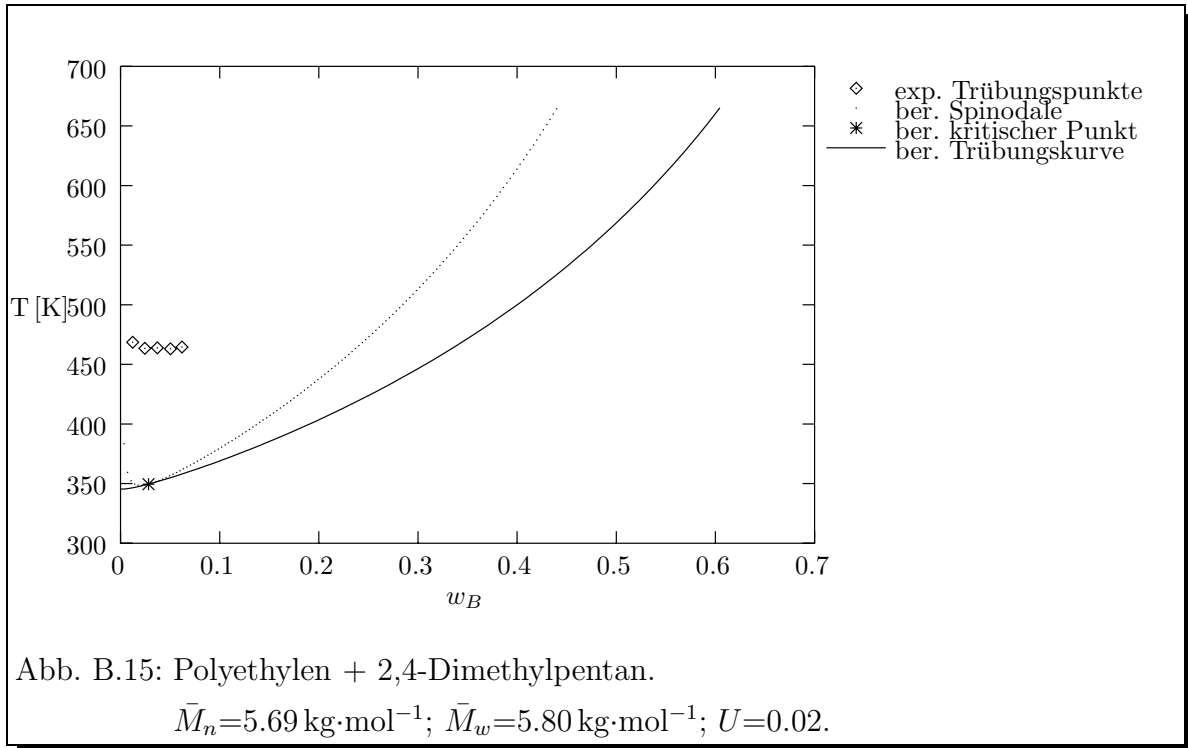


Experimentelle Daten von : *Kodama und Swinton (1978)*

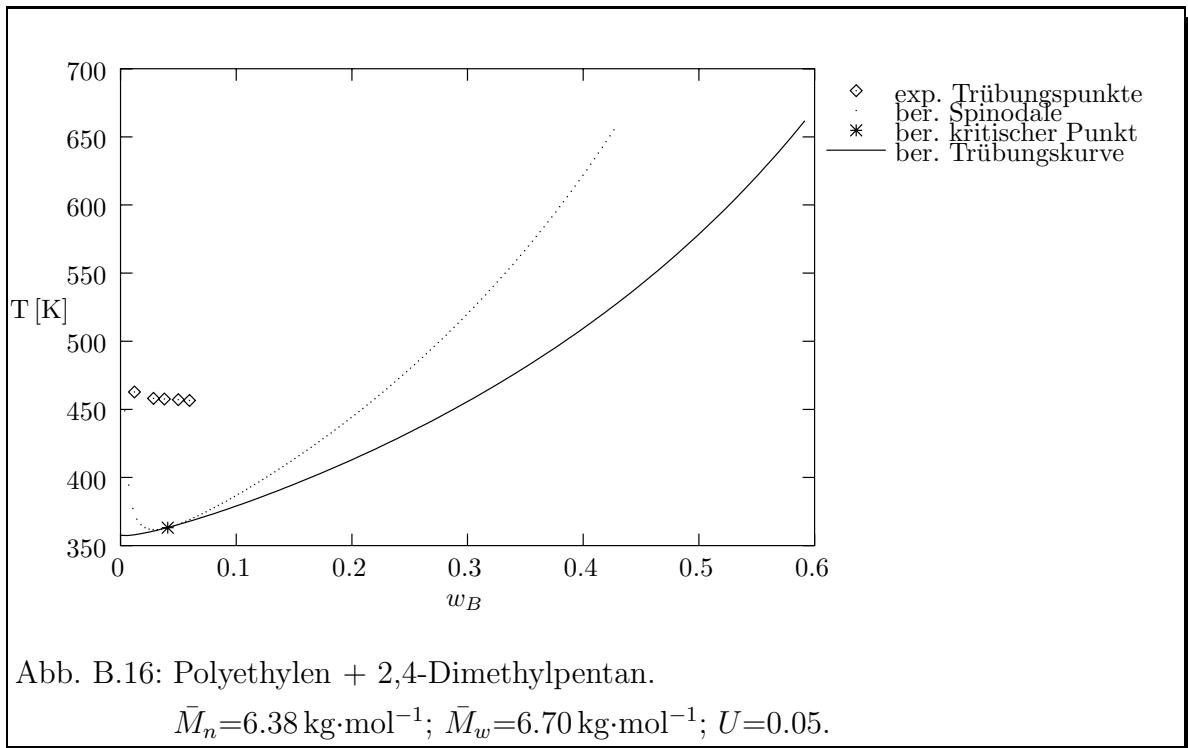


Experimentelle Daten von : *Barbalata et al. (1988)*

B. Phasendiagramme

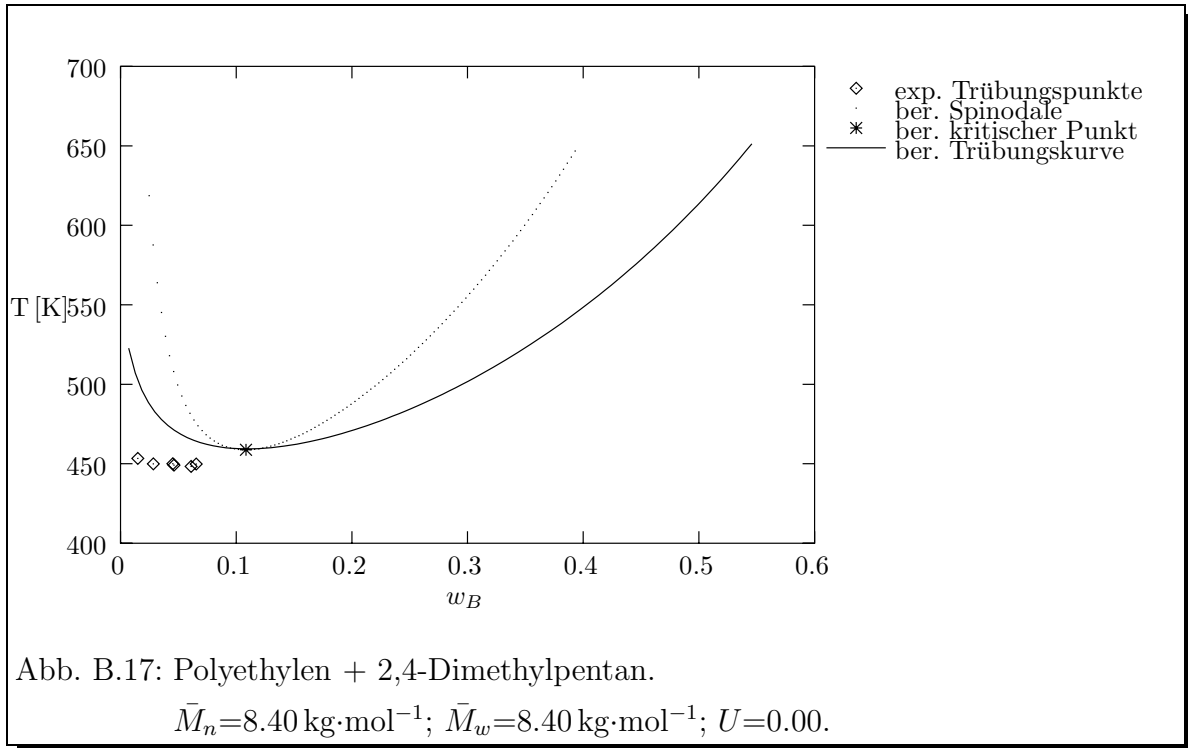


Experimentelle Daten von : *Barbalata et al. (1988)*

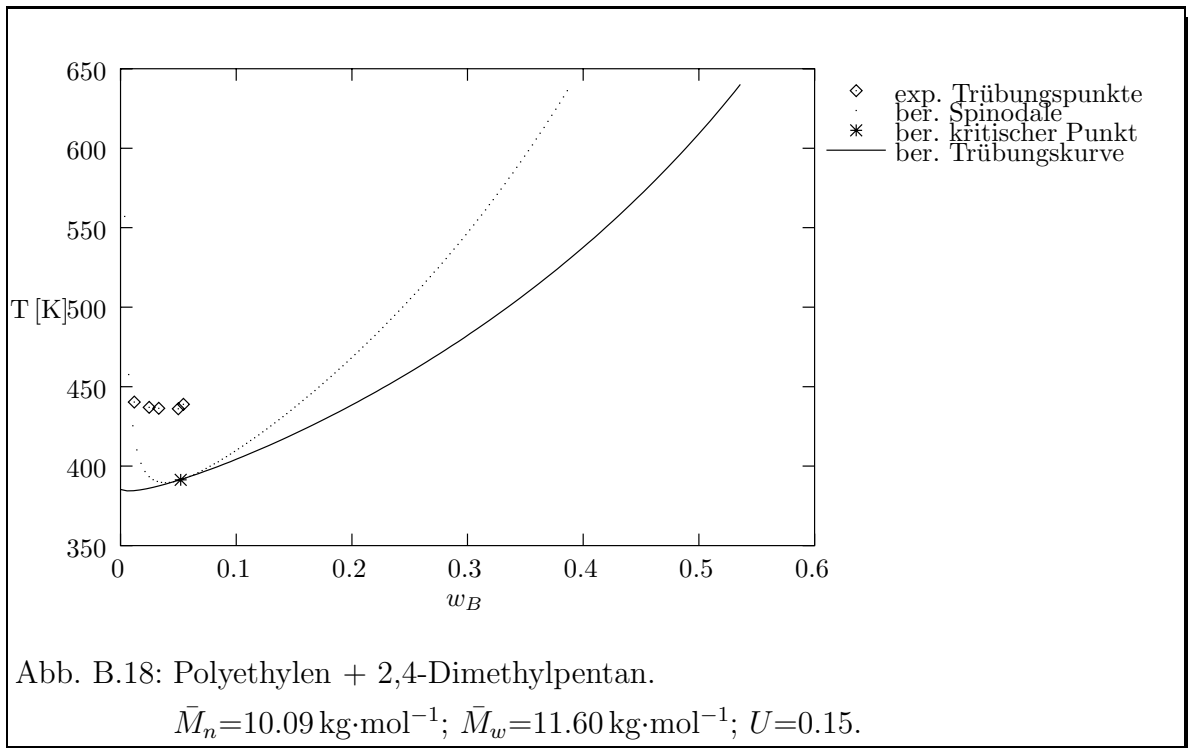


Experimentelle Daten von : *Barbalata et al. (1988)*

B. Phasendiagramme

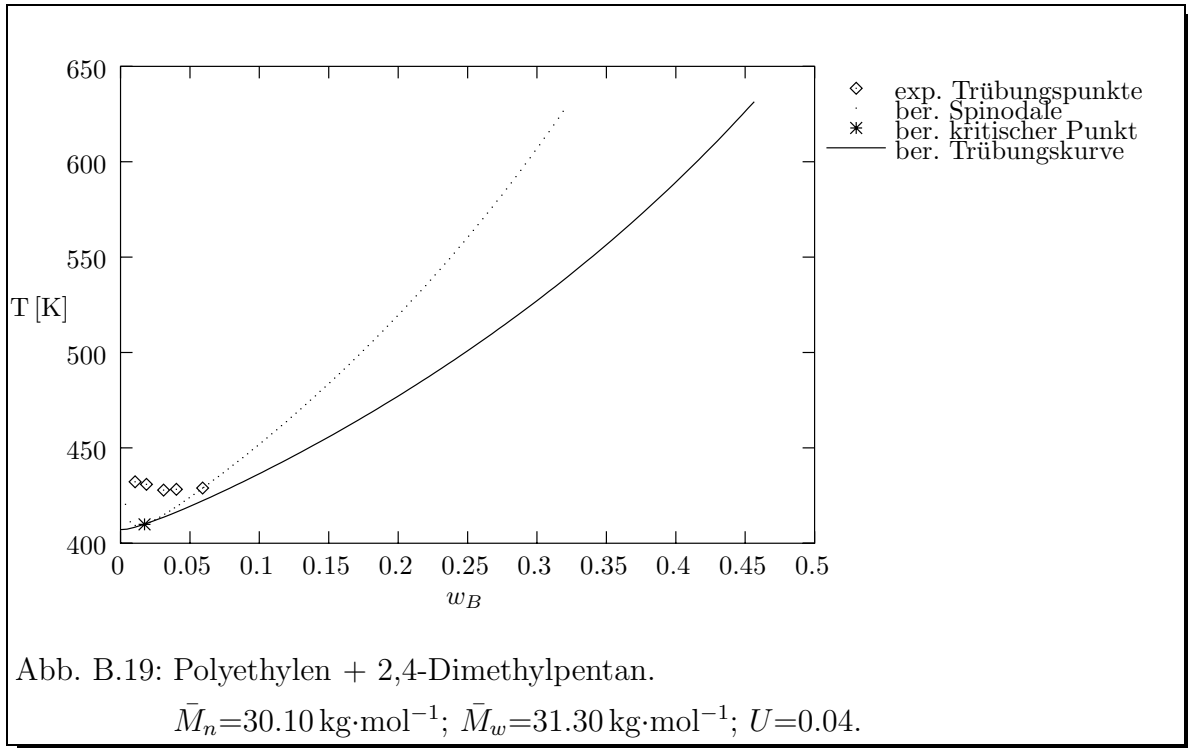


Experimentelle Daten von : *Barbalata et al. (1988)*

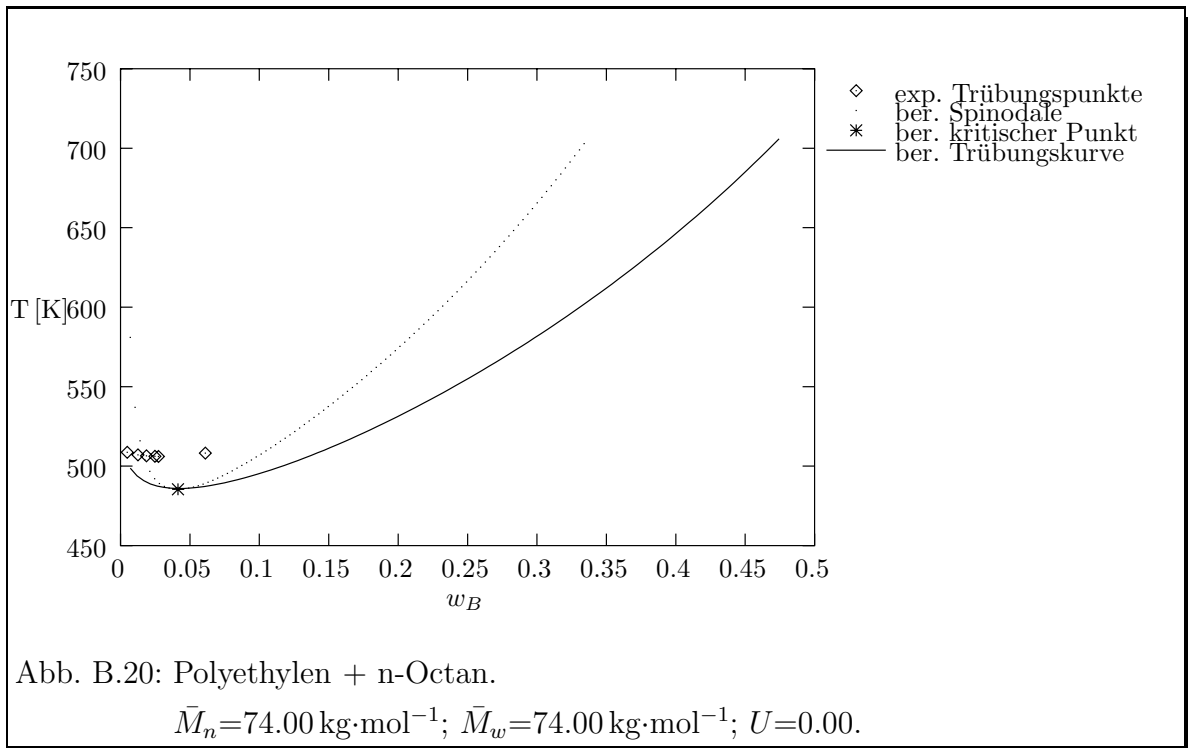


Experimentelle Daten von : *Barbalata et al. (1988)*

B. Phasendiagramme



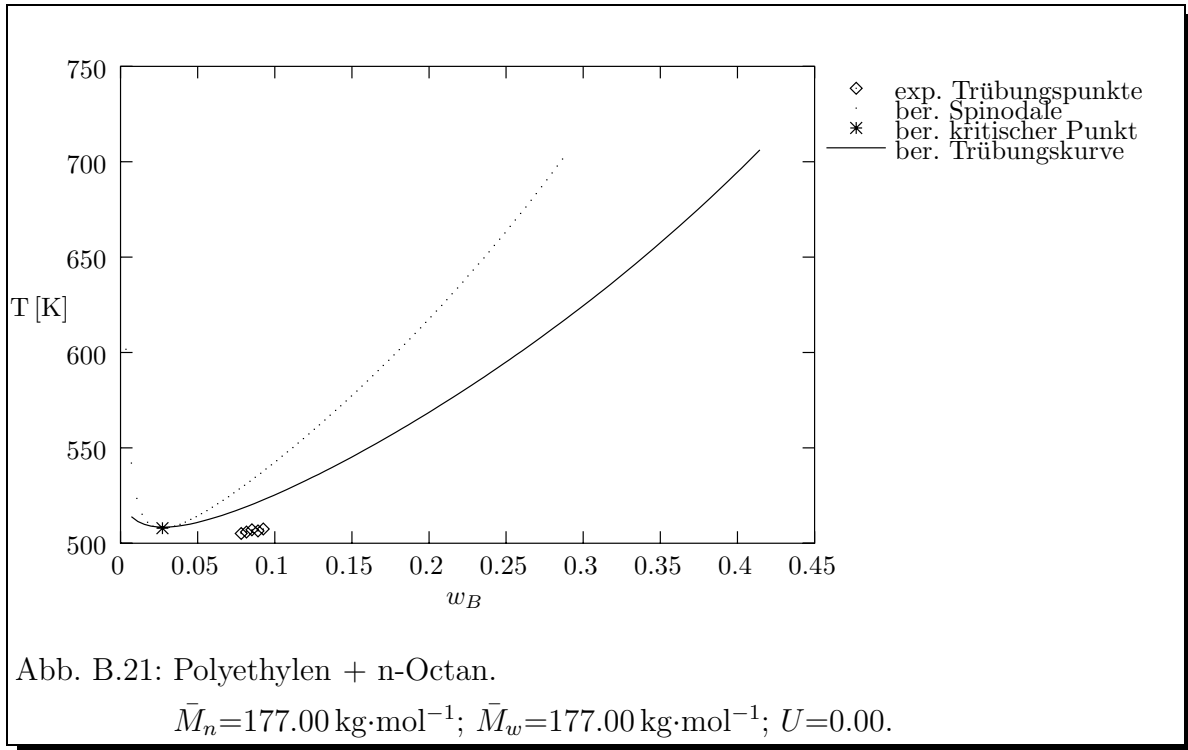
Experimentelle Daten von : *Barbalata et al. (1988)*



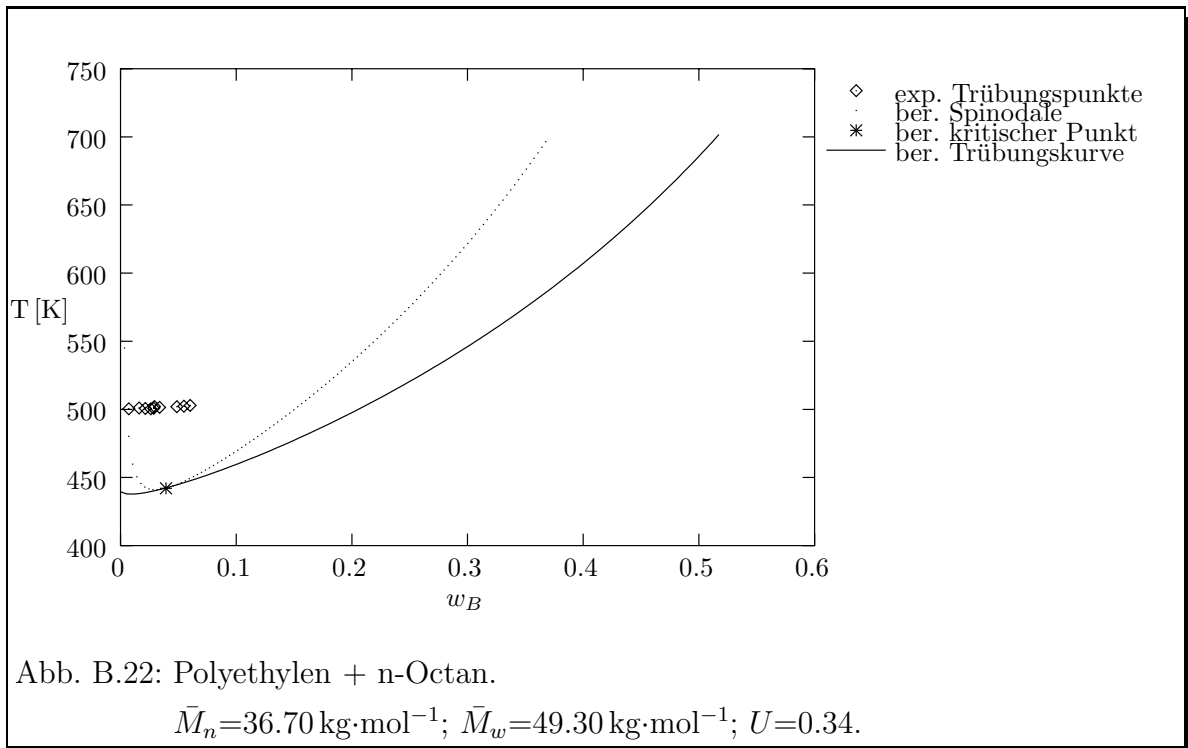
Experimentelle Daten von : *Liddell und Swinton (1970)*



B. Phasendiagramme

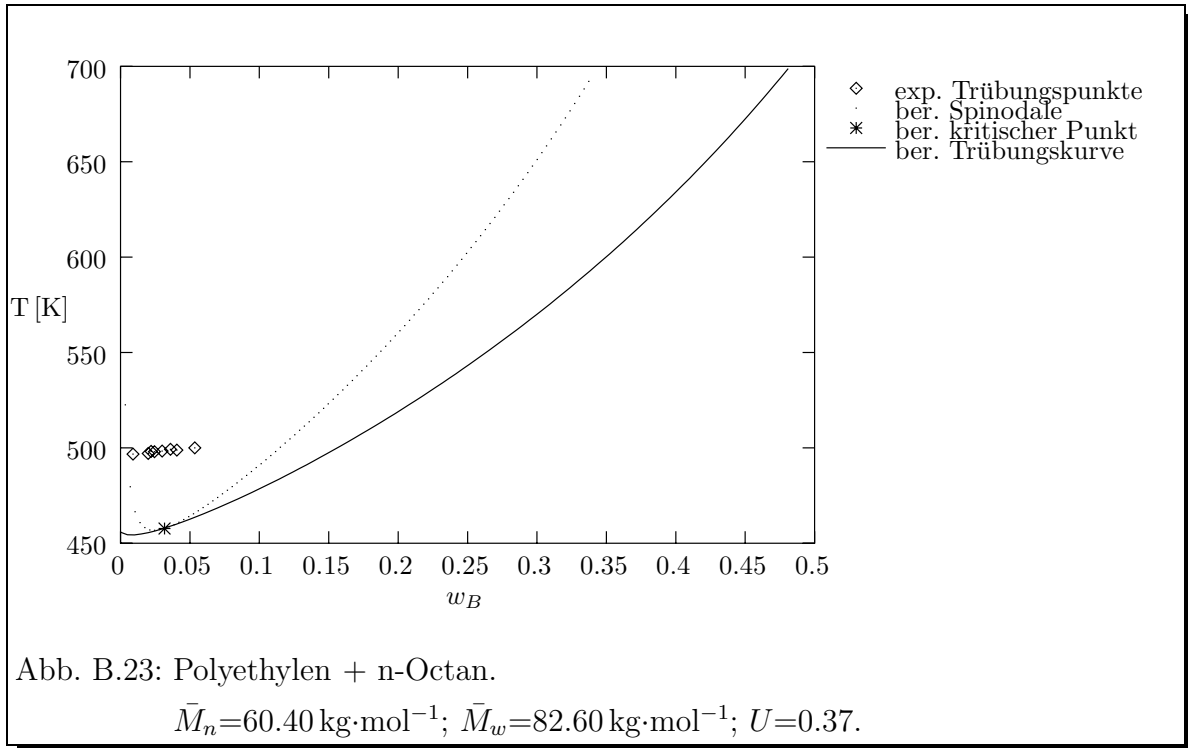


Experimentelle Daten von : *Koningsveld et al. (1987)*

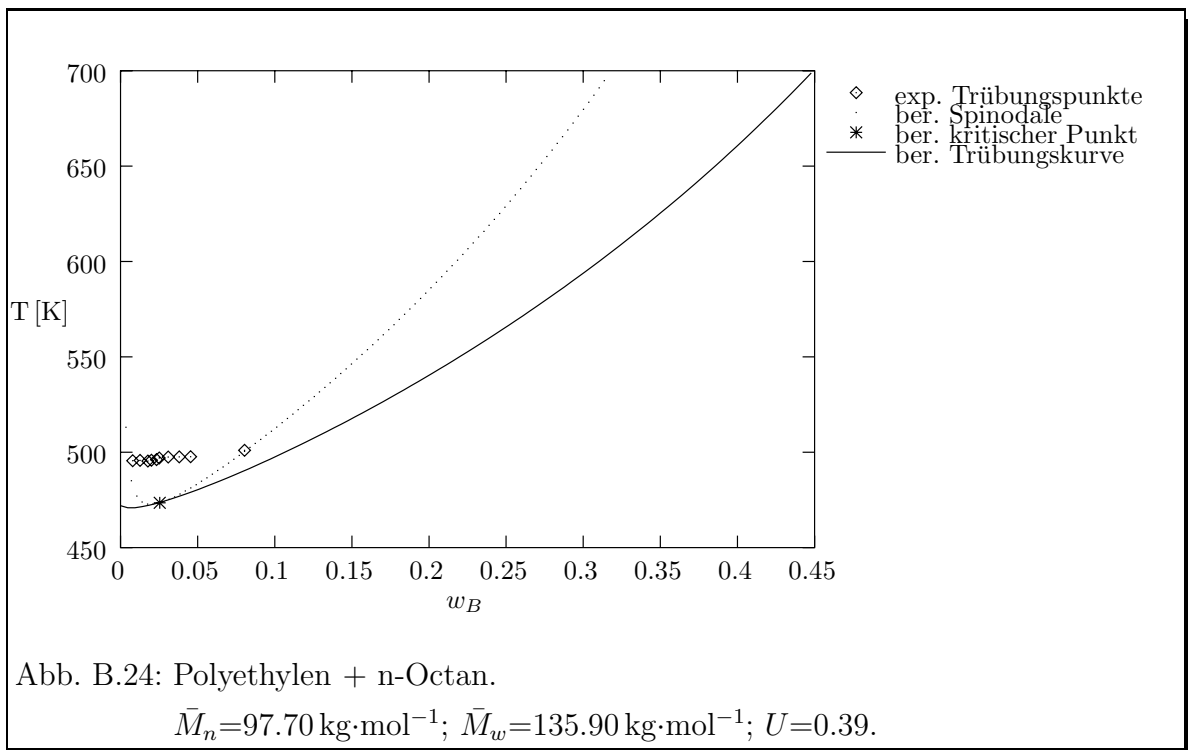


Experimentelle Daten von : *Kodama und Swinton (1978)*

B. Phasendiagramme

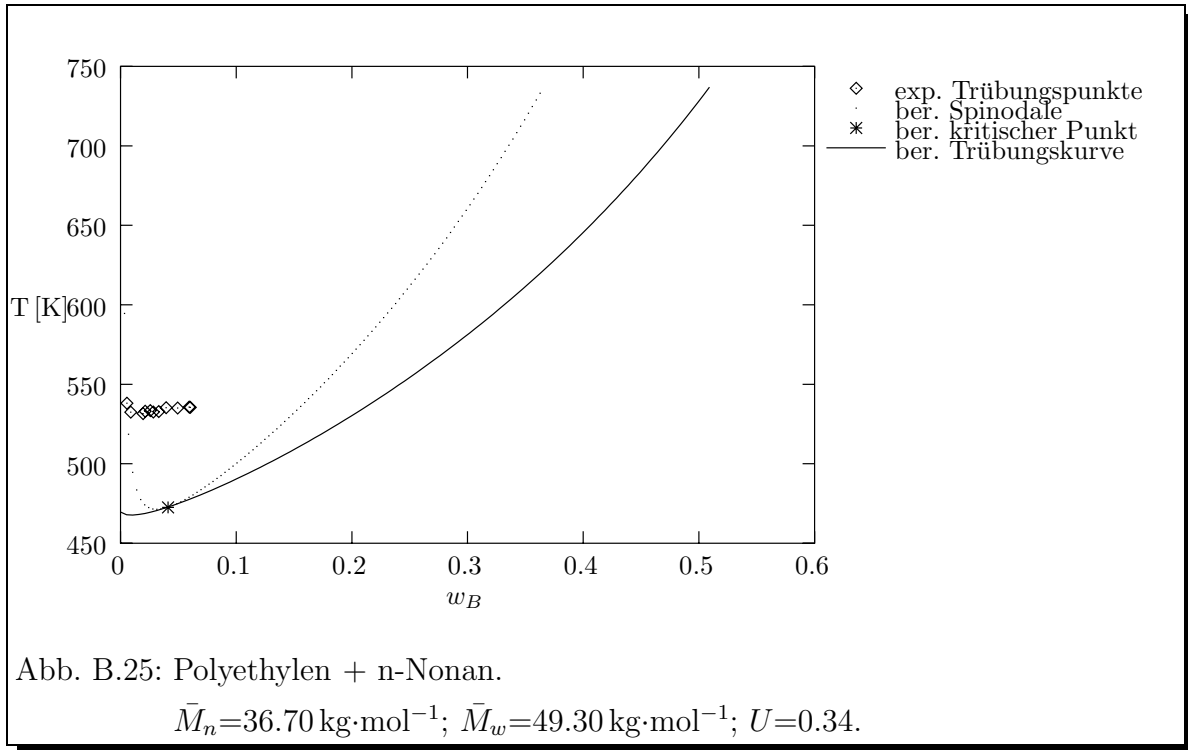


Experimentelle Daten von : *Kodama und Swinton (1978)*

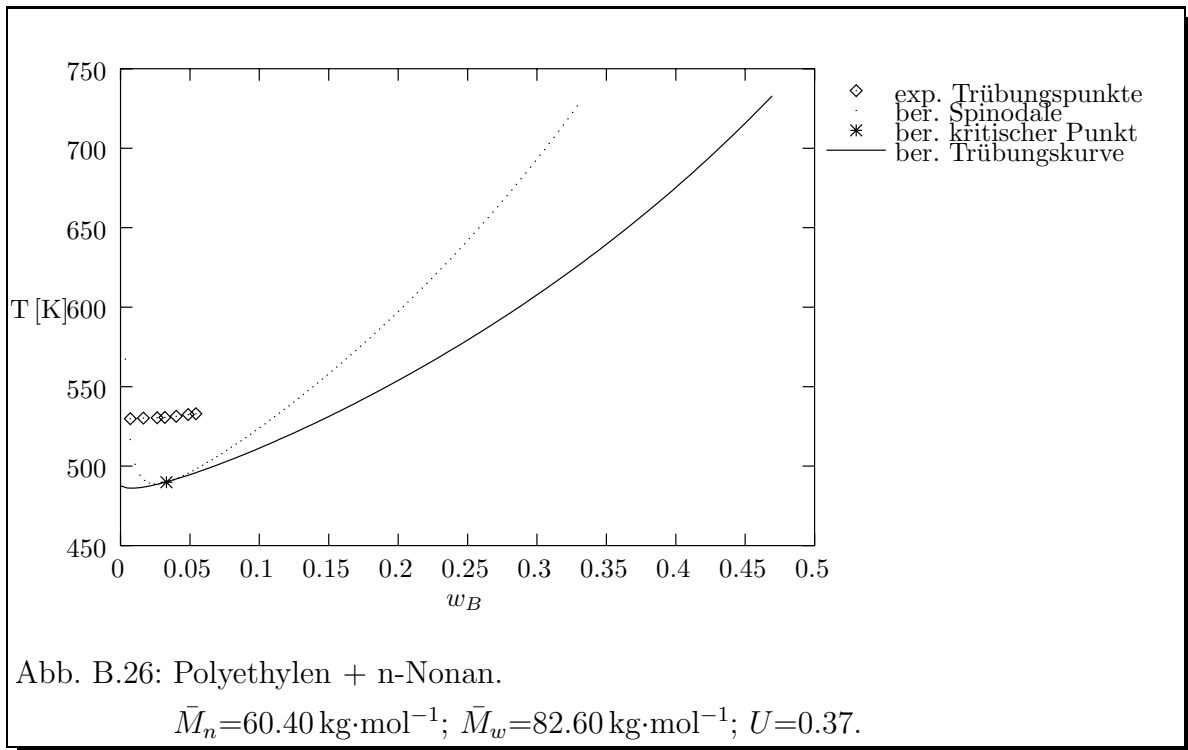


Experimentelle Daten von : *Kodama und Swinton (1978)*

B. Phasendiagramme

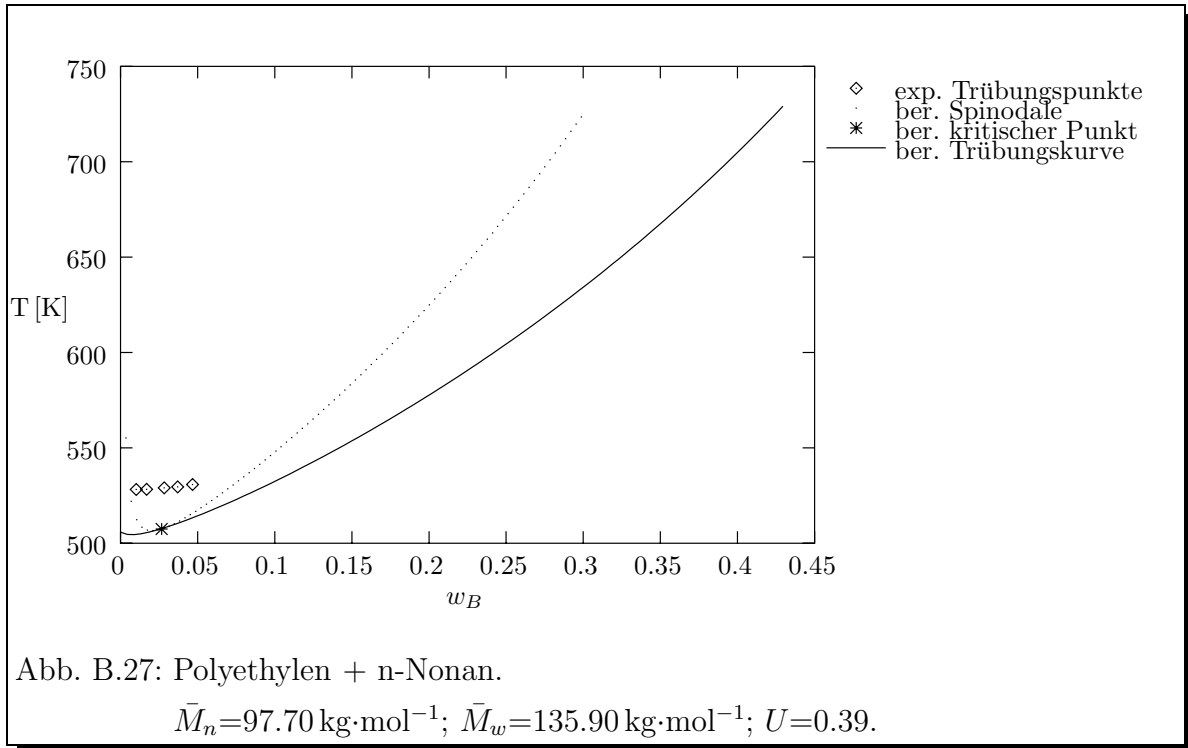


Experimentelle Daten von : *Kodama und Swinton (1978)*

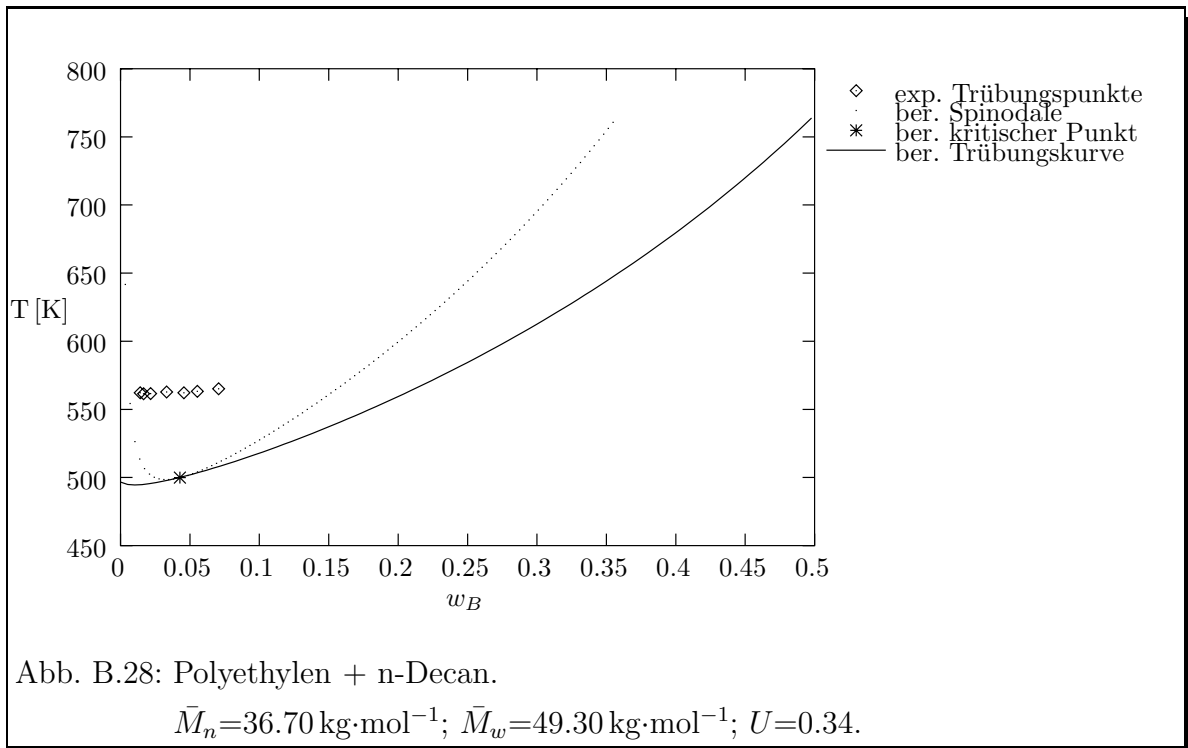


Experimentelle Daten von : *Kodama und Swinton (1978)*

B. Phasendiagramme

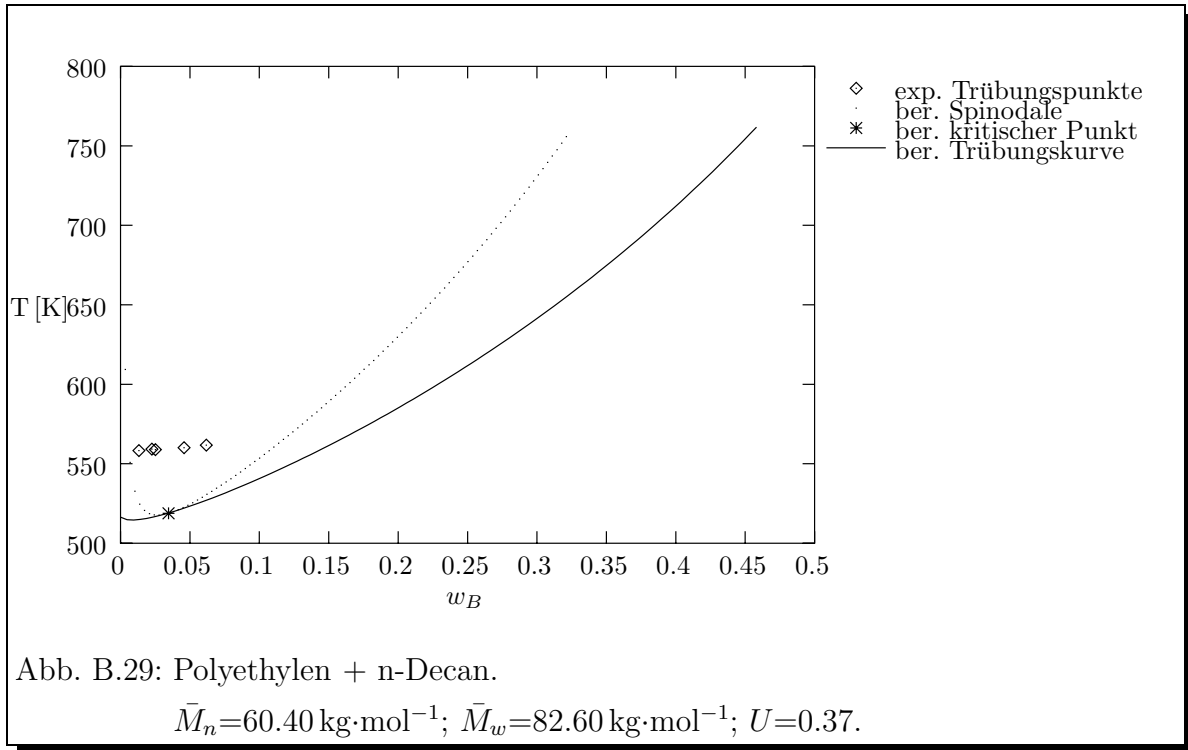


Experimentelle Daten von : *Kodama und Swinton (1978)*

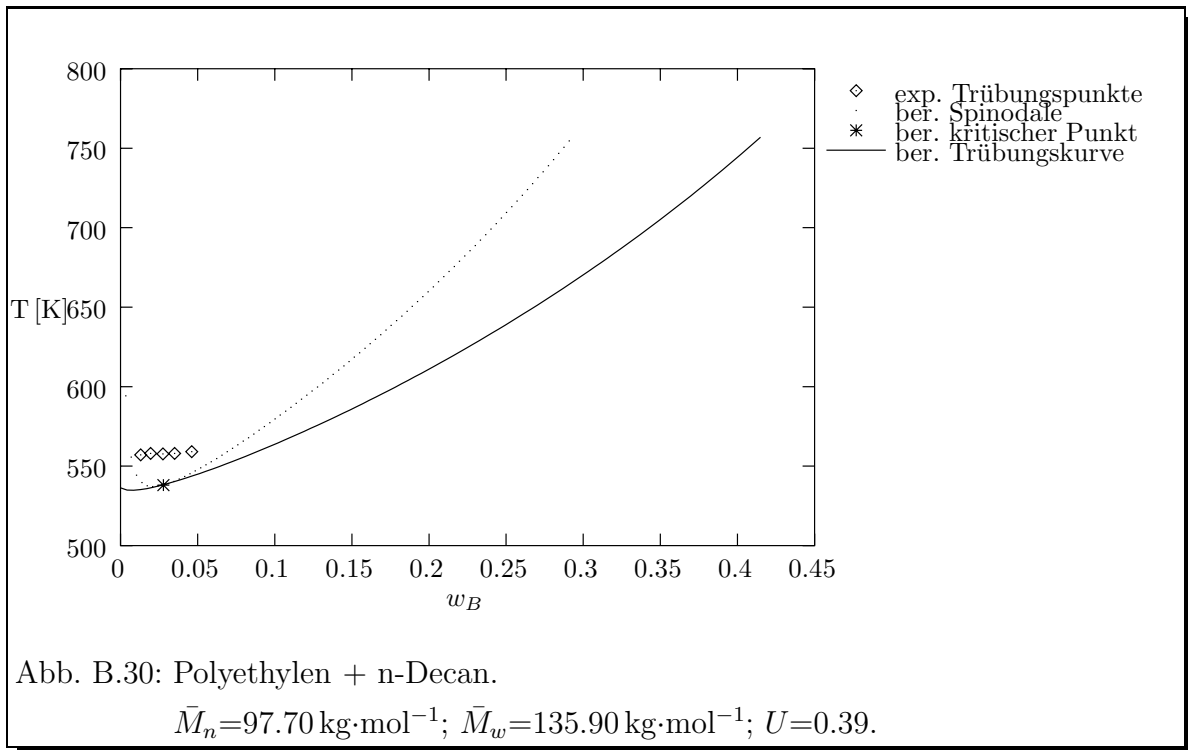


Experimentelle Daten von : *Kodama und Swinton (1978)*

B. Phasendiagramme

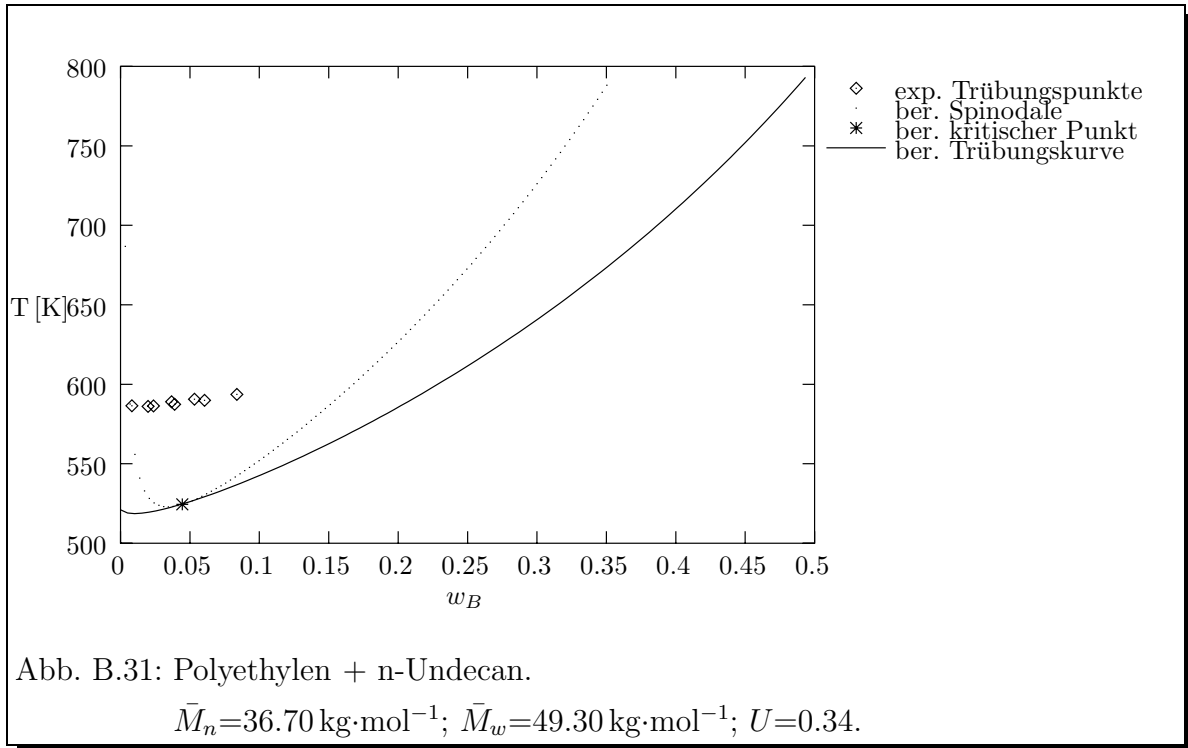


Experimentelle Daten von : *Kodama und Swinton (1978)*

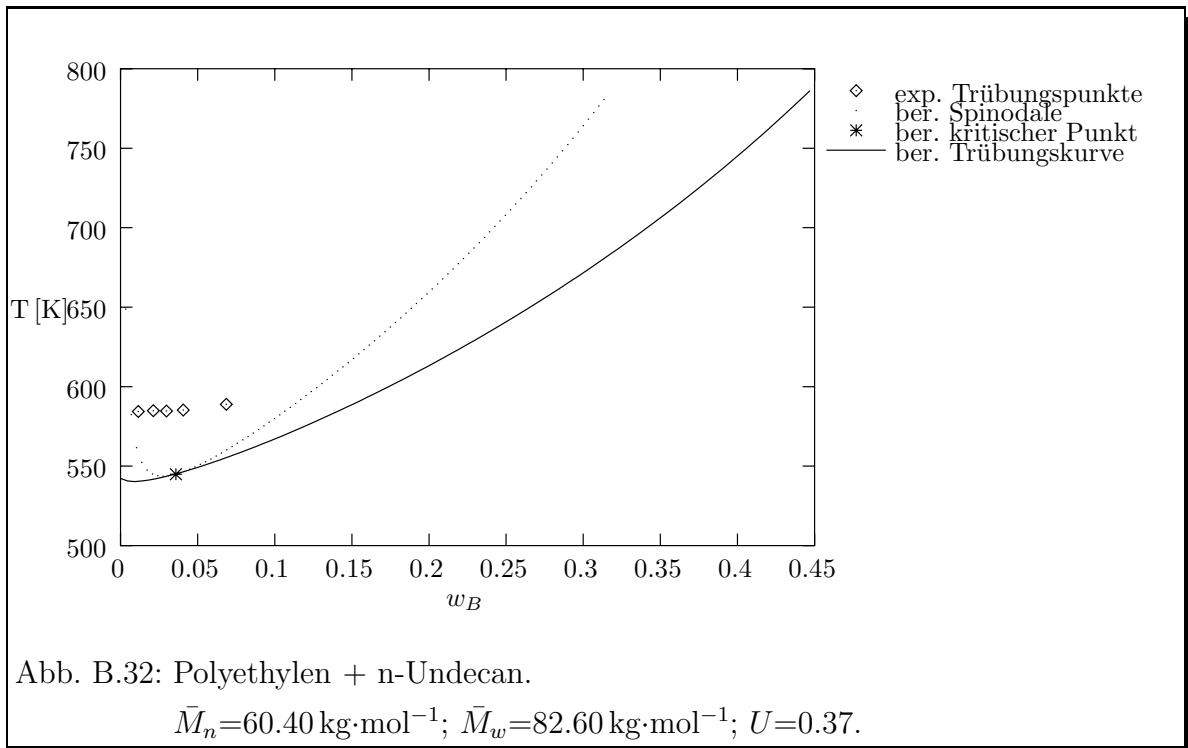


Experimentelle Daten von : *Kodama und Swinton (1978)*

B. Phasendiagramme

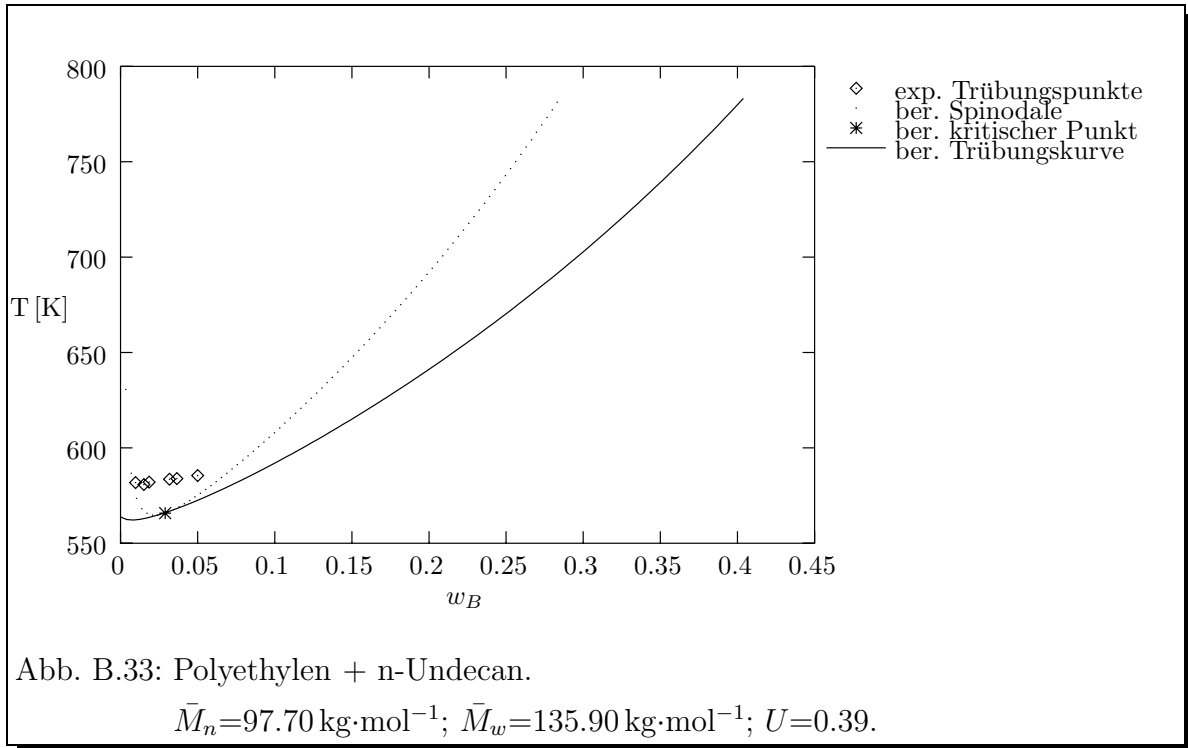


Experimentelle Daten von : *Kodama und Swinton (1978)*

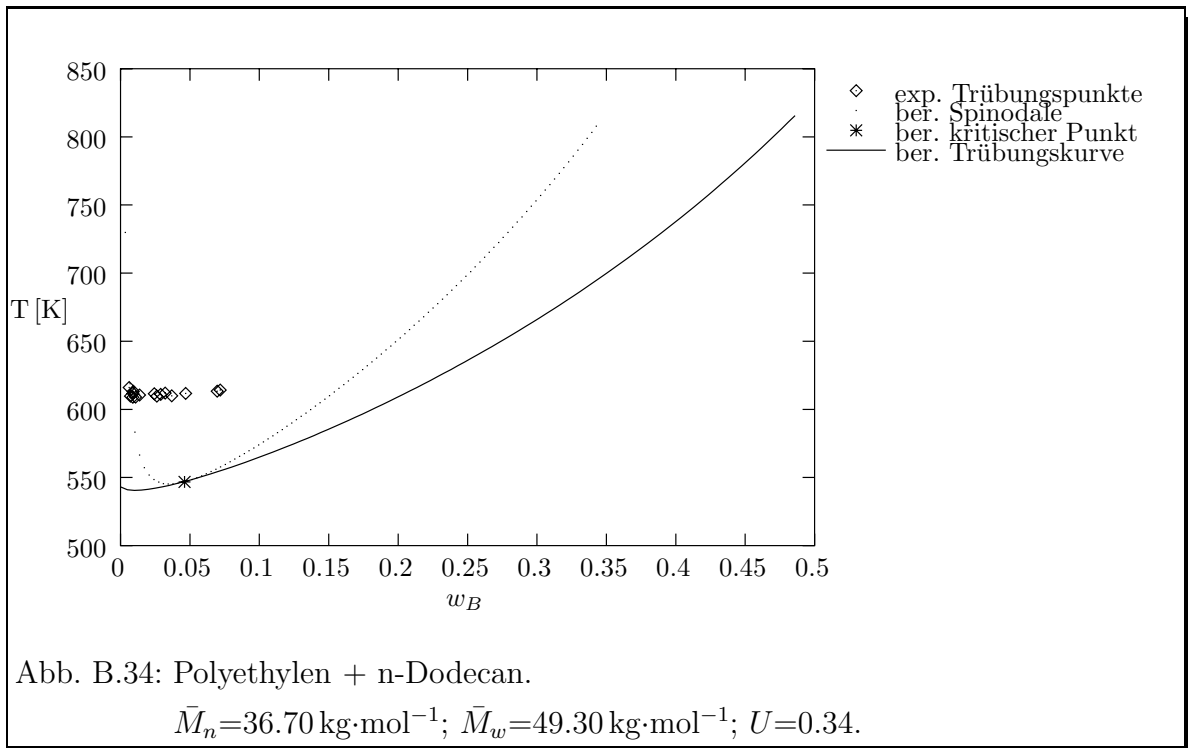


Experimentelle Daten von : *Kodama und Swinton (1978)*

B. Phasendiagramme

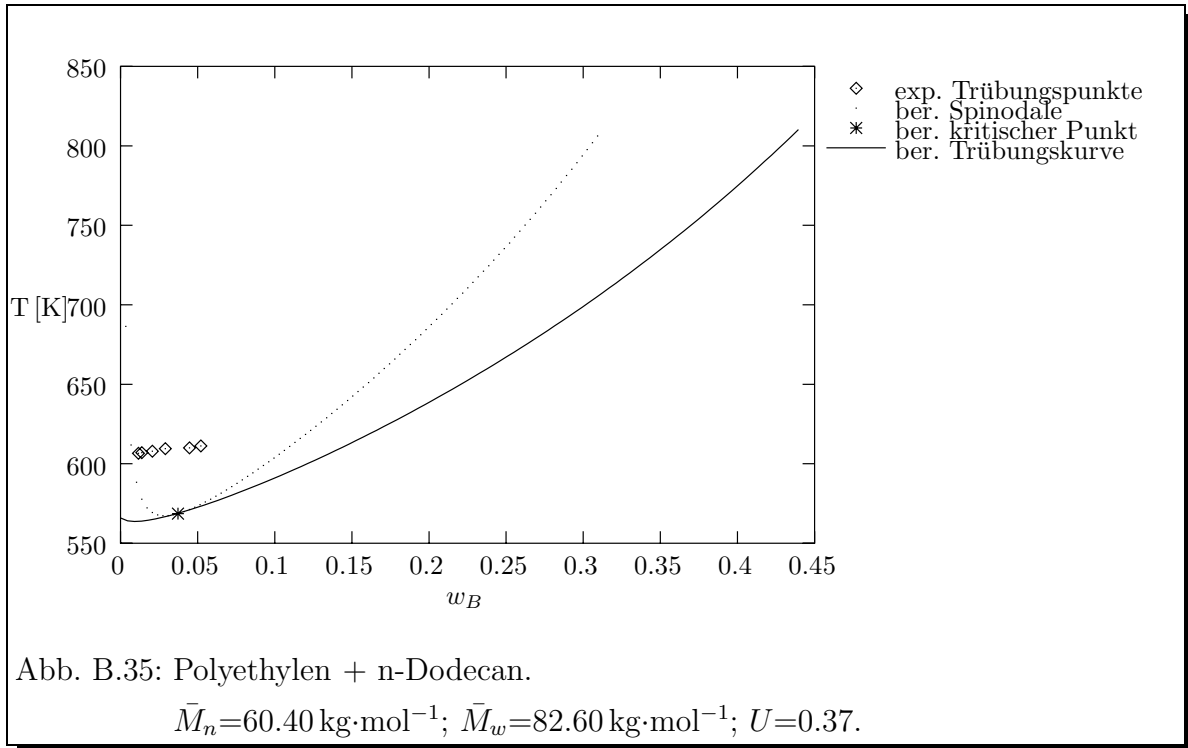


Experimentelle Daten von : *Kodama und Swinton (1978)*

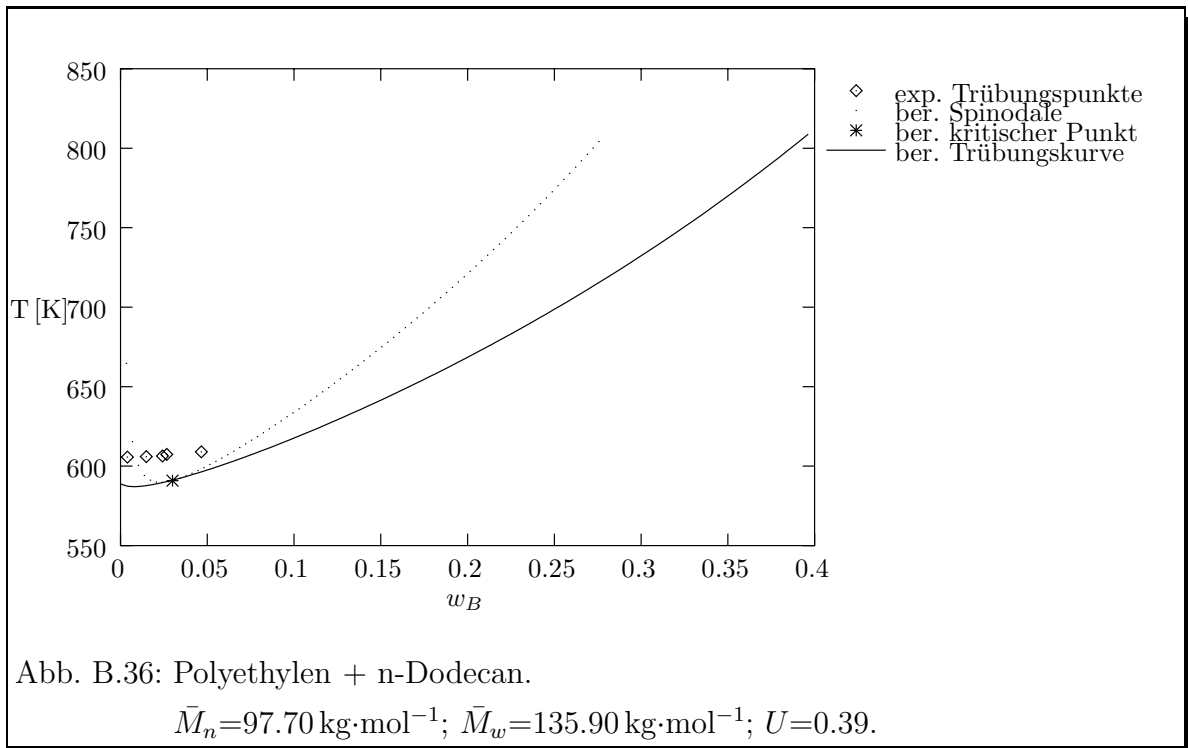


Experimentelle Daten von : *Kodama und Swinton (1978)*

B. Phasendiagramme



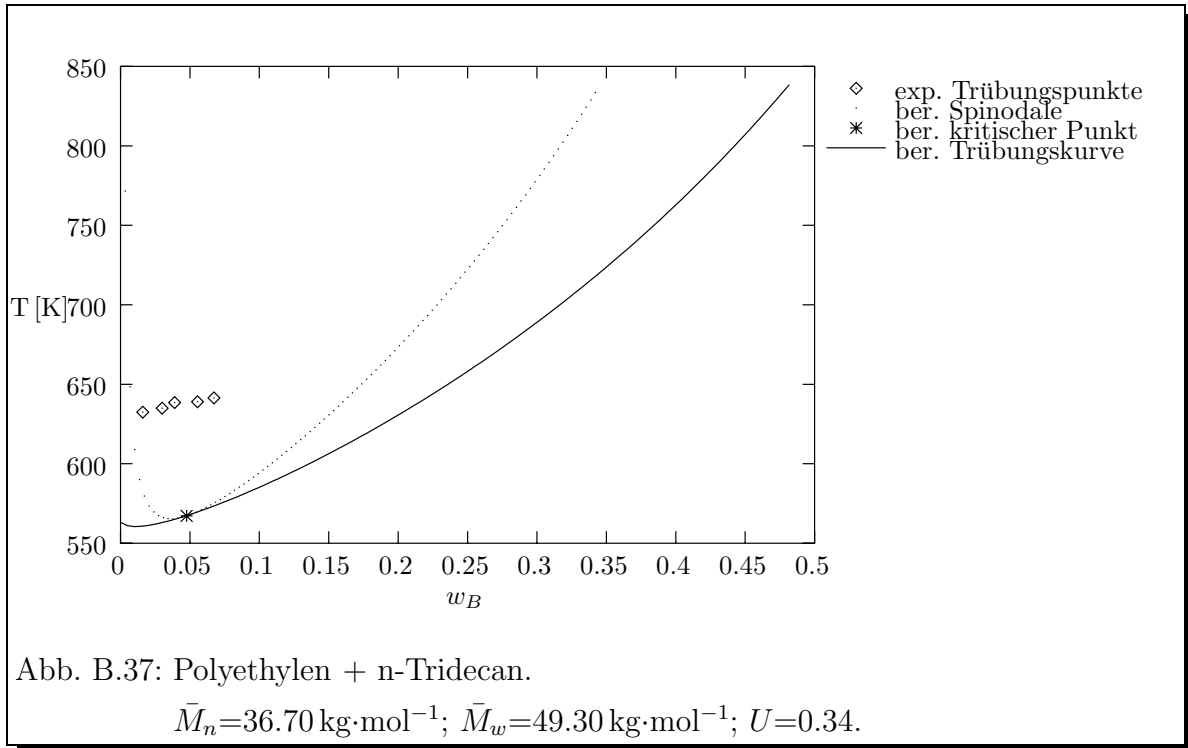
Experimentelle Daten von : *Kodama und Swinton (1978)*



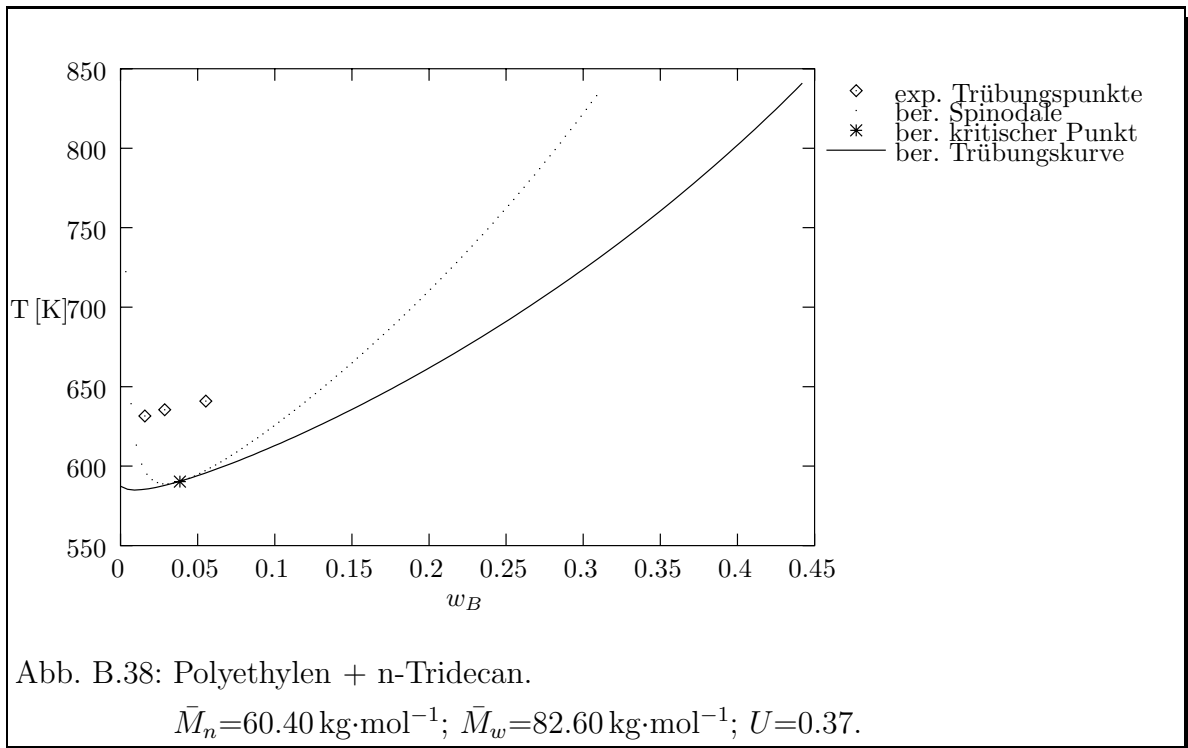
Experimentelle Daten von : *Kodama und Swinton (1978)*



B. Phasendiagramme

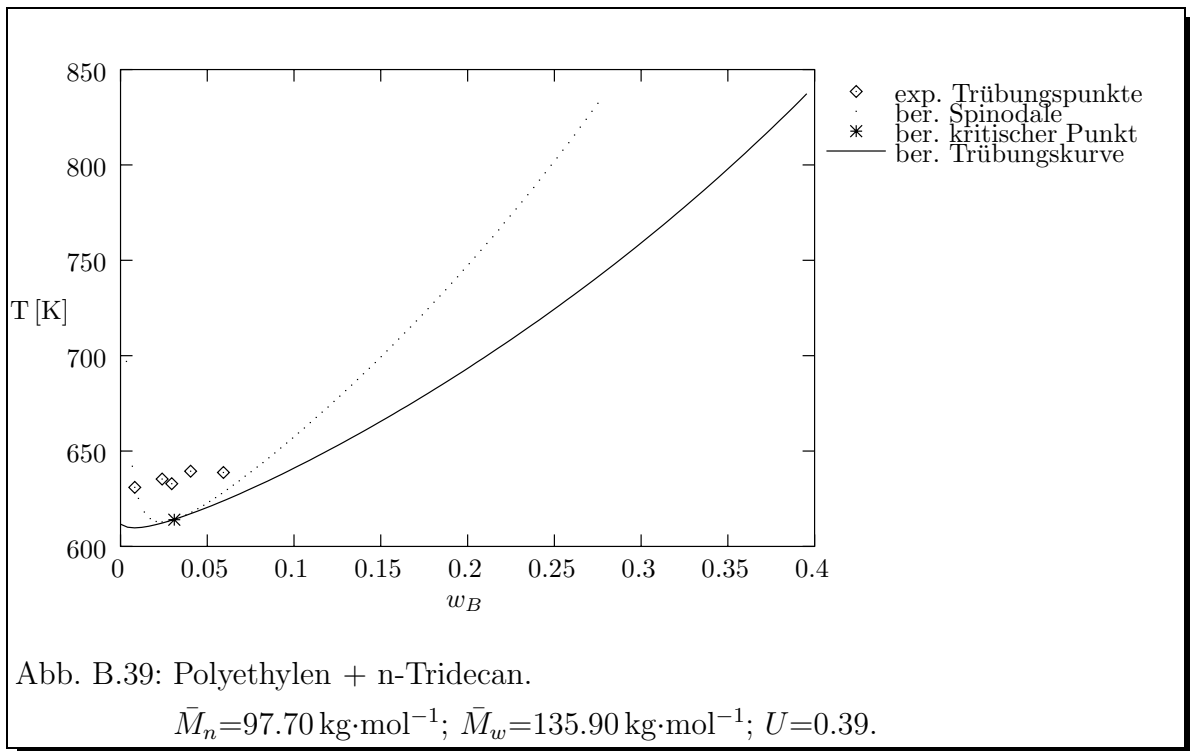


Experimentelle Daten von : *Kodama und Swinton (1978)*



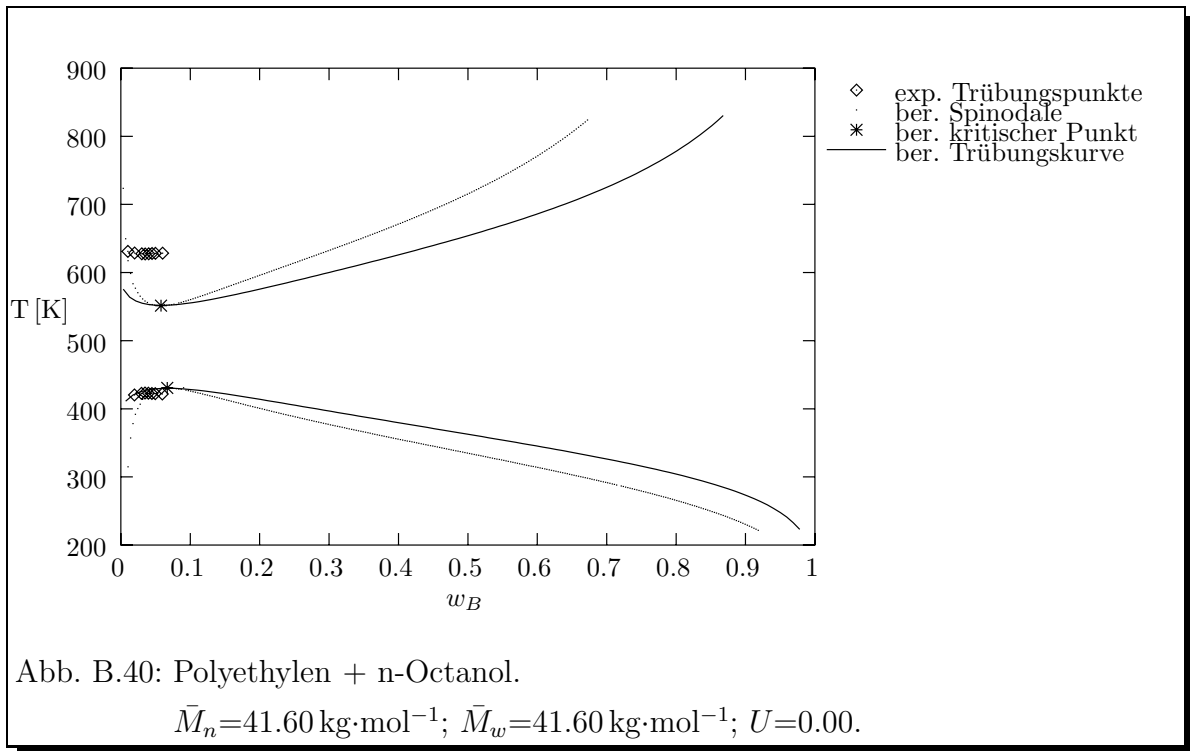
Experimentelle Daten von : *Kodama und Swinton (1978)*

B. Phasendiagramme

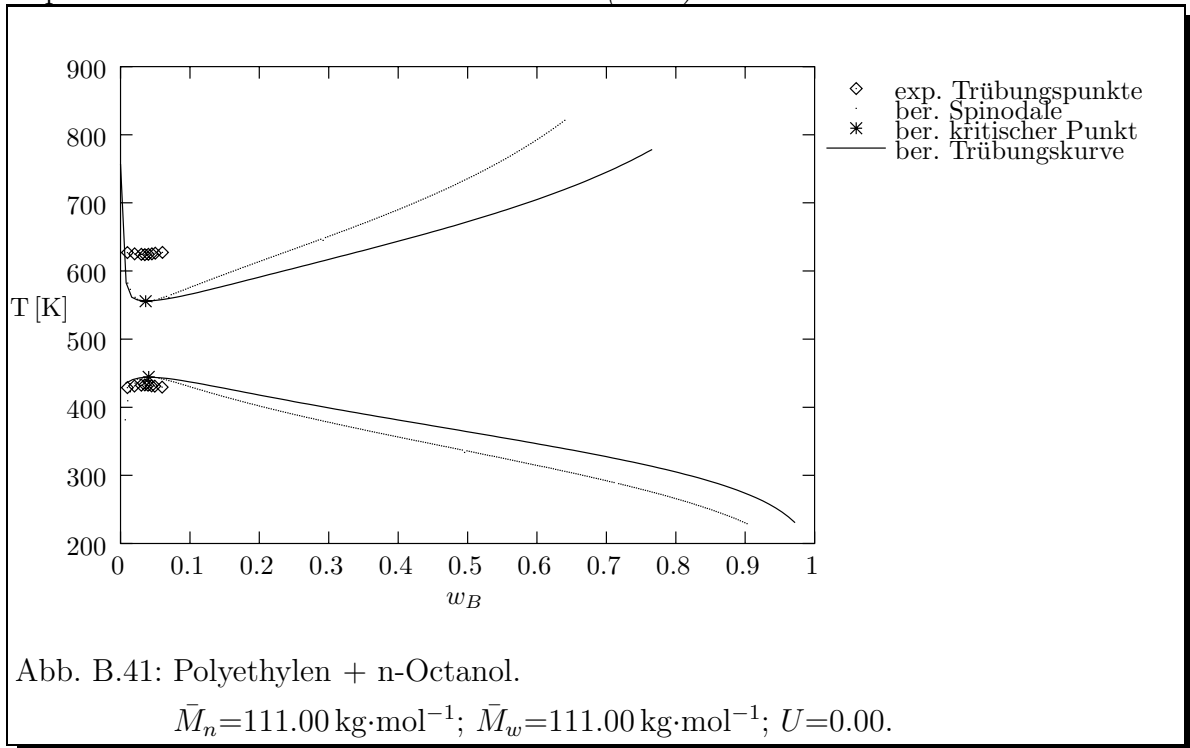


Experimentelle Daten von : *Kodama und Swinton (1978)*

## B.2 Lösungen von Polyethylen in n-Octanol

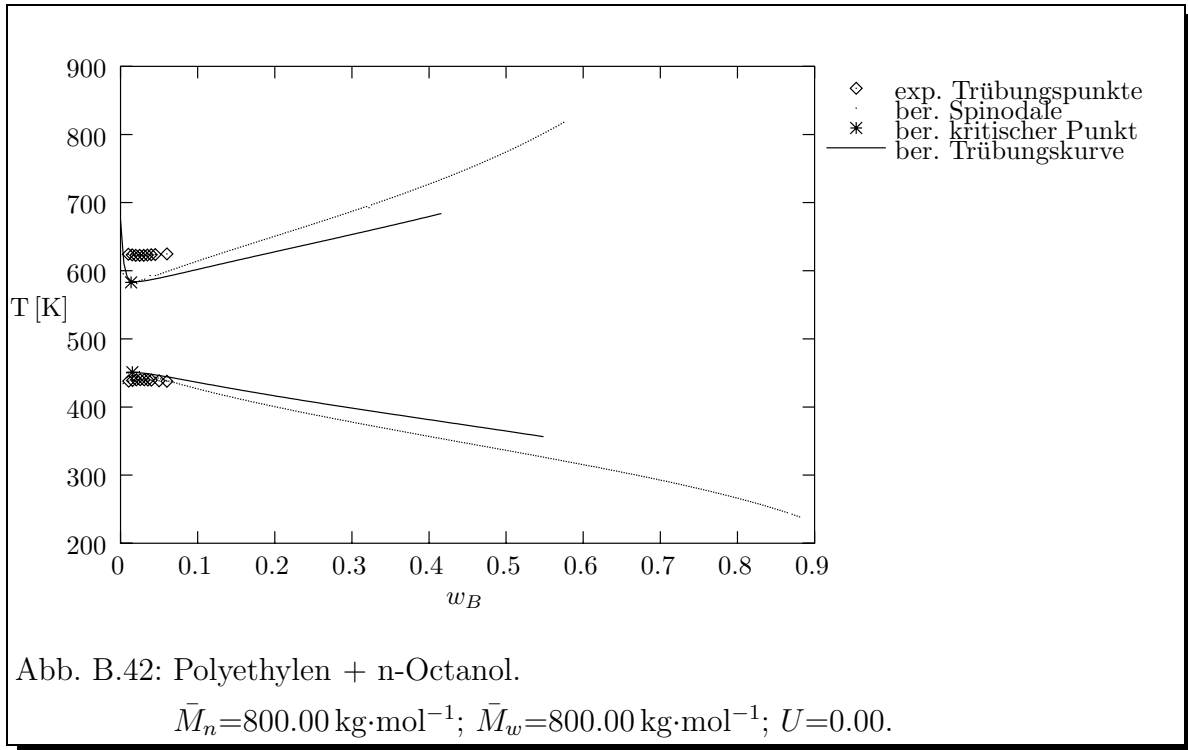


Experimentelle Daten von : *Muraoka et al. (1983)*

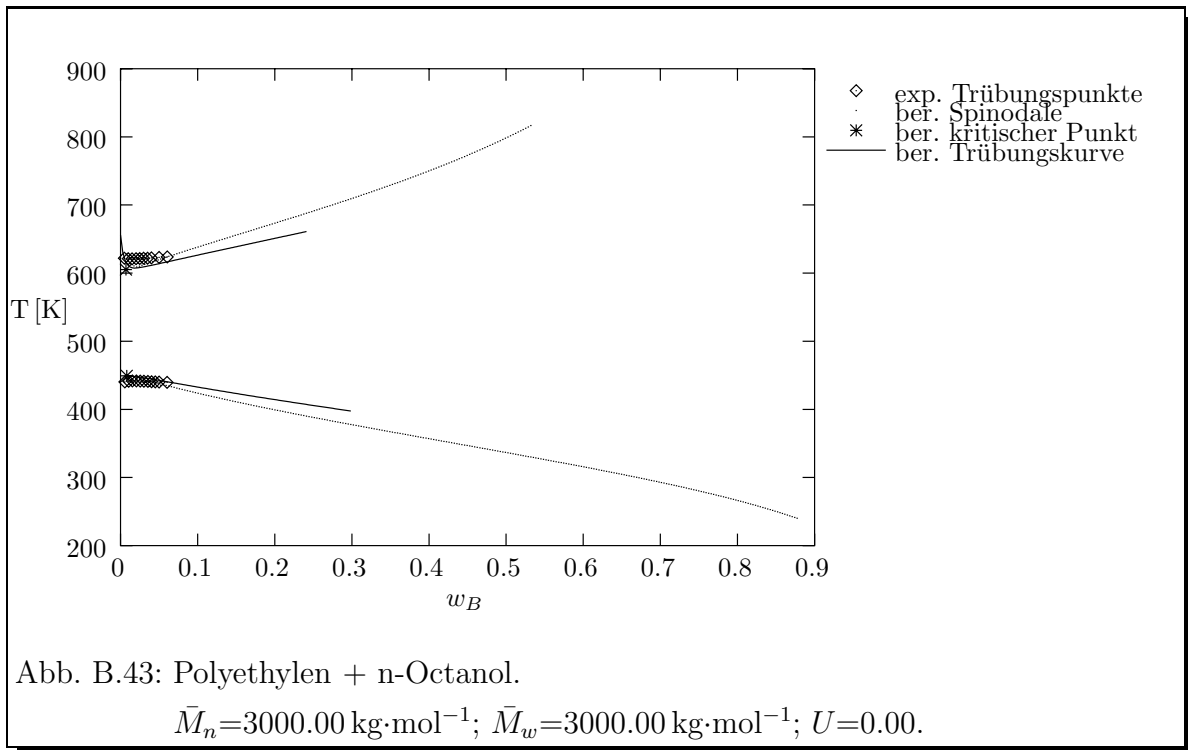


Experimentelle Daten von : *Muraoka et al. (1983)*

B. Phasendiagramme

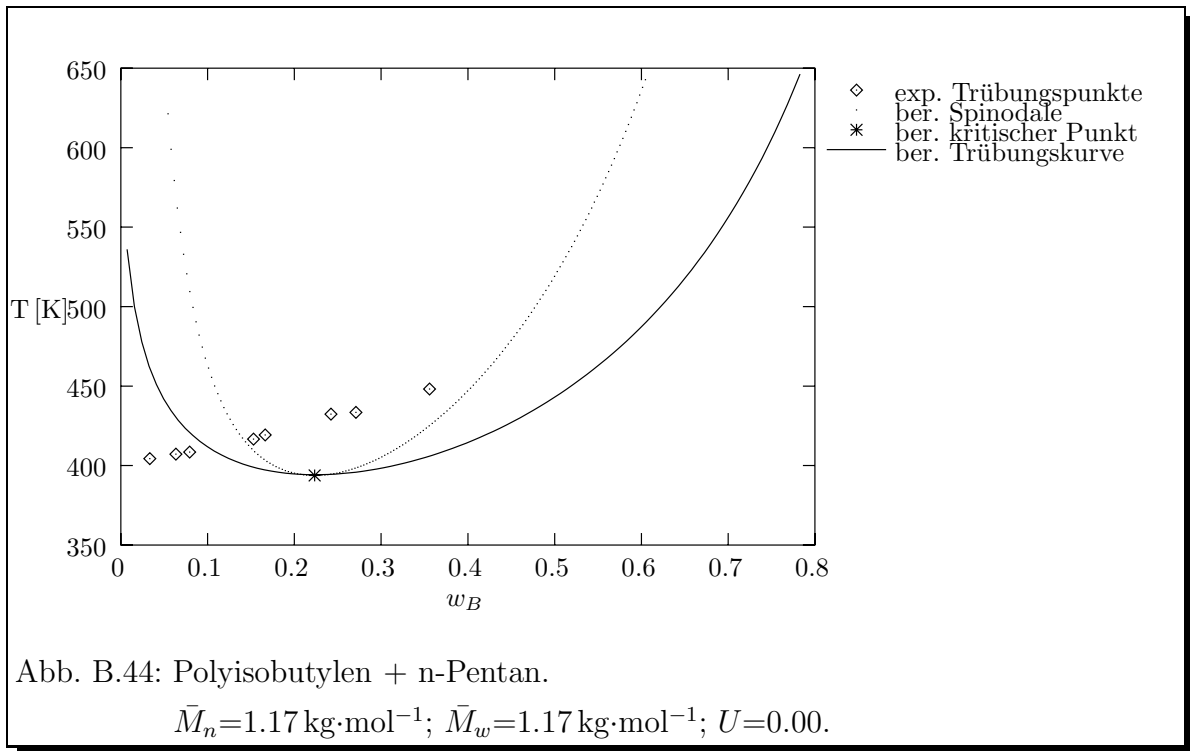


Experimentelle Daten von : *Muraoka et al. (1983)*

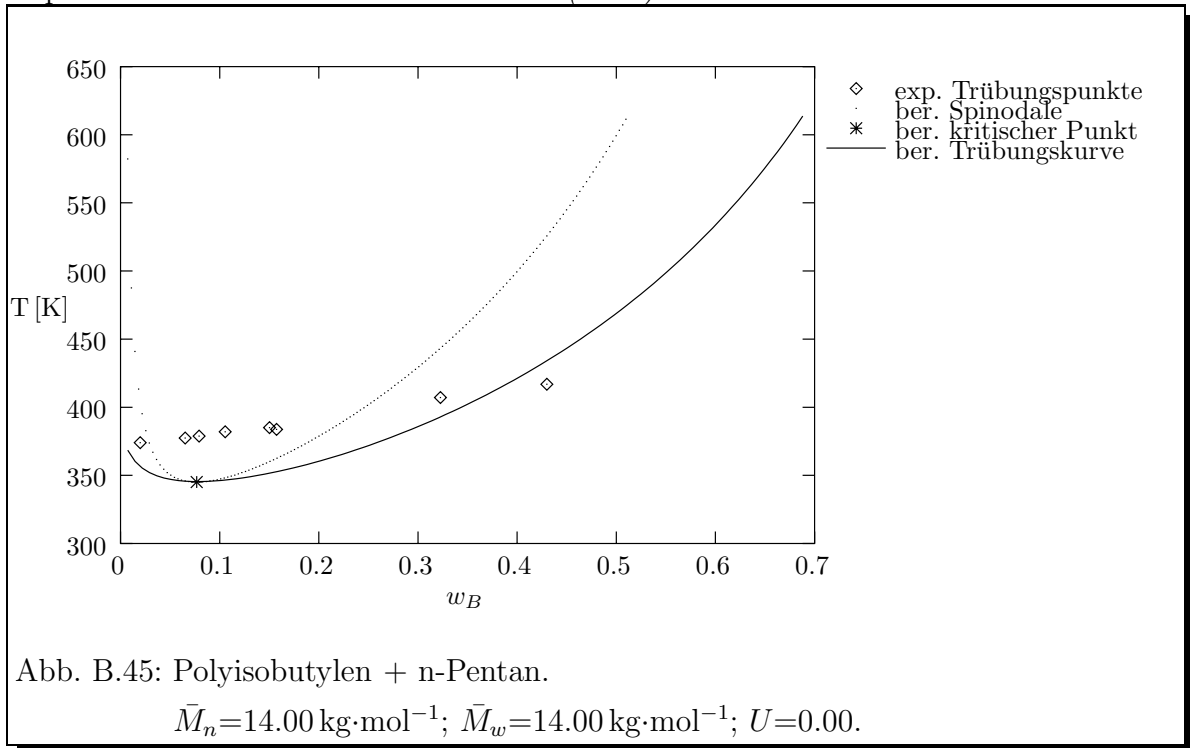


Experimentelle Daten von : *Muraoka et al. (1983)*

### B.3 Lösungen von Polyisobutylen in Alkanen

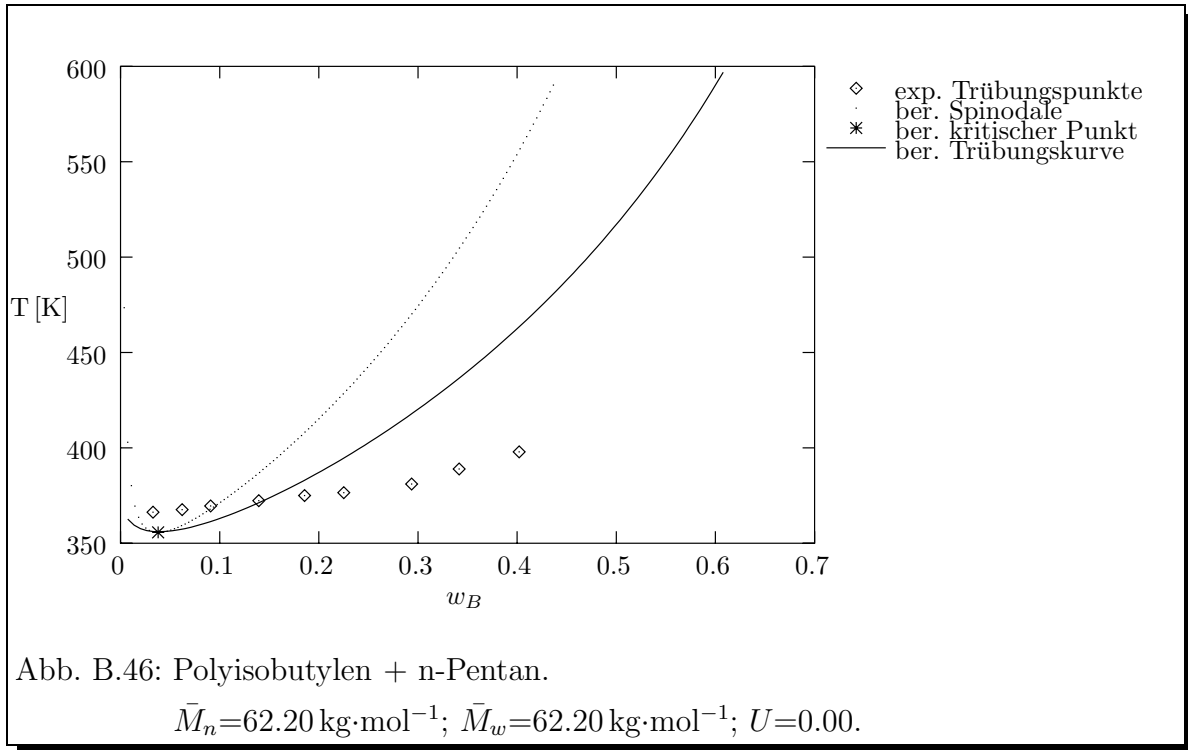


Experimentelle Daten von : *Baker et al. (1962)*

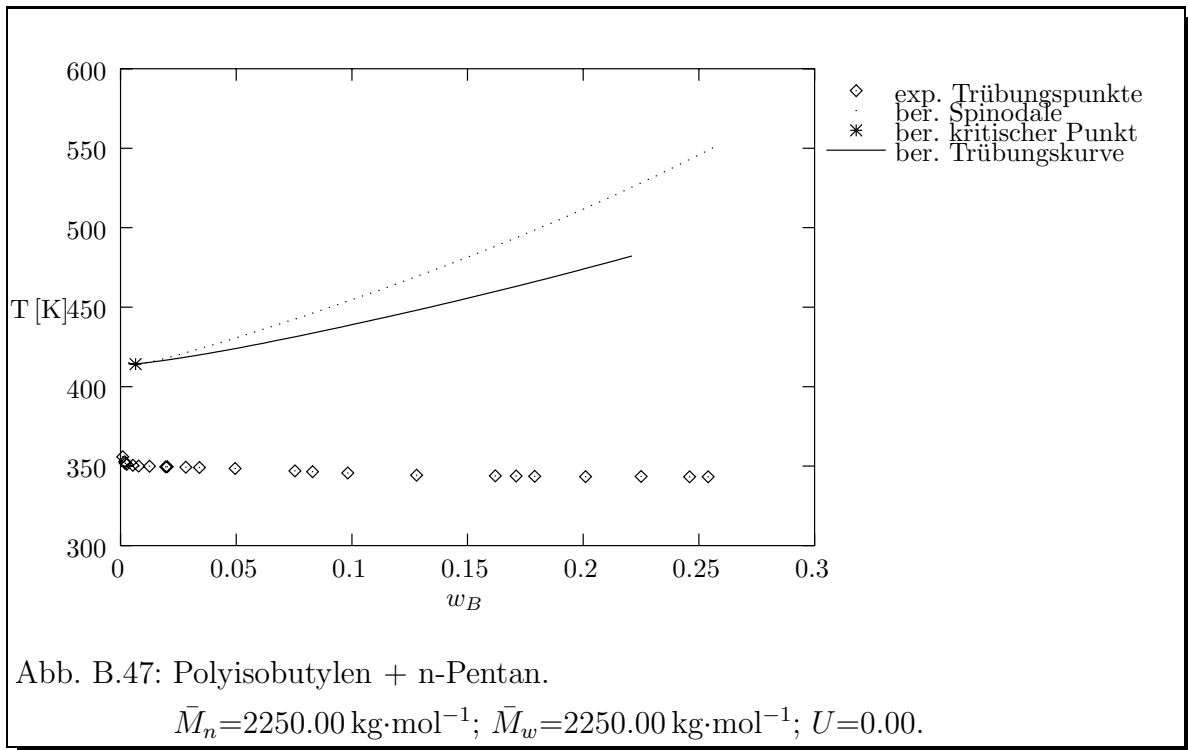


Experimentelle Daten von : *Baker et al. (1962)*

B. Phasendiagramme

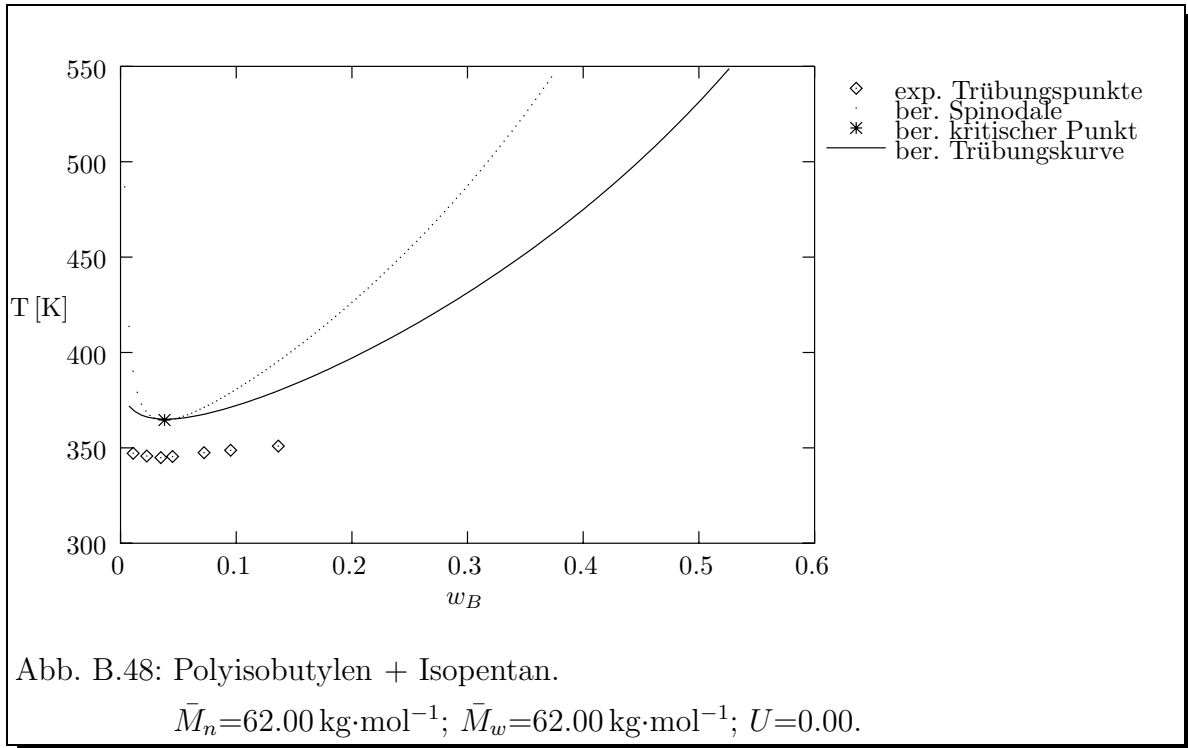


Experimentelle Daten von : *Baker et al. (1962)*

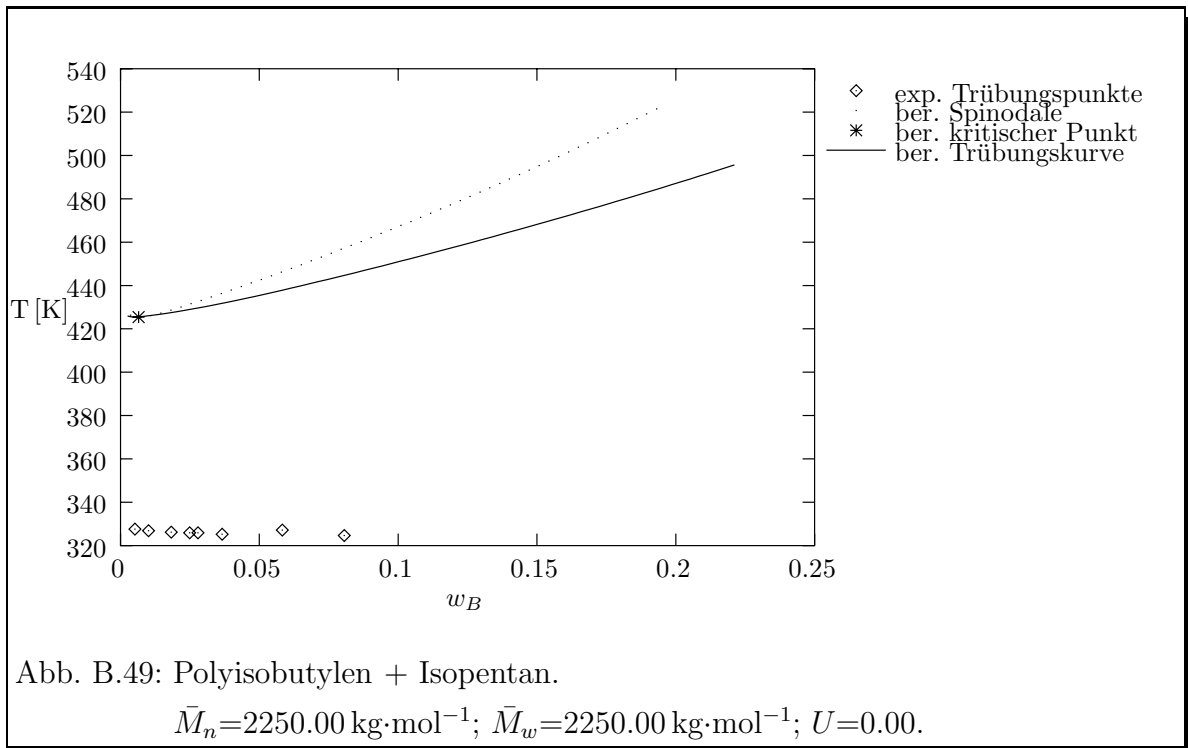


Experimentelle Daten von : *Baker et al. (1962)*

B. Phasendiagramme

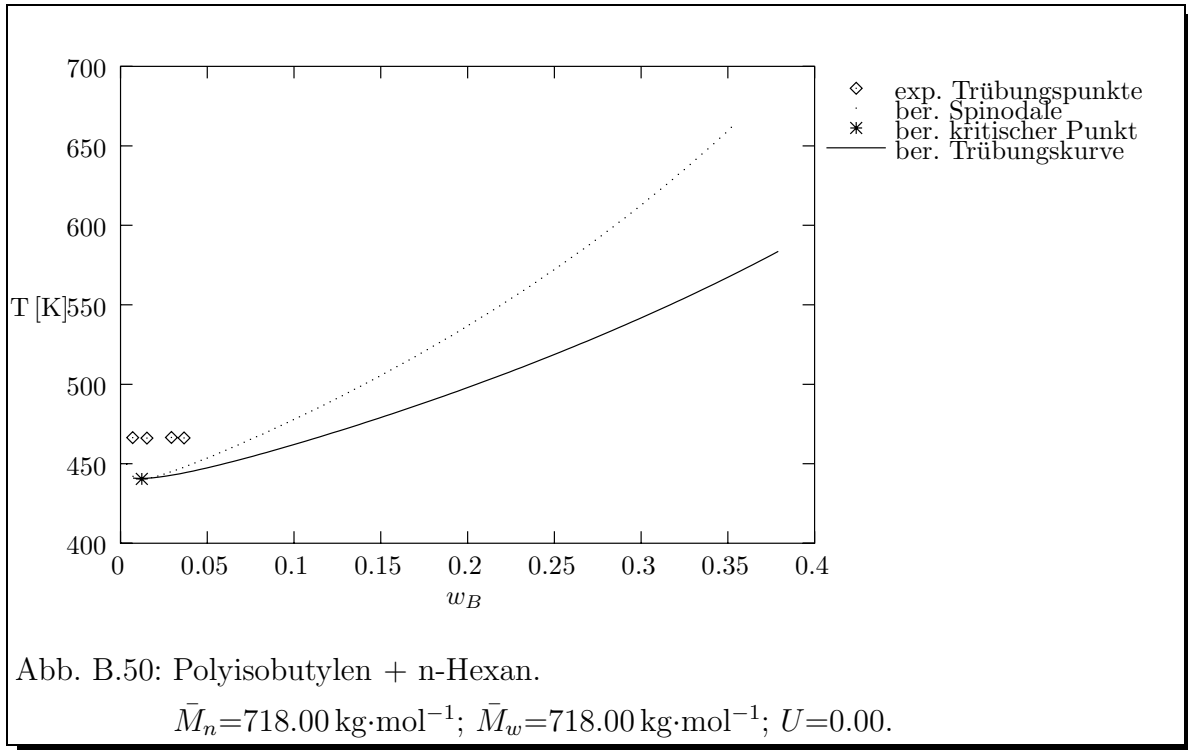


Experimentelle Daten von : *Allen und Baker (1965)*

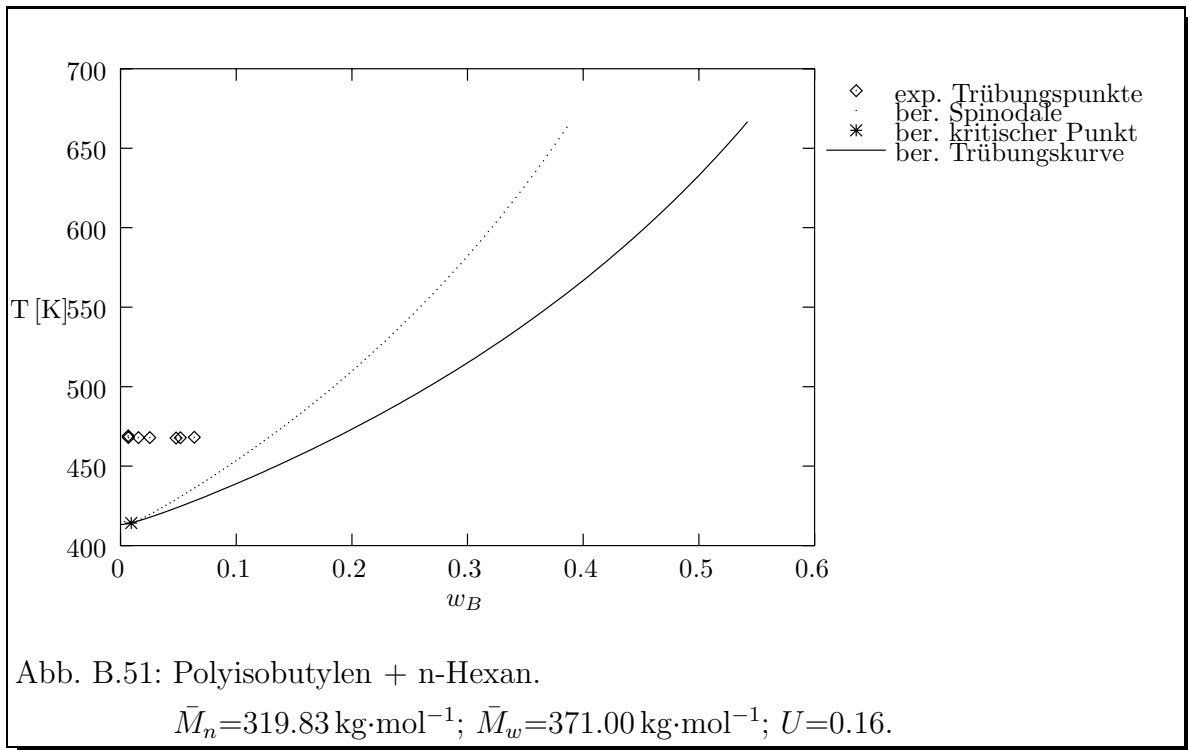


Experimentelle Daten von : *Allen und Baker (1965)*

B. Phasendiagramme



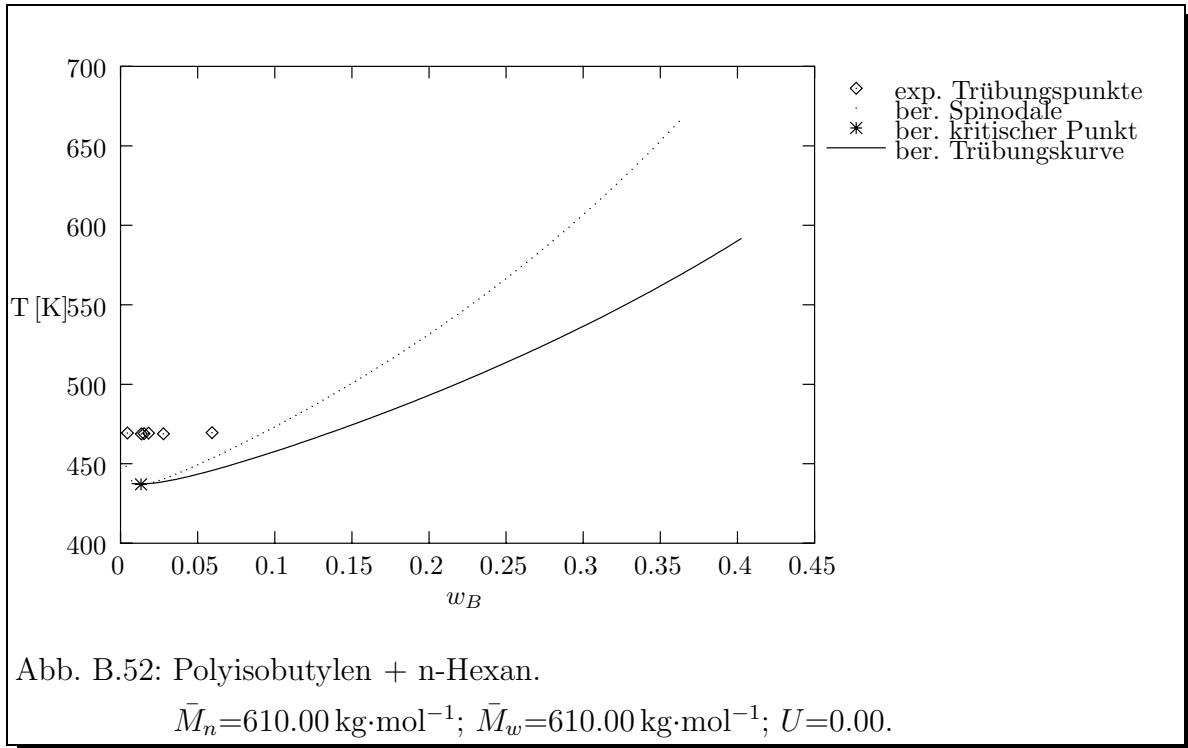
Experimentelle Daten von : *Charlet et al. (1981)*



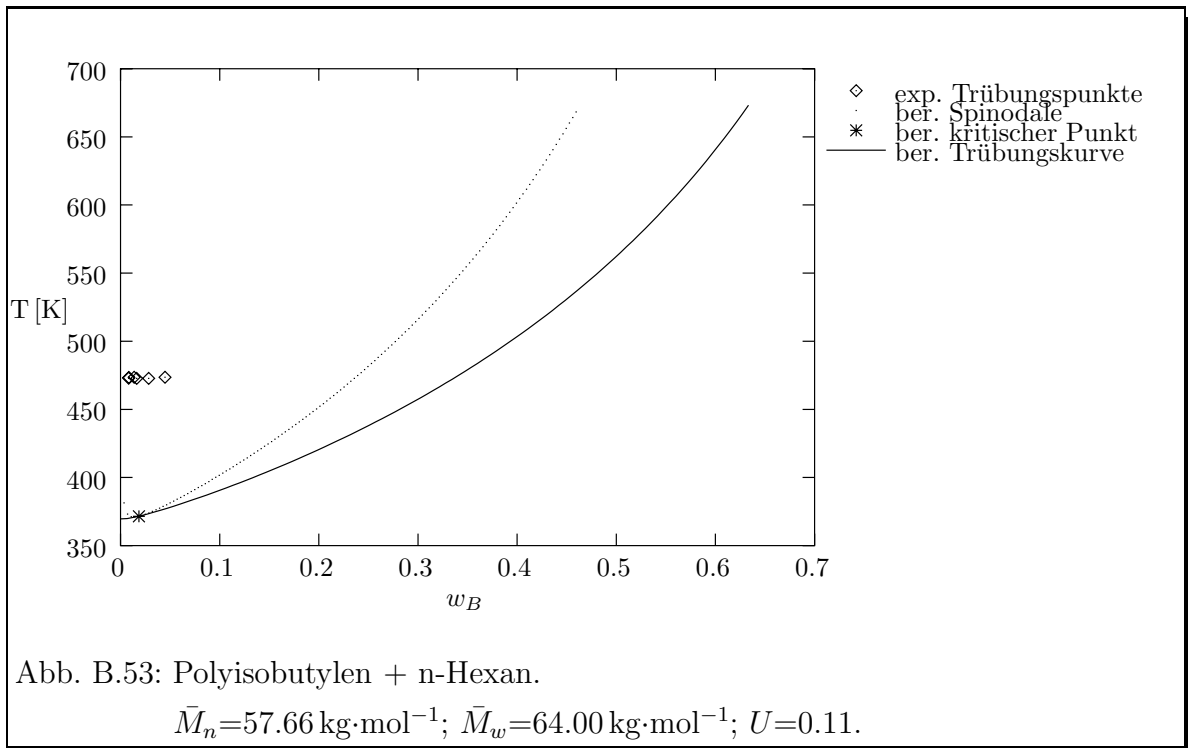
Experimentelle Daten von : *Charlet et al. (1981)*



B. Phasendiagramme

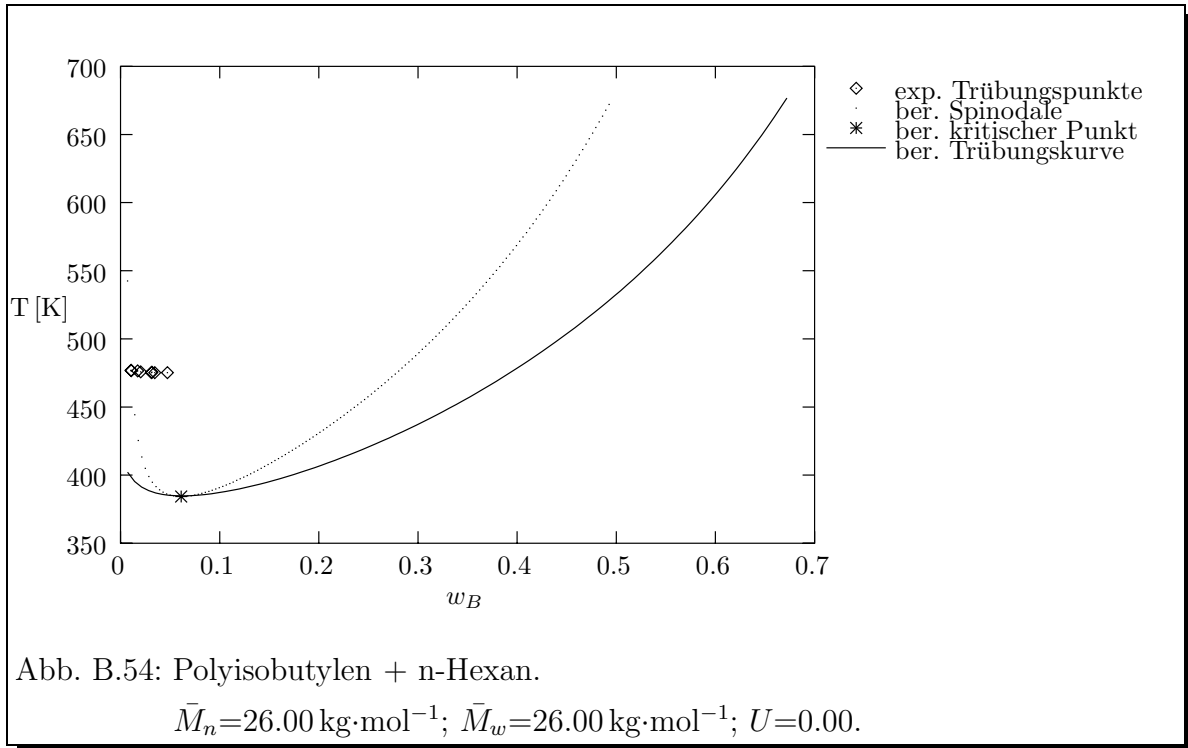


Experimentelle Daten von : *Charlet et al. (1981)*

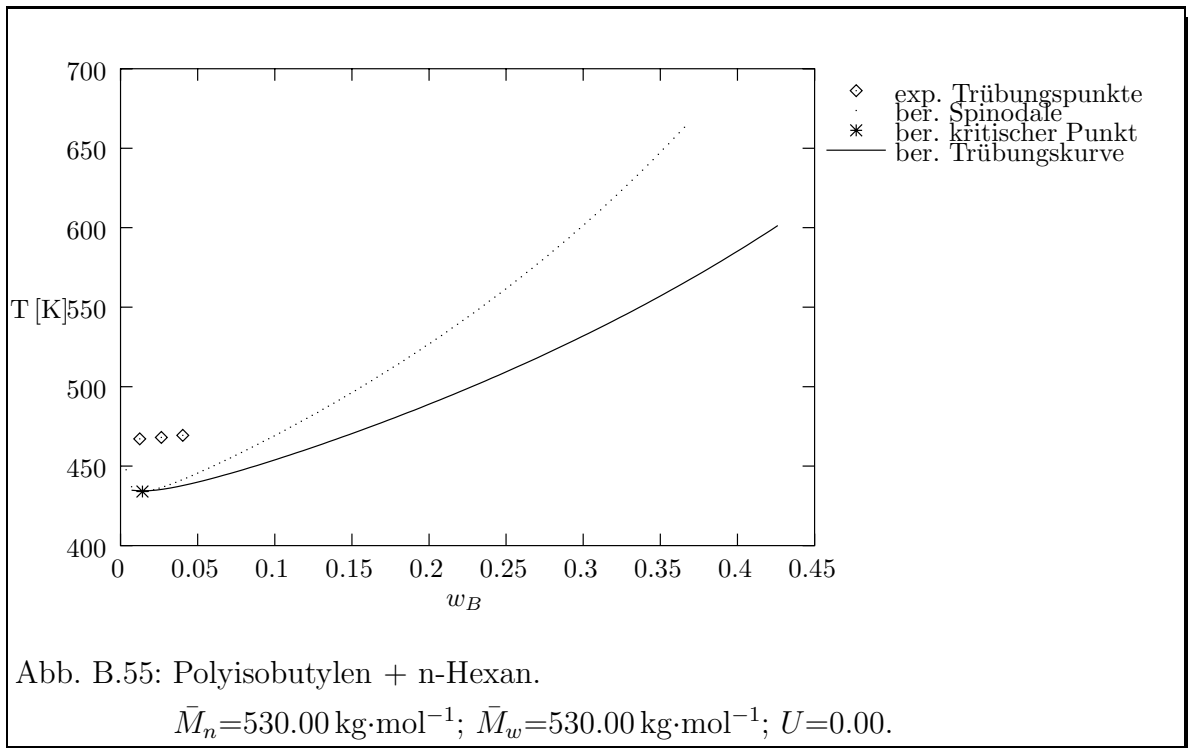


Experimentelle Daten von : *Charlet et al. (1981)*

B. Phasendiagramme

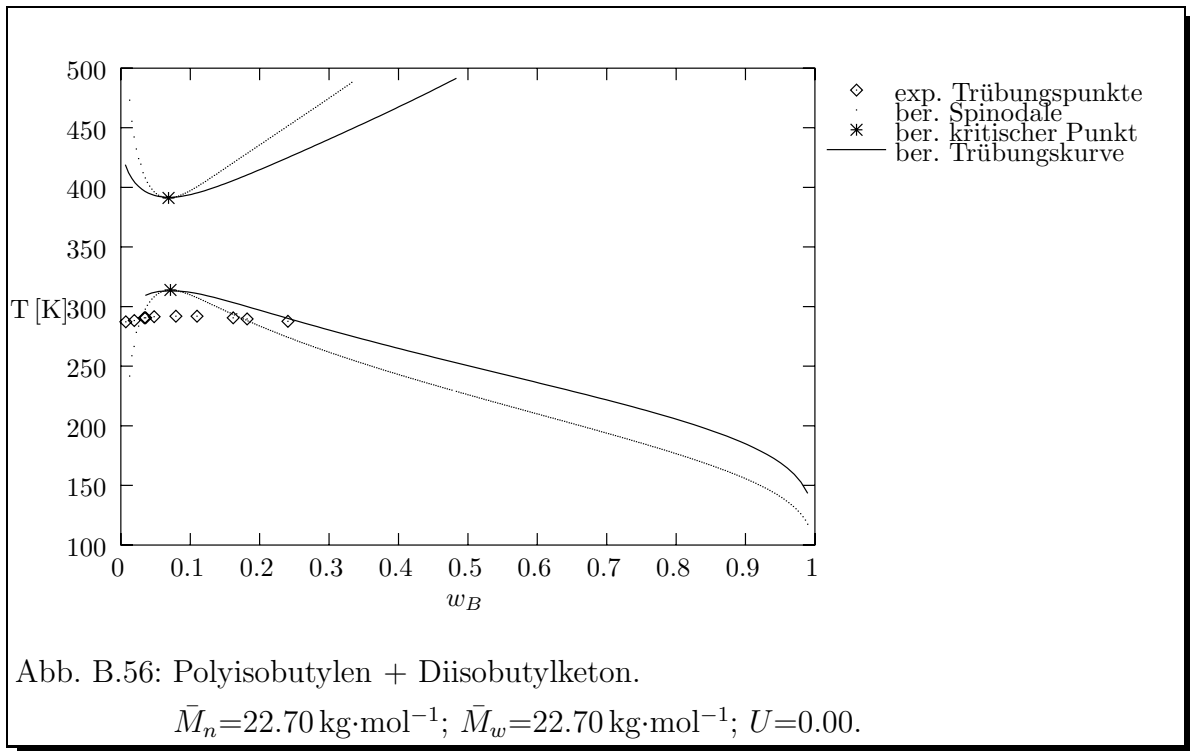


Experimentelle Daten von : *Charlet et al. (1981)*

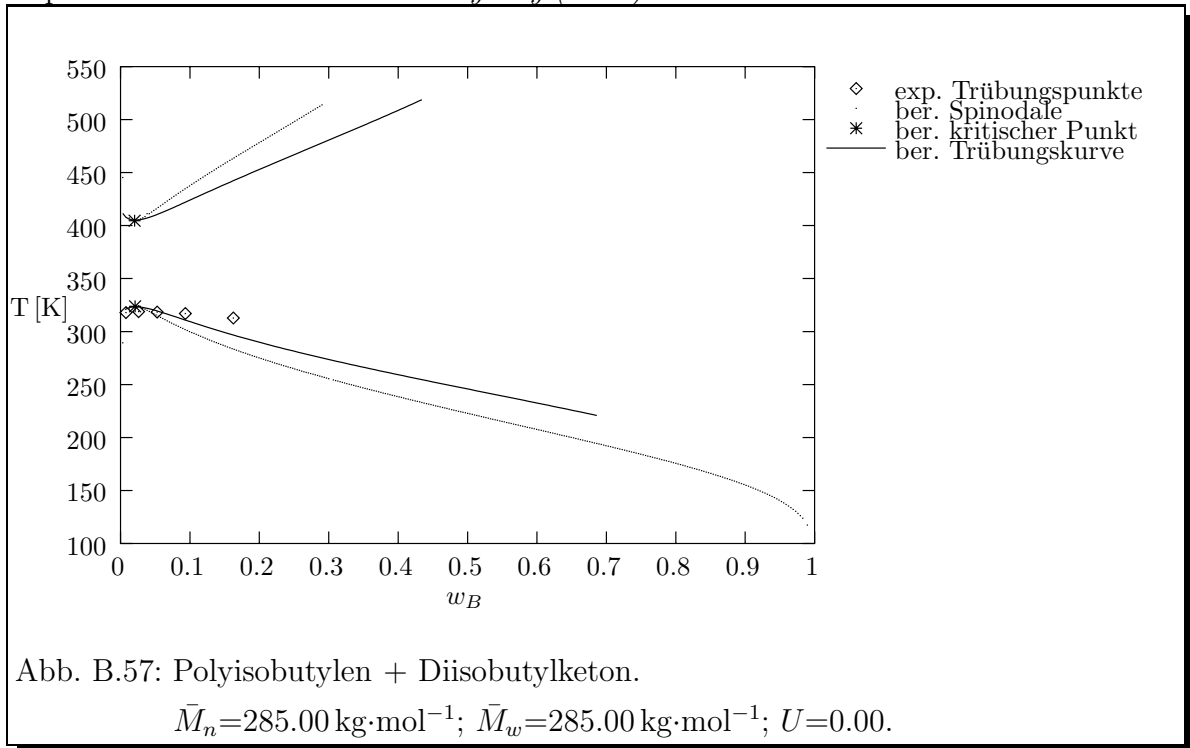


Experimentelle Daten von : *Charlet et al. (1981)*

## B.4 Lösungen von Polyisobutylen in Diisobutylketon

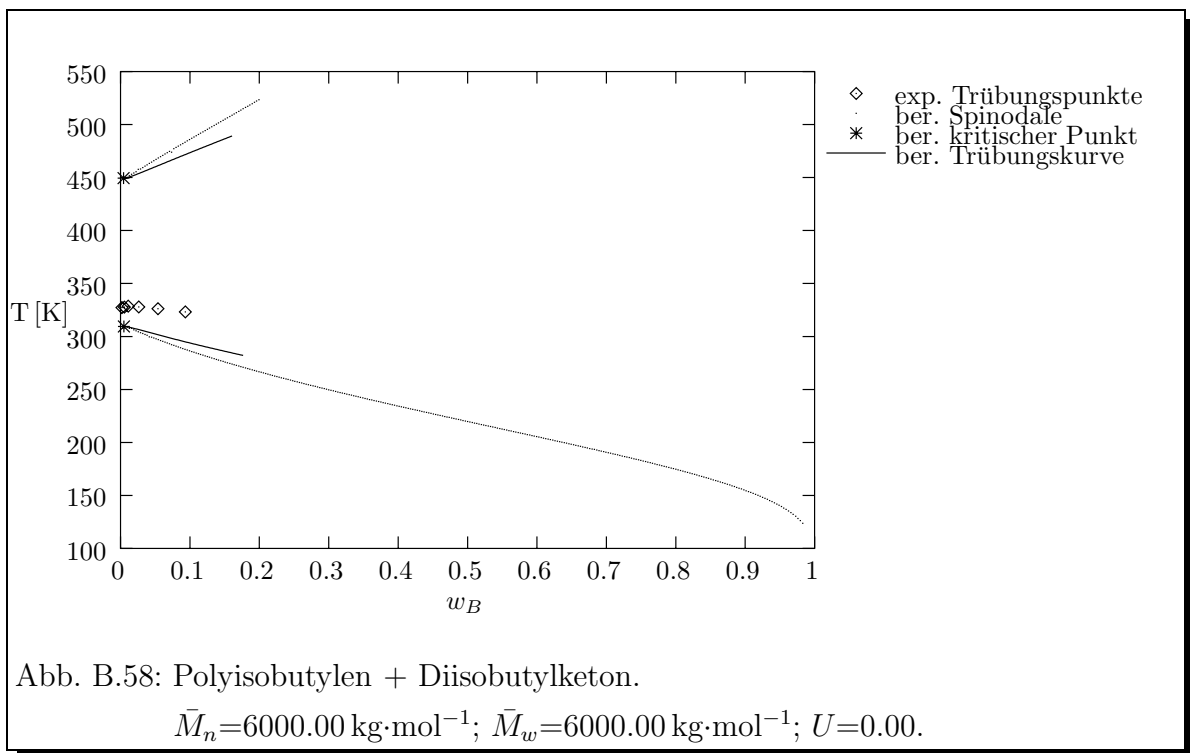


Experimentelle Daten von : *Somcynsky (1982)*



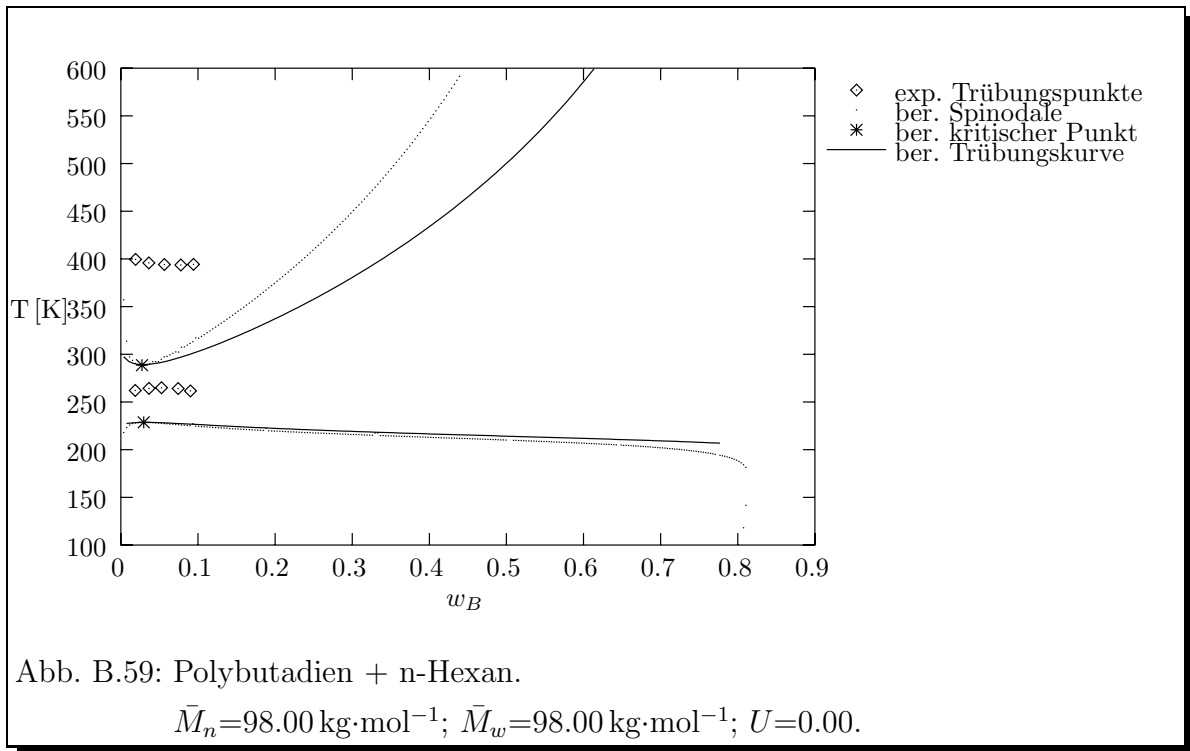
Experimentelle Daten von : *Somcynsky (1982)*

B. Phasendiagramme

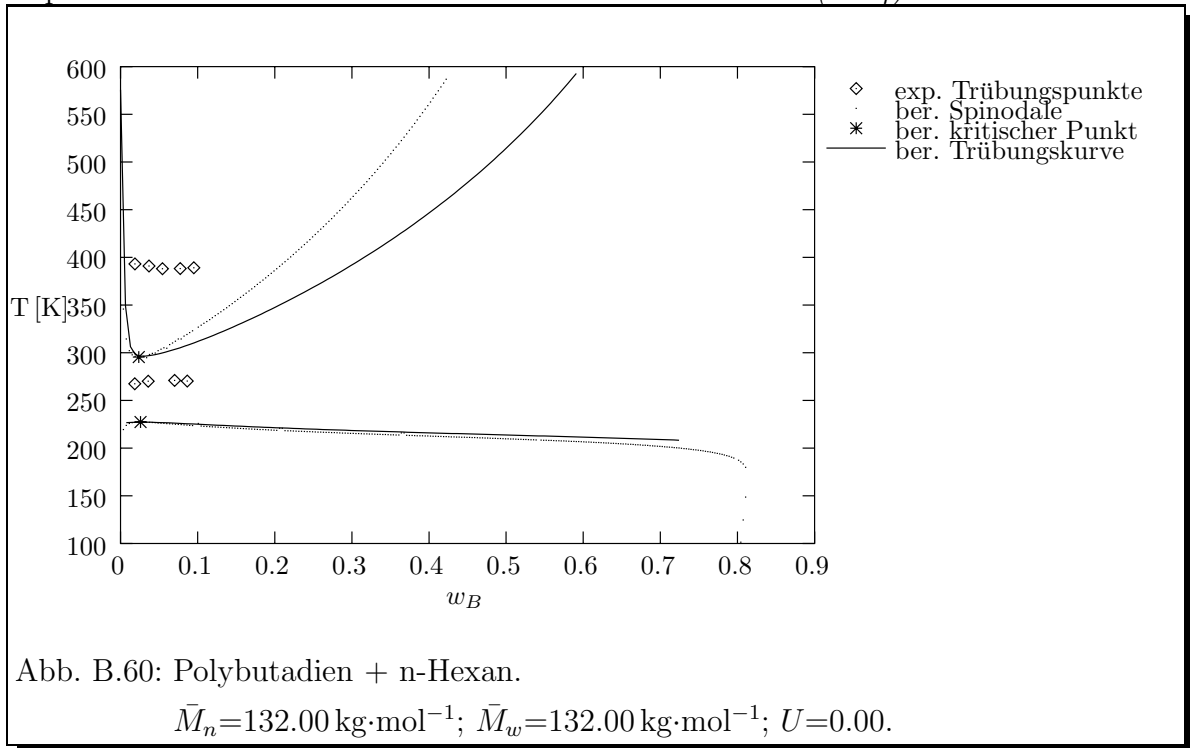


Experimentelle Daten von : *Somcynsky (1982)*

## B.5 Lösungen von Polybutadien in Alkanen



Experimentelle Daten von : *Delmas und De Saint-Romain (1974)*



Experimentelle Daten von : *Delmas und De Saint-Romain (1974)*

## B. Phasendiagramme

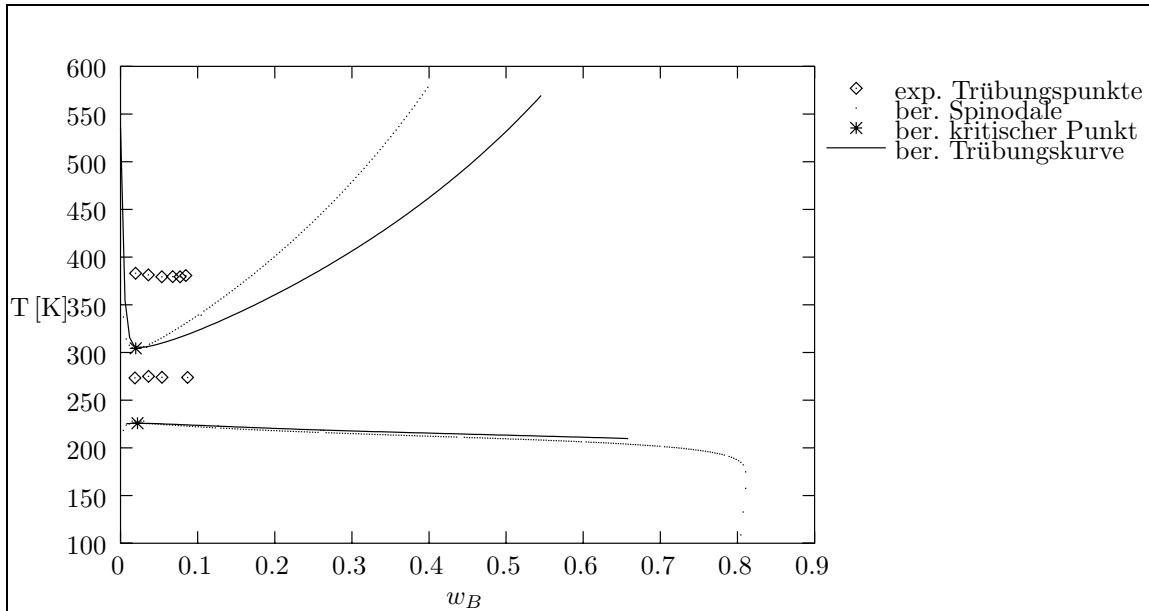


Abb. B.61: Polybutadien + n-Hexan.

$$\bar{M}_n = 191.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}; \bar{M}_w = 191.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}; U = 0.00.$$

Experimentelle Daten von : *Delmas und De Saint-Romain (1974)*

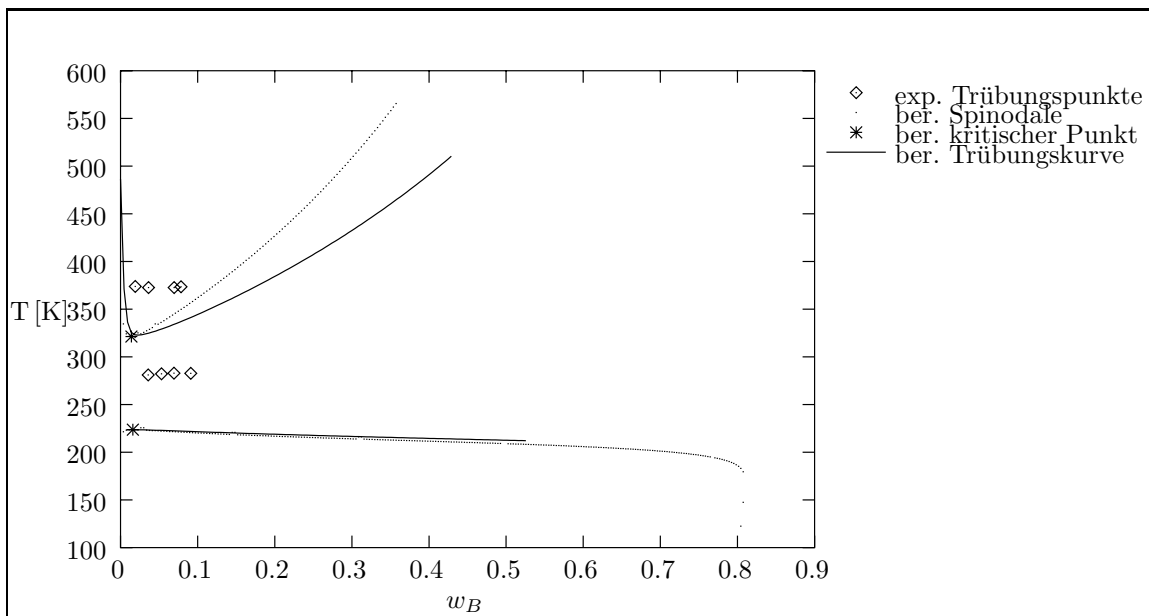


Abb. B.62: Polybutadien + n-Hexan.

$$\bar{M}_n = 376.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}; \bar{M}_w = 376.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}; U = 0.00.$$

Experimentelle Daten von : *Delmas und De Saint-Romain (1974)*

## B. Phasendiagramme

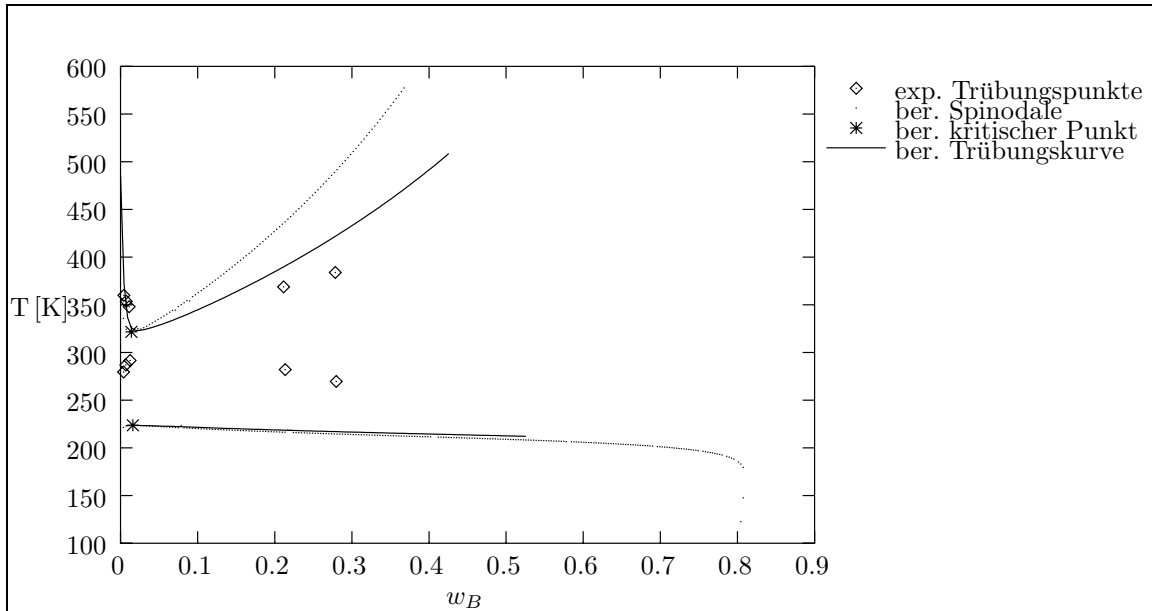


Abb. B.63: Polybutadien + n-Hexan.

$$\bar{M}_n = 380.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}; \bar{M}_w = 380.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}; U = 0.00.$$

Experimentelle Daten von : *Delmas und De Saint-Romain (1974)*

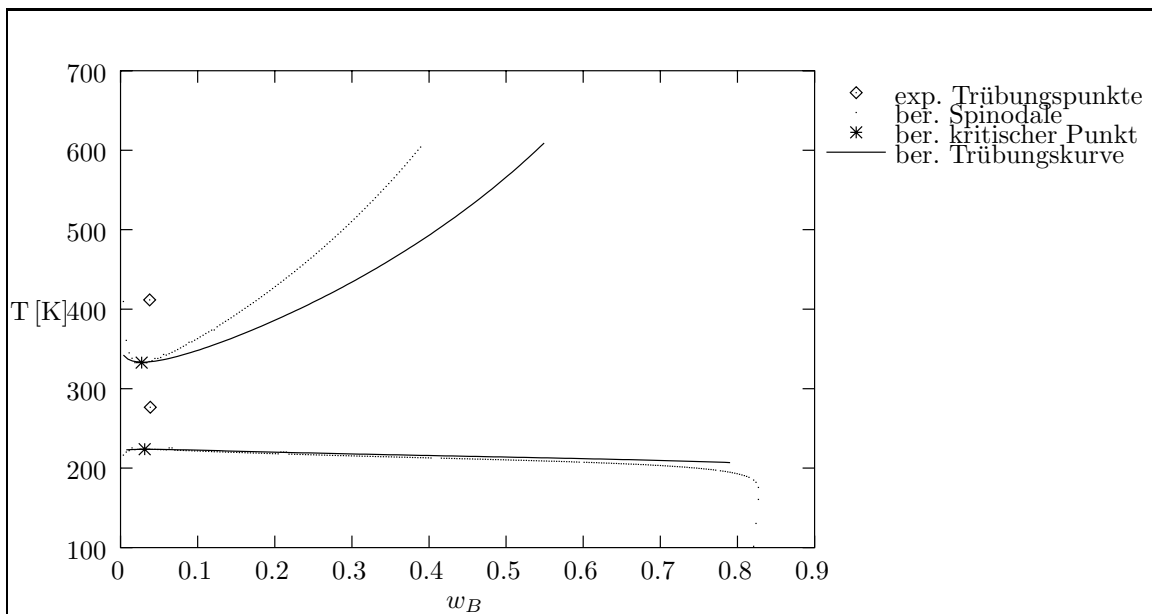
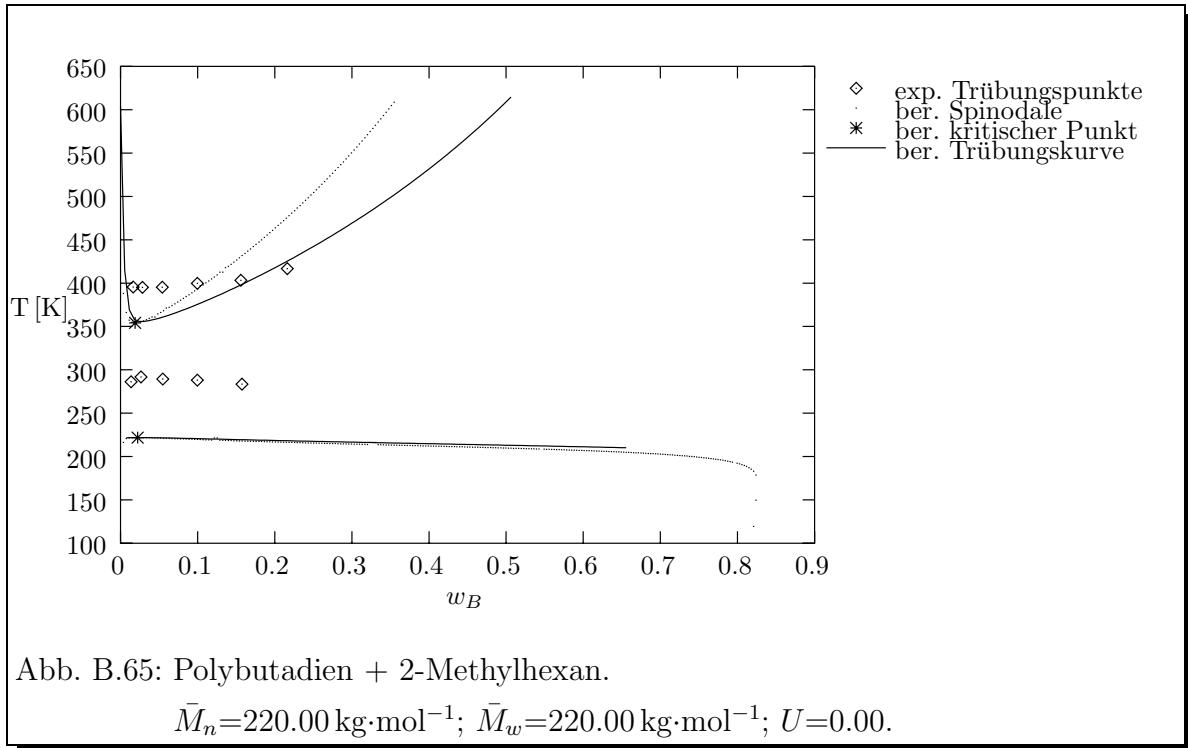


Abb. B.64: Polybutadien + 2-Methylhexan.

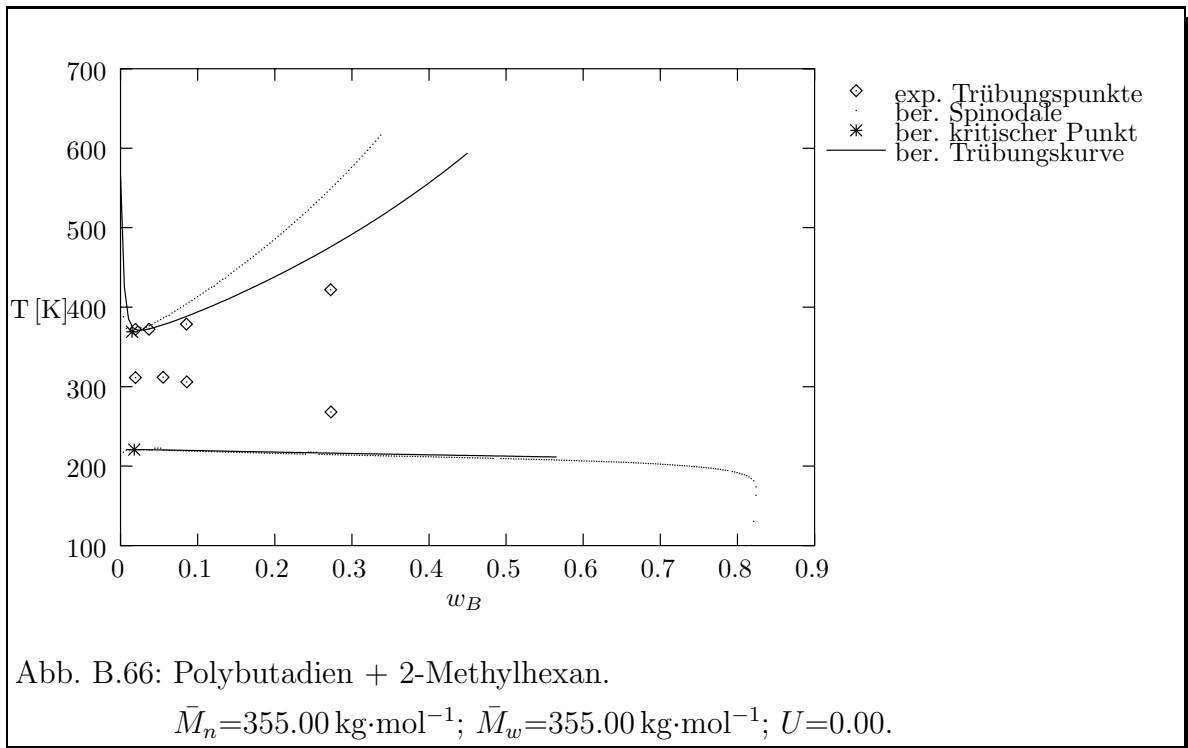
$$\bar{M}_n = 104.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}; \bar{M}_w = 104.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}; U = 0.00.$$

Experimentelle Daten von : *Delmas und De Saint-Romain (1974)*

B. Phasendiagramme



Experimentelle Daten von : *Delmas und De Saint-Romain (1974)*



Experimentelle Daten von : *Delmas und De Saint-Romain (1974)*



B. Phasendiagramme

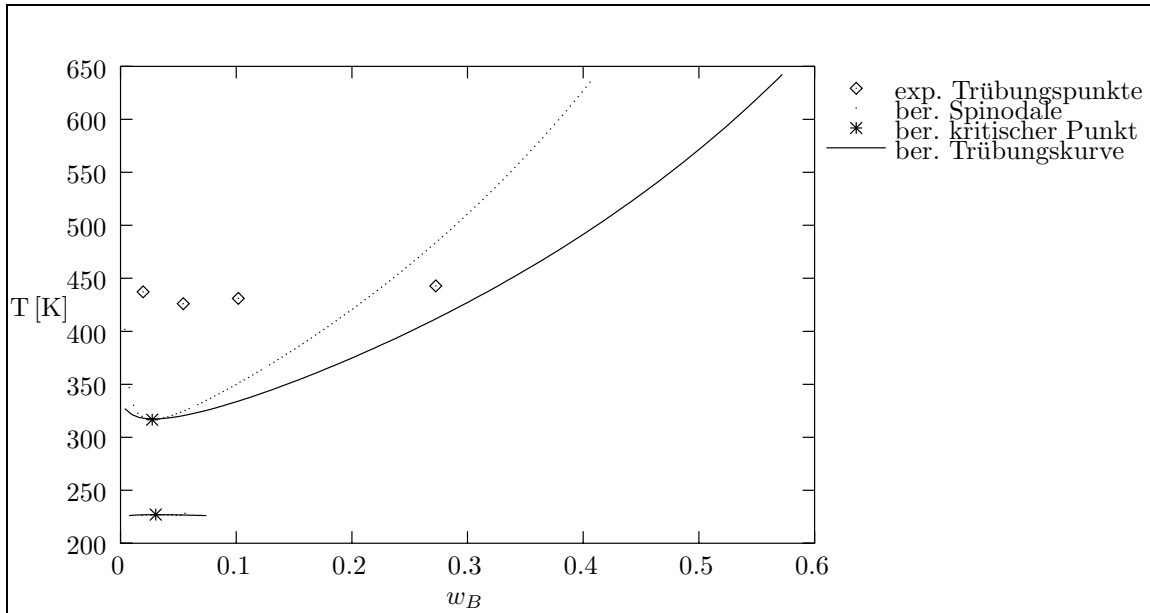


Abb. B.67: Polybutadien + 2,2,3-Trimethylbutan.

$\bar{M}_n=104.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\bar{M}_w=104.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $U=0.00$ .

Experimentelle Daten von : *Delmas und De Saint-Romain (1974)*

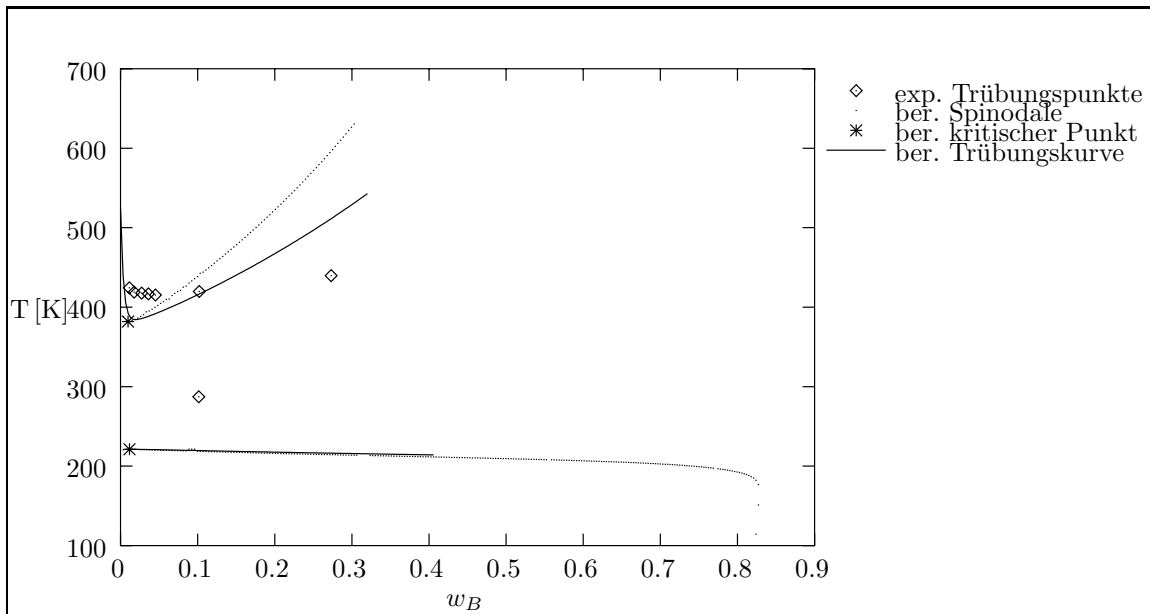


Abb. B.68: Polybutadien + 2,2,3-Trimethylbutan.

$\bar{M}_n=830.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\bar{M}_w=830.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $U=0.00$ .

Experimentelle Daten von : *Delmas und De Saint-Romain (1974)*

B. Phasendiagramme

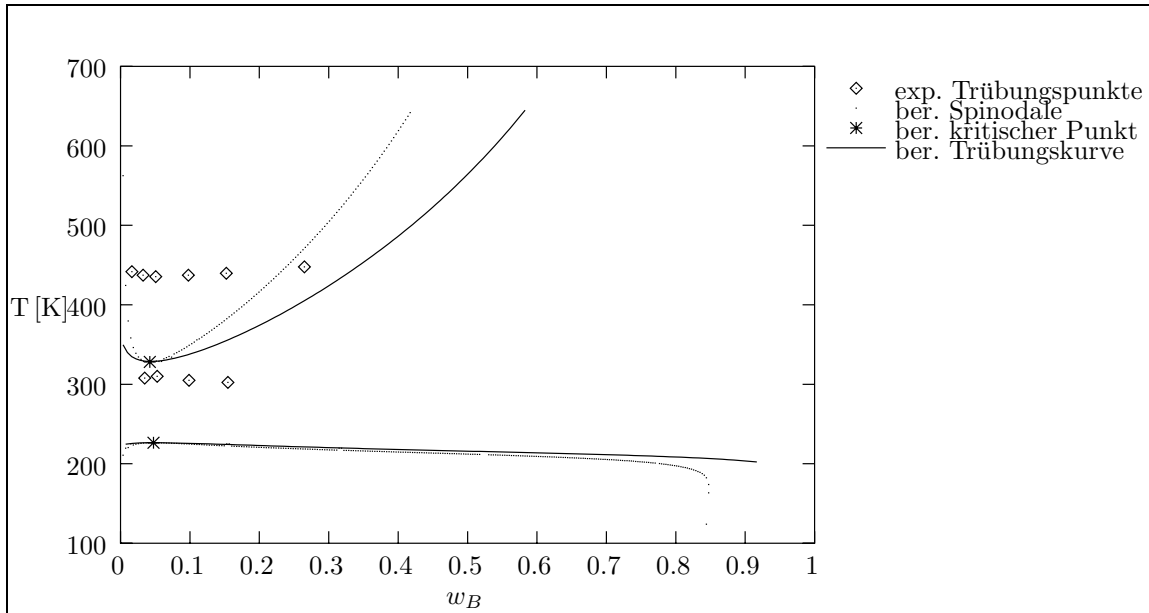


Abb. B.69: Polybutadien + 2,2,4-Trimethylpentan.

$$\bar{M}_n = 44.50 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}; \bar{M}_w = 44.50 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}; U = 0.00.$$

Experimentelle Daten von : *Delmas und De Saint-Romain (1974)*

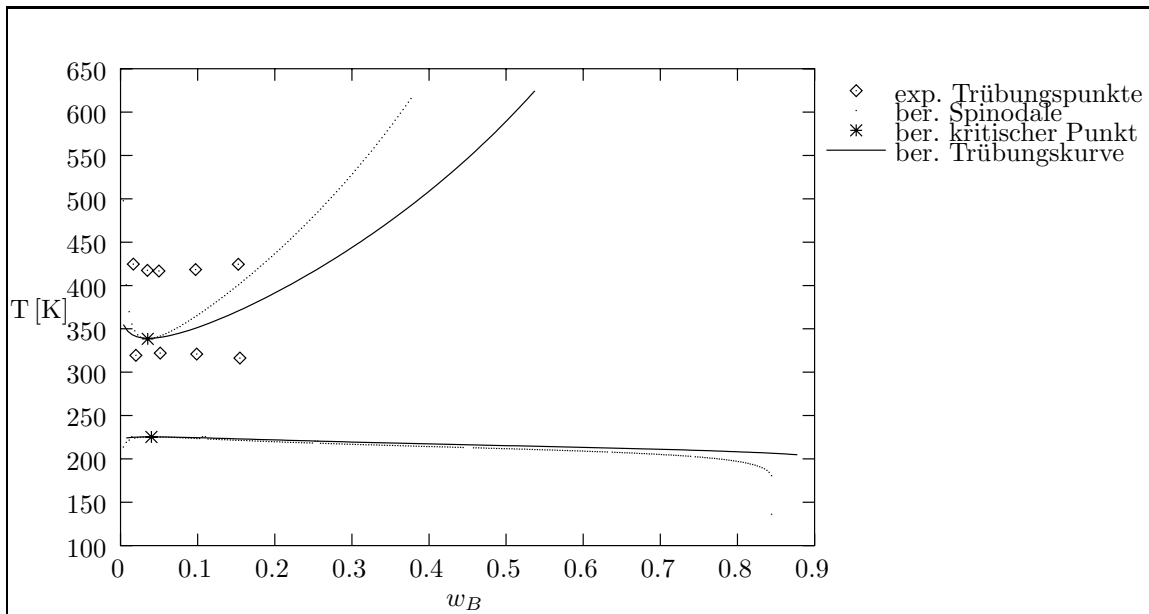


Abb. B.70: Polybutadien + 2,2,4-Trimethylpentan.

$$\bar{M}_n = 65.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}; \bar{M}_w = 65.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}; U = 0.00.$$

Experimentelle Daten von : *Delmas und De Saint-Romain (1974)*

B. Phasendiagramme

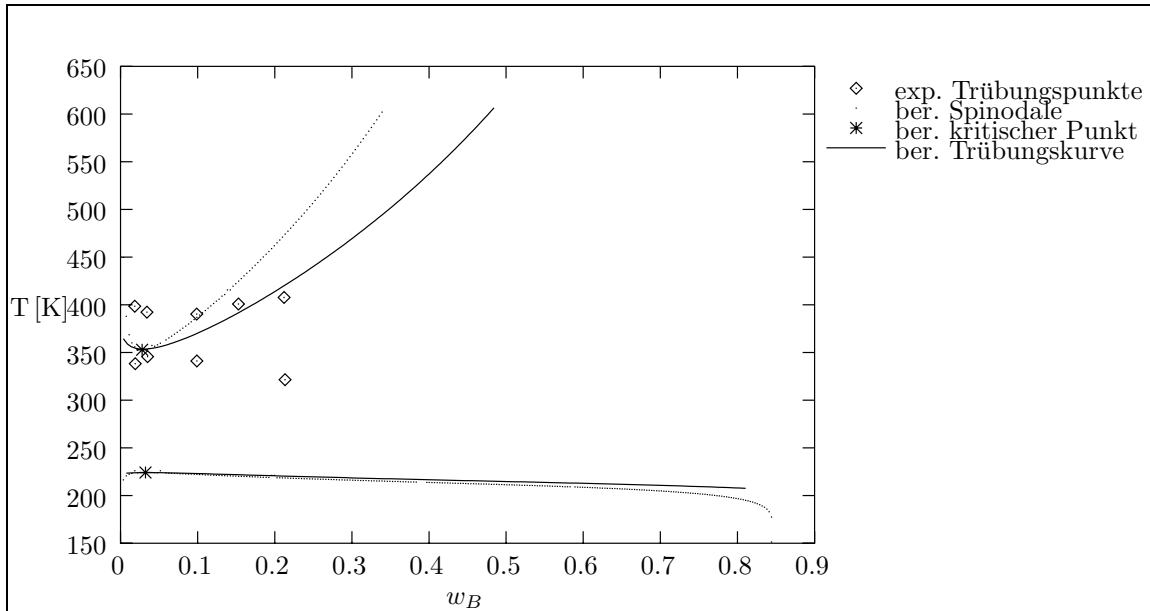


Abb. B.71: Polybutadien + 2,2,4-Trimethylpentan.

$$\bar{M}_n = 104.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}; \bar{M}_w = 104.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}; U = 0.00.$$

Experimentelle Daten von : *Delmas und De Saint-Romain (1974)*

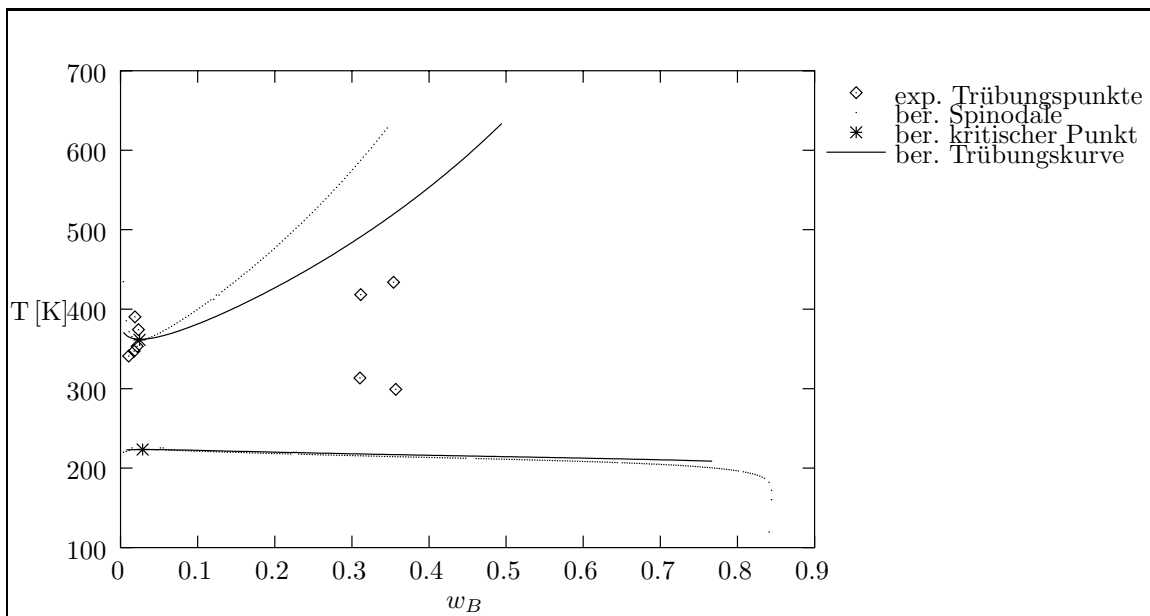
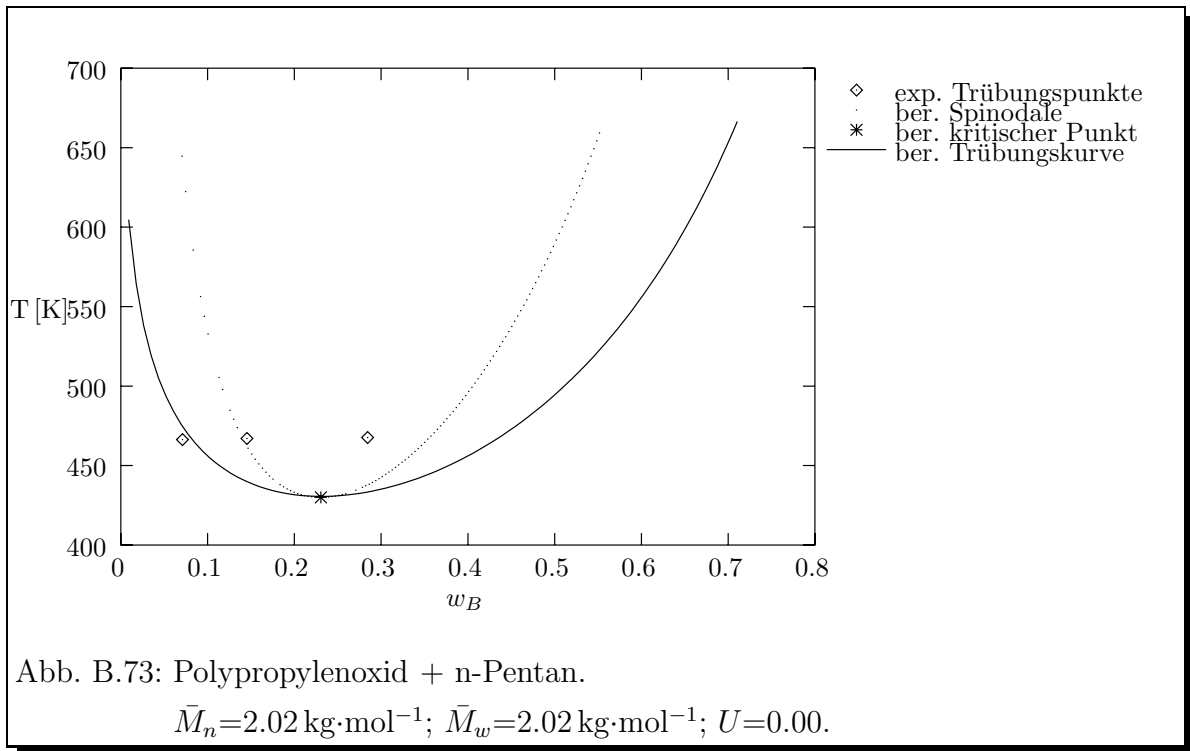


Abb. B.72: Polybutadien + 2,2,4-Trimethylpentan.

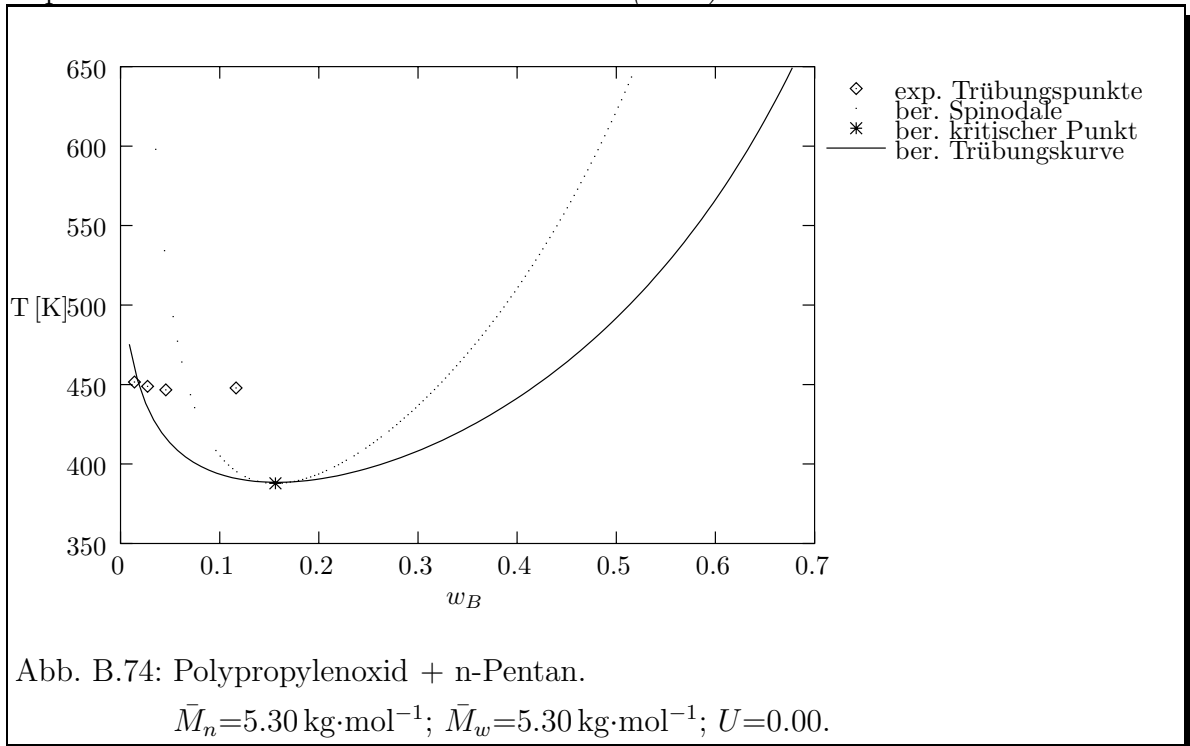
$$\bar{M}_n = 135.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}; \bar{M}_w = 135.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}; U = 0.00.$$

Experimentelle Daten von : *Delmas und De Saint-Romain (1974)*

## B.6 Lösungen von Polypropylenoxid in n-Pentan

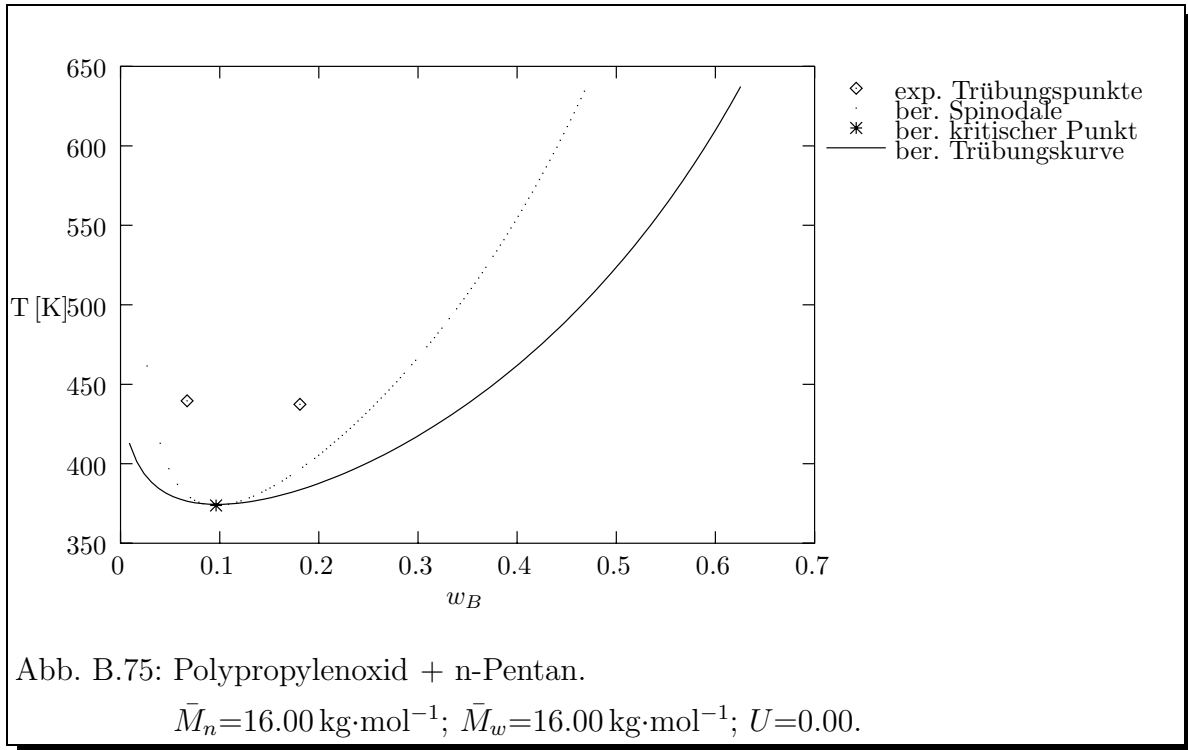


Experimentelle Daten von : *Allen und Baker (1965)*

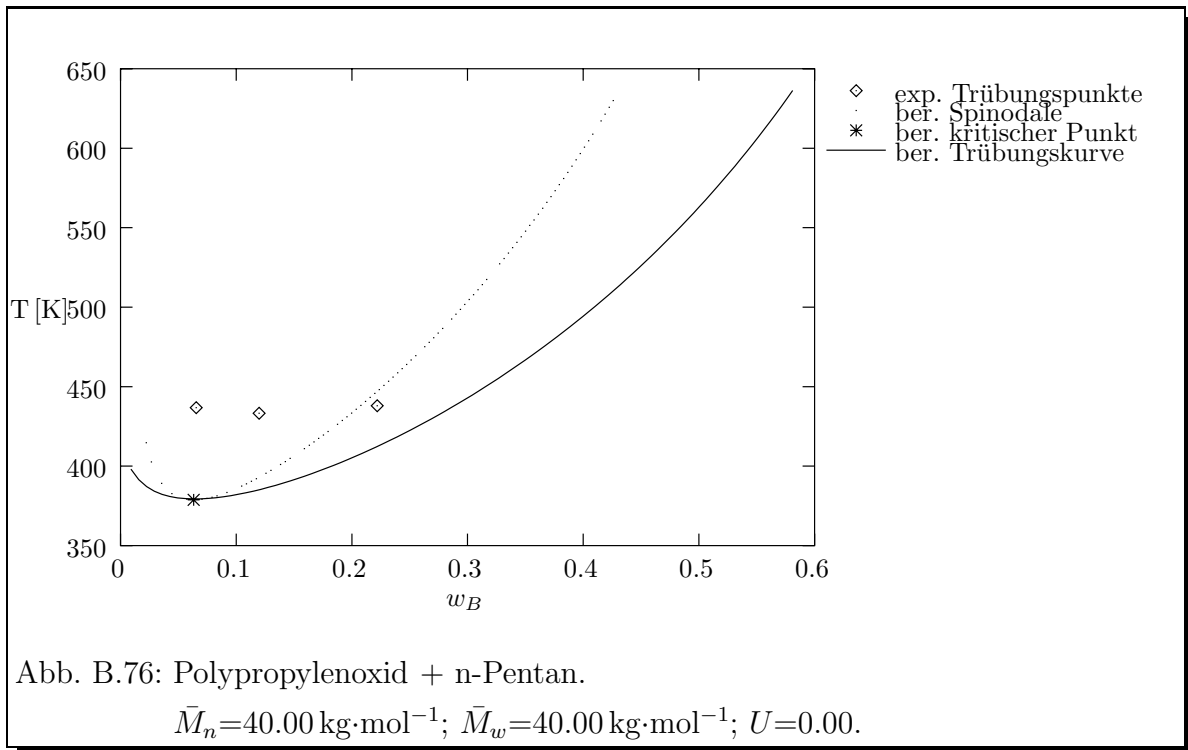


Experimentelle Daten von : *Allen und Baker (1965)*

B. Phasendiagramme

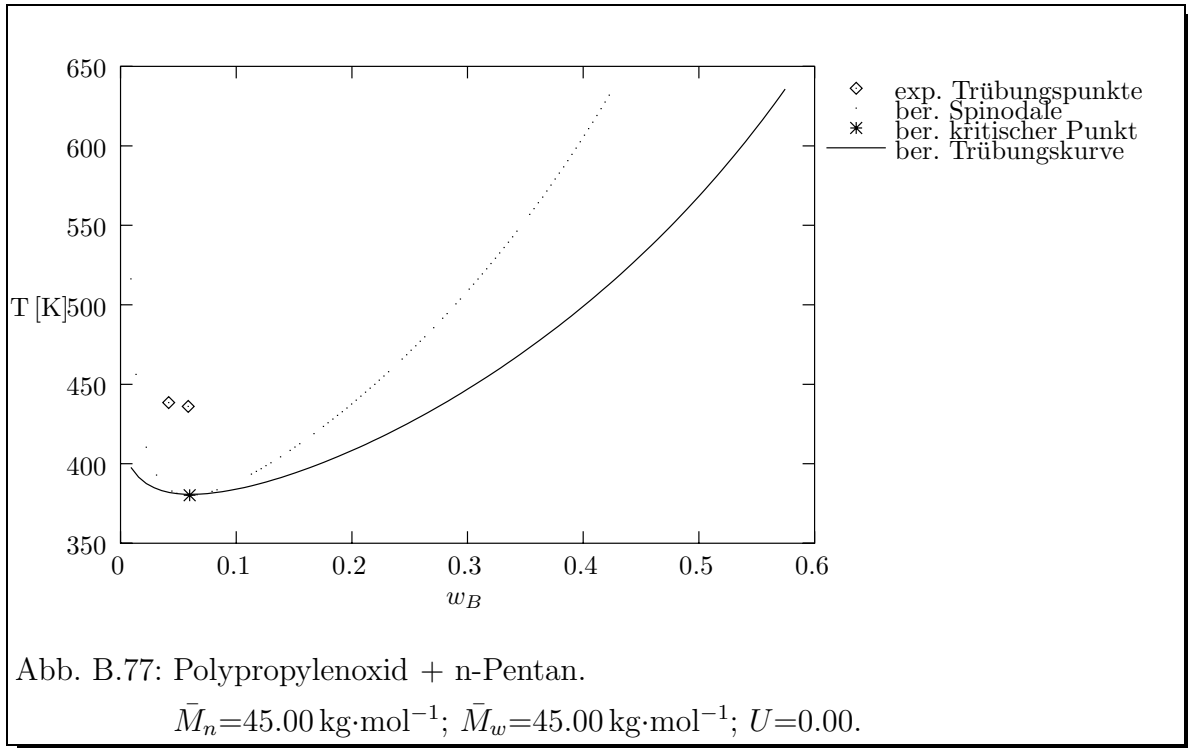


Experimentelle Daten von : *Allen und Baker (1965)*

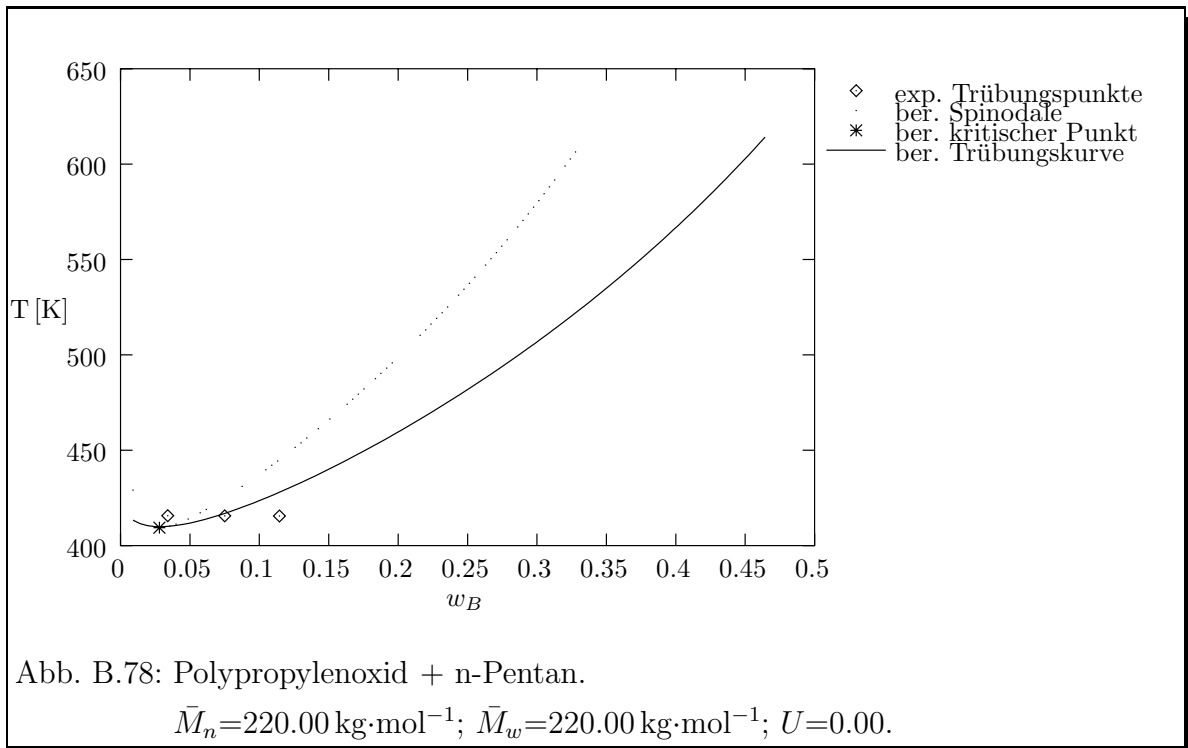


Experimentelle Daten von : *Allen und Baker (1965)*

B. Phasendiagramme

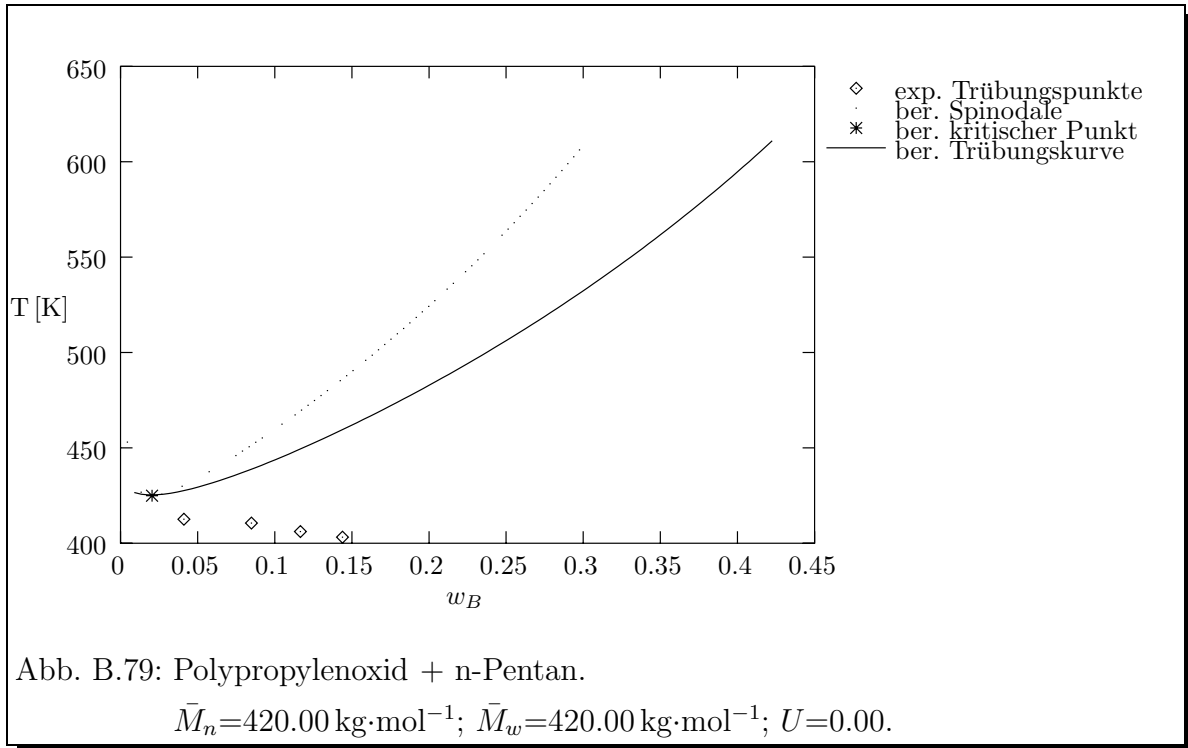


Experimentelle Daten von : *Allen und Baker (1965)*

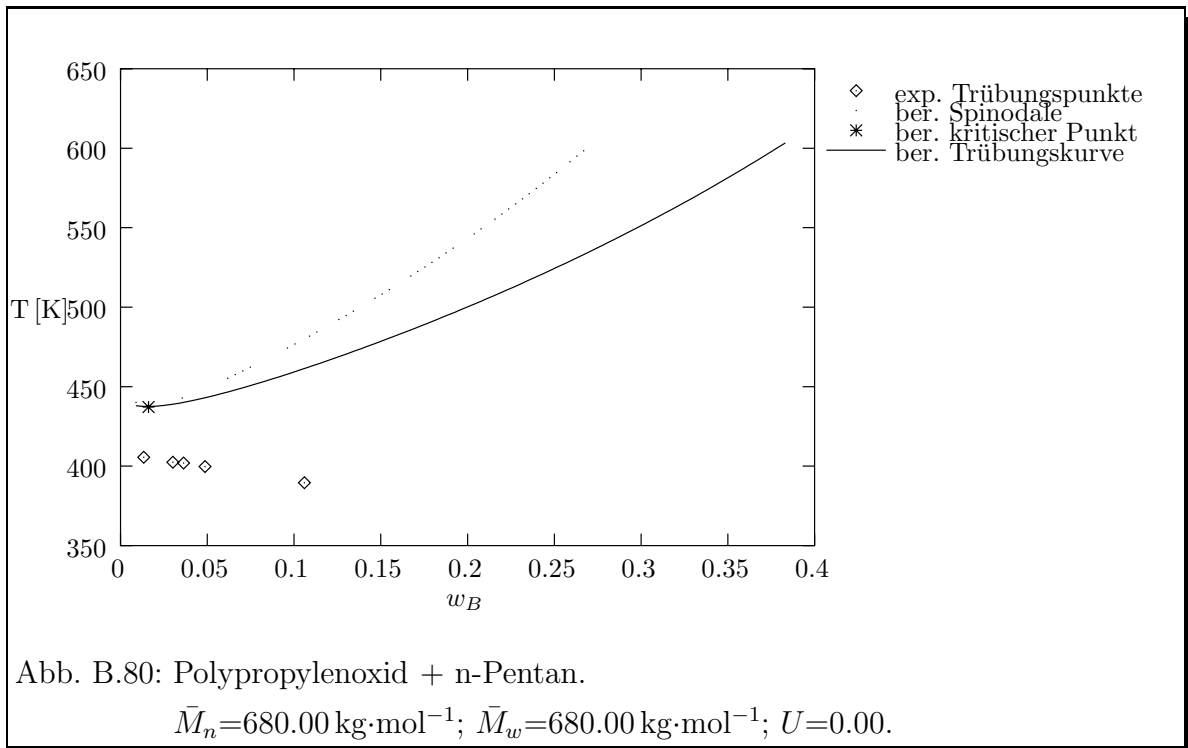


Experimentelle Daten von : *Allen und Baker (1965)*

B. Phasendiagramme

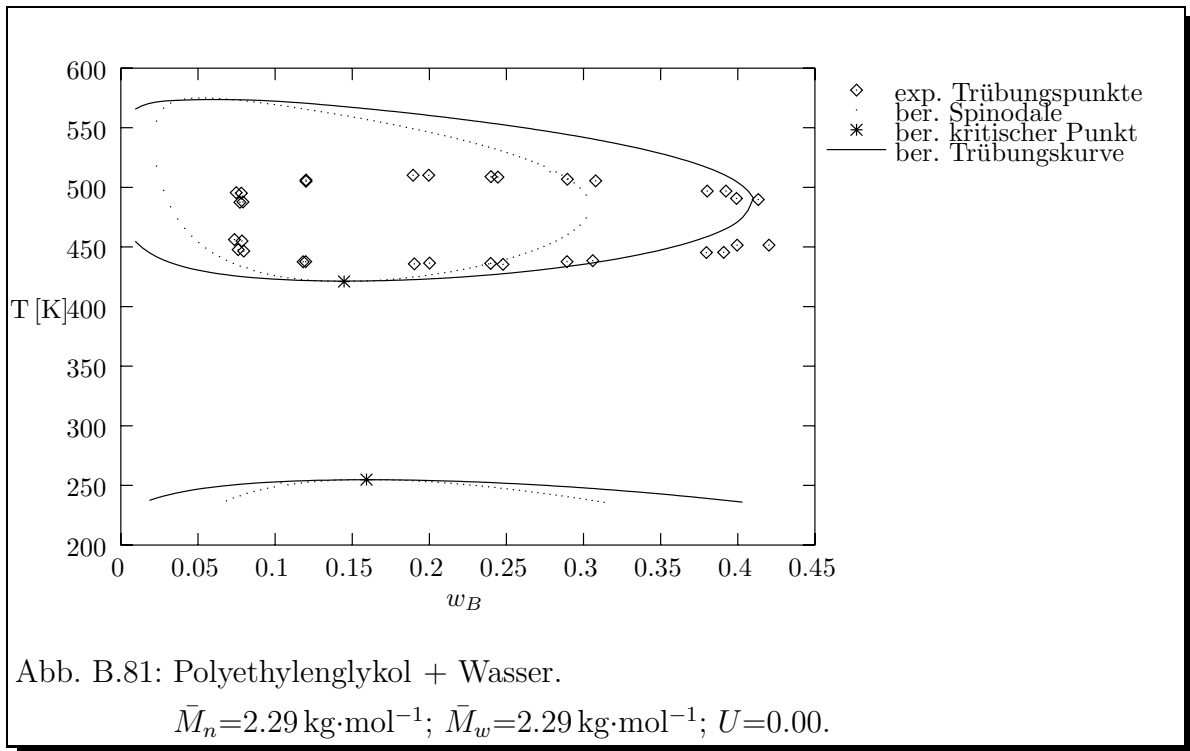


Experimentelle Daten von : *Allen und Baker (1965)*

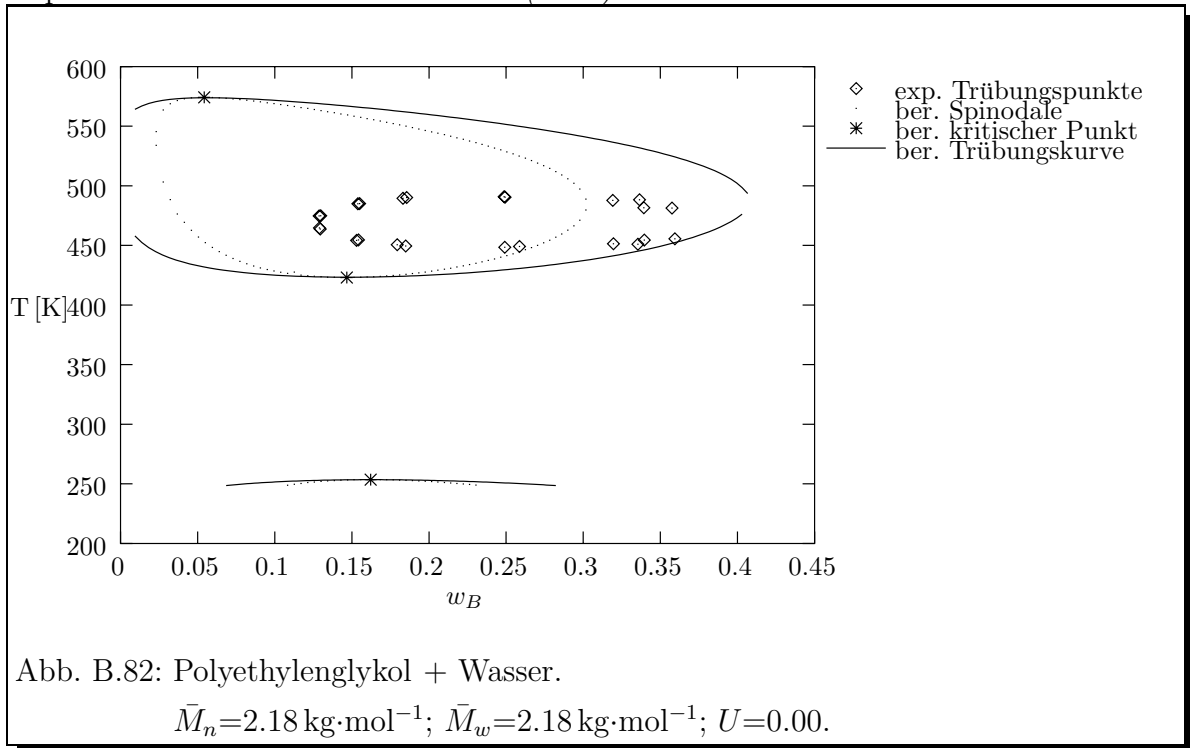


Experimentelle Daten von : *Allen und Baker (1965)*

## B.7 Lösungen von Polyether in Wasser



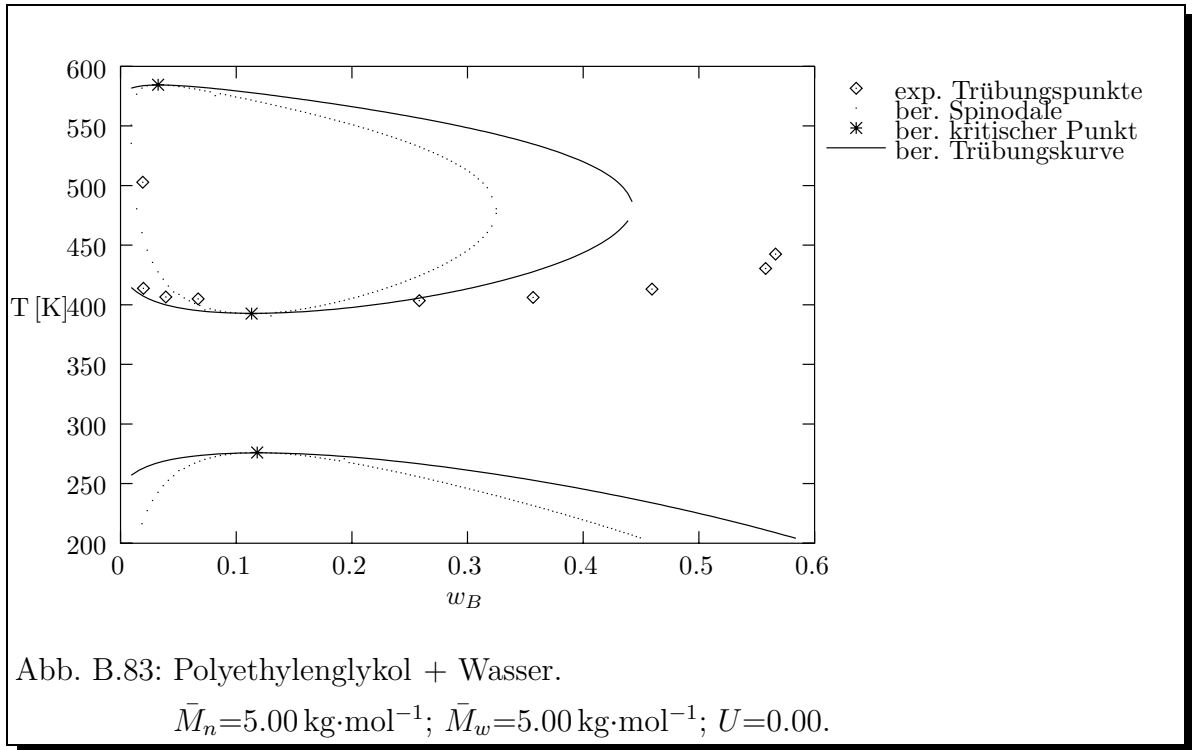
Experimentelle Daten von : Yu et al. (1993)



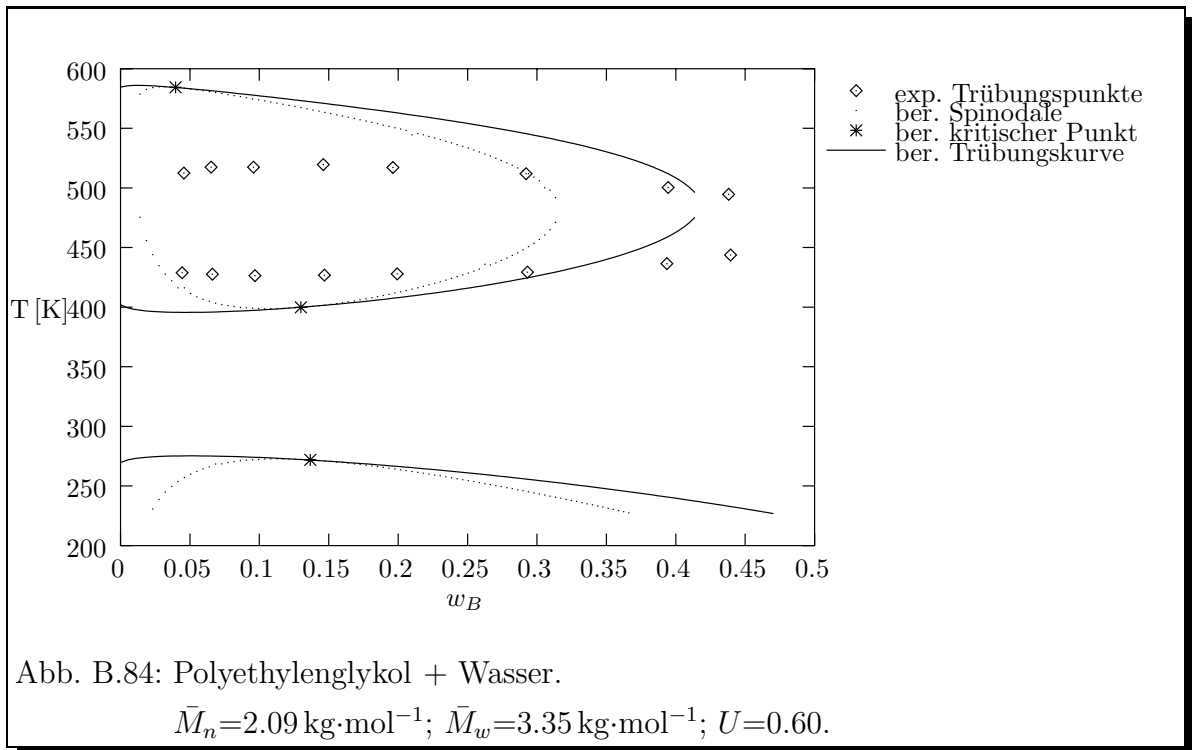
Experimentelle Daten von : Yu et al. (1993)



B. Phasendiagramme

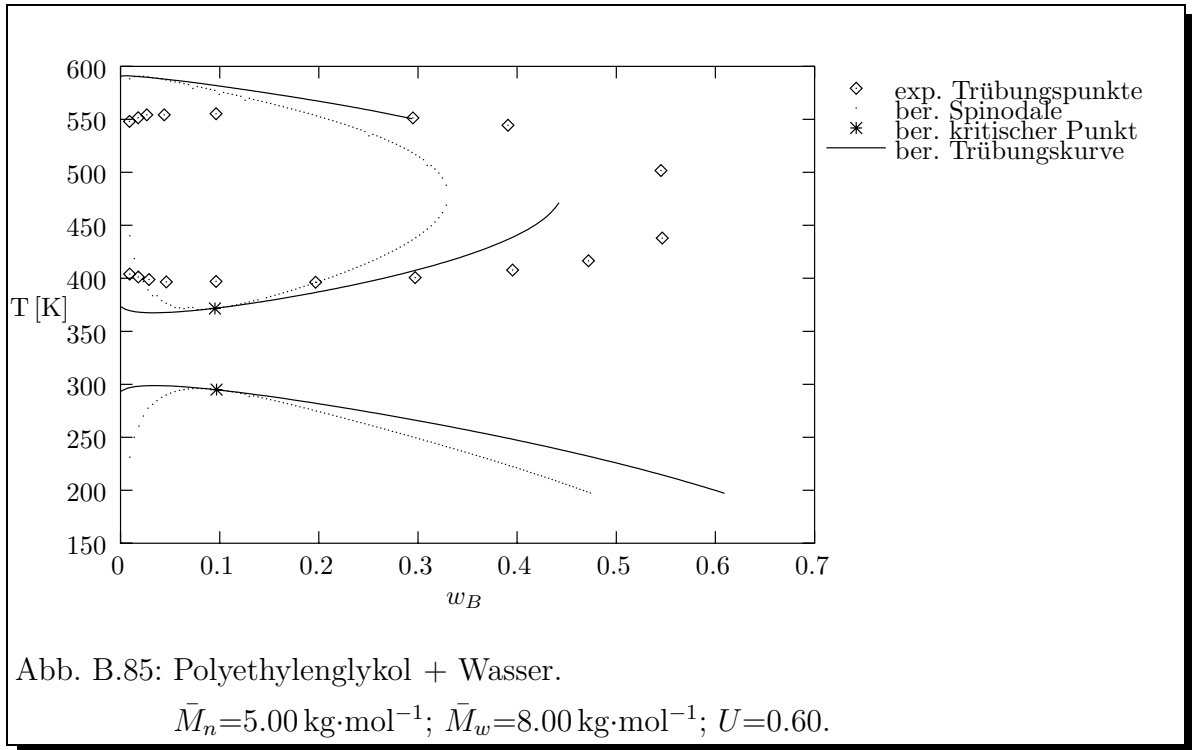


Experimentelle Daten von : *Yu et al. (1993)*

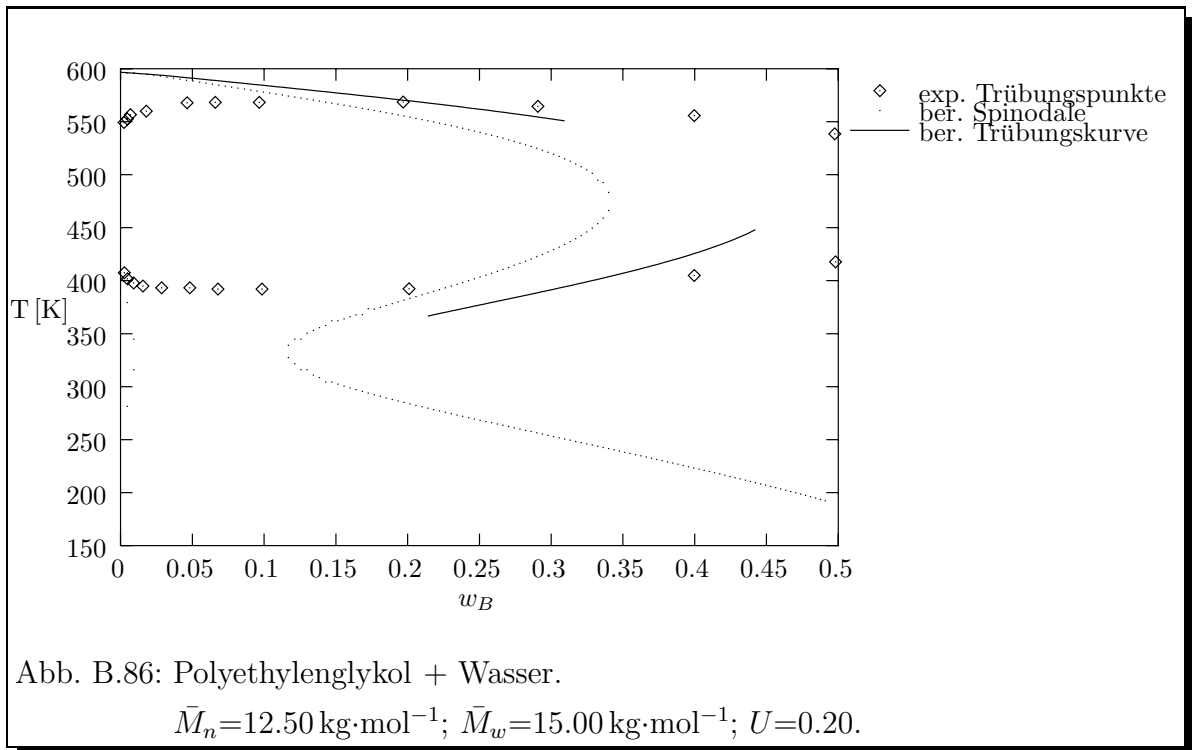


Experimentelle Daten von : *Bae et al. (1991)*

B. Phasendiagramme



Experimentelle Daten von : *Bae et al. (1991)*



Experimentelle Daten von : *Bae et al. (1991)*

B. Phasendiagramme

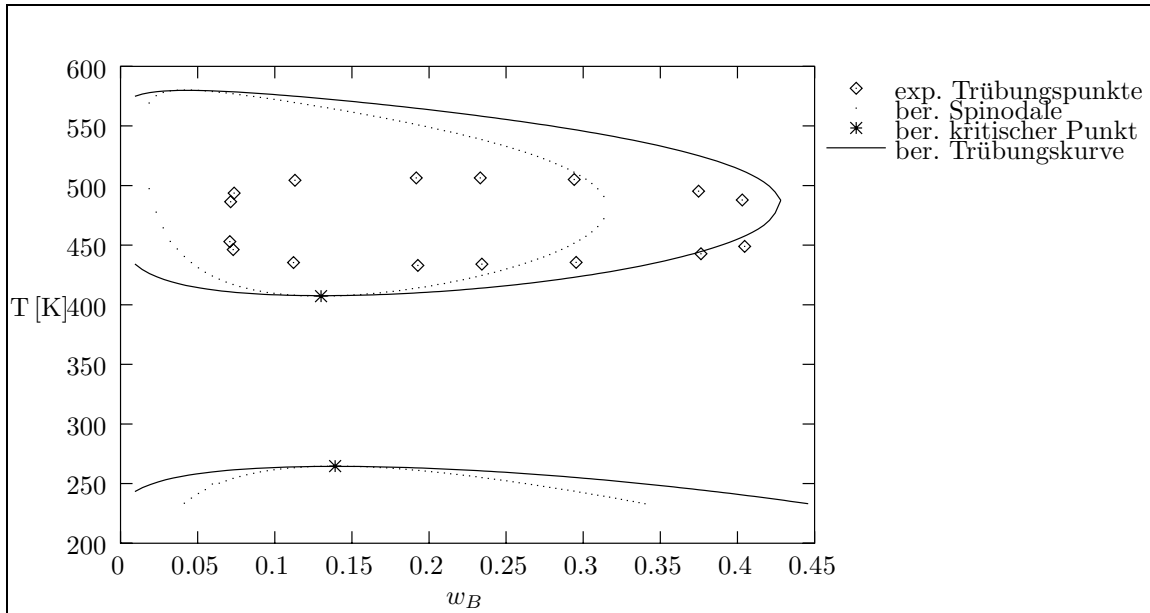


Abb. B.87: Polyethylenglykol + Wasser.

$$\bar{M}_n = 3.29 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}; \bar{M}_w = 3.29 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}; U = 0.00.$$

Experimentelle Daten von : *Bae et al. (1991)*

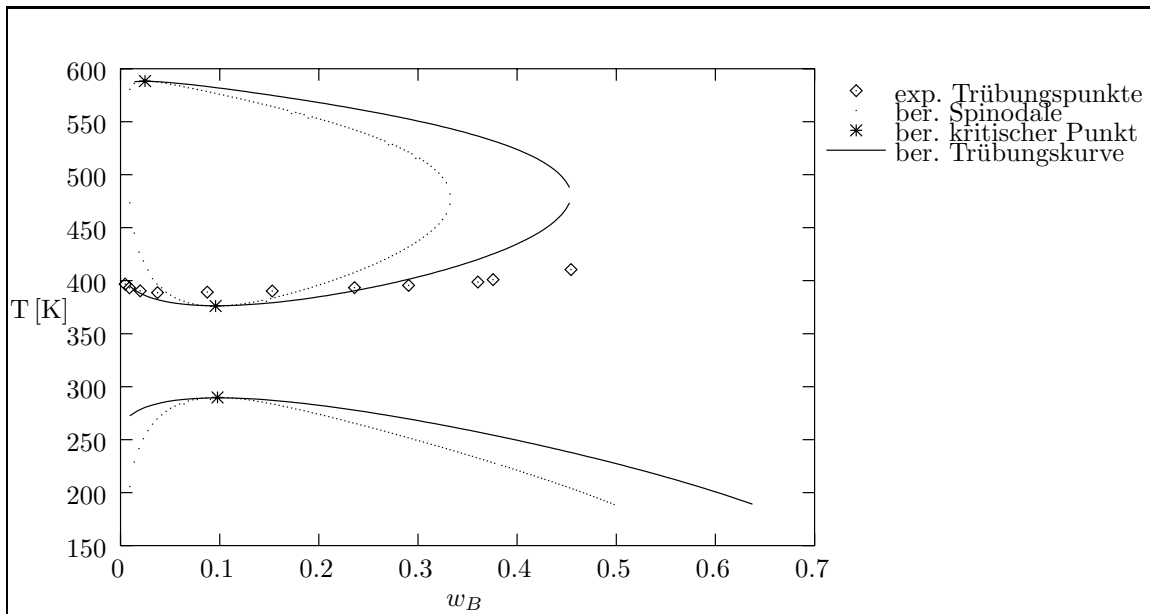
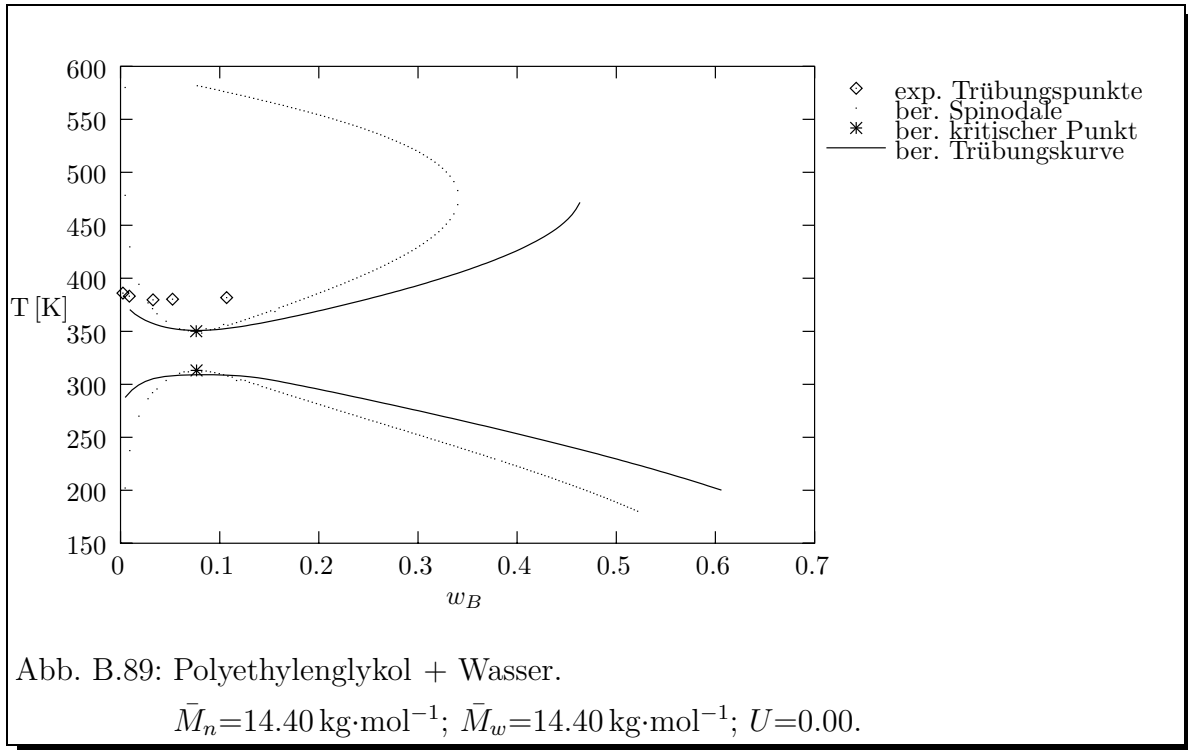


Abb. B.88: Polyethylenglykol + Wasser.

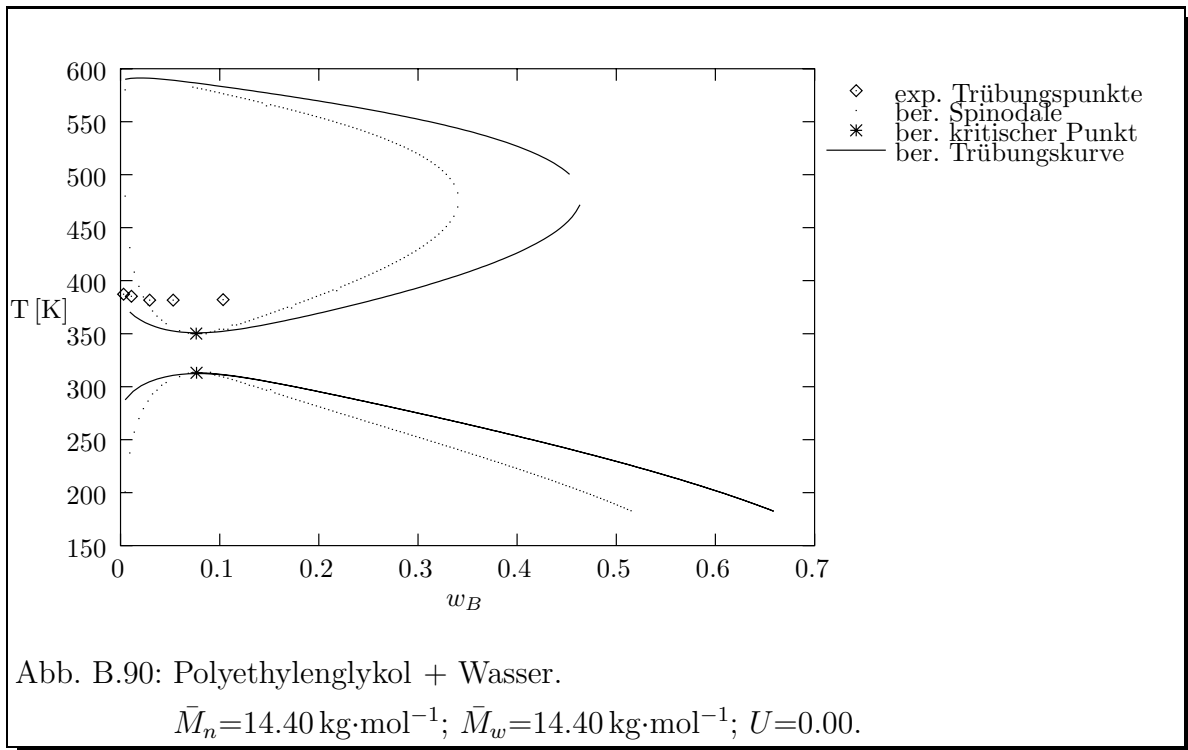
$$\bar{M}_n = 8.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}; \bar{M}_w = 8.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}; U = 0.00.$$

Experimentelle Daten von : *Bae et al. (1991)*

B. Phasendiagramme



Experimentelle Daten von : *Bae et al. (1991)*



Experimentelle Daten von : *Rasmussen und Rasmussen (1989)*

B. Phasendiagramme

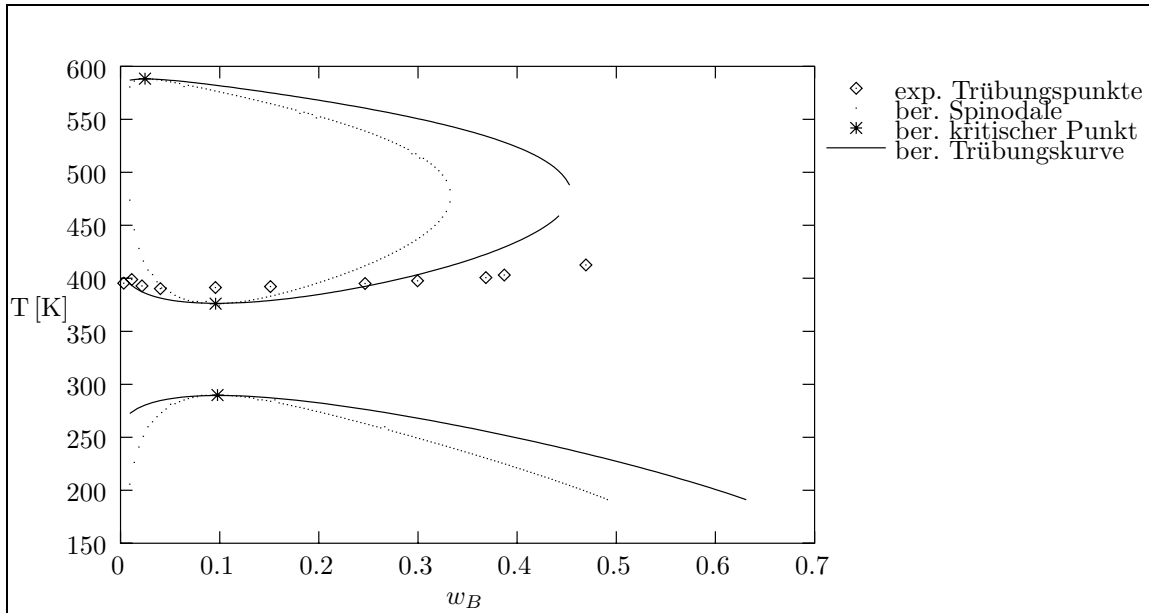


Abb. B.91: Polyethylenglykol + Wasser.

$$\bar{M}_n=8.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}; \bar{M}_w=8.00 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}; U=0.00.$$

Experimentelle Daten von : *Rasmussen und Rasmussen (1989)*

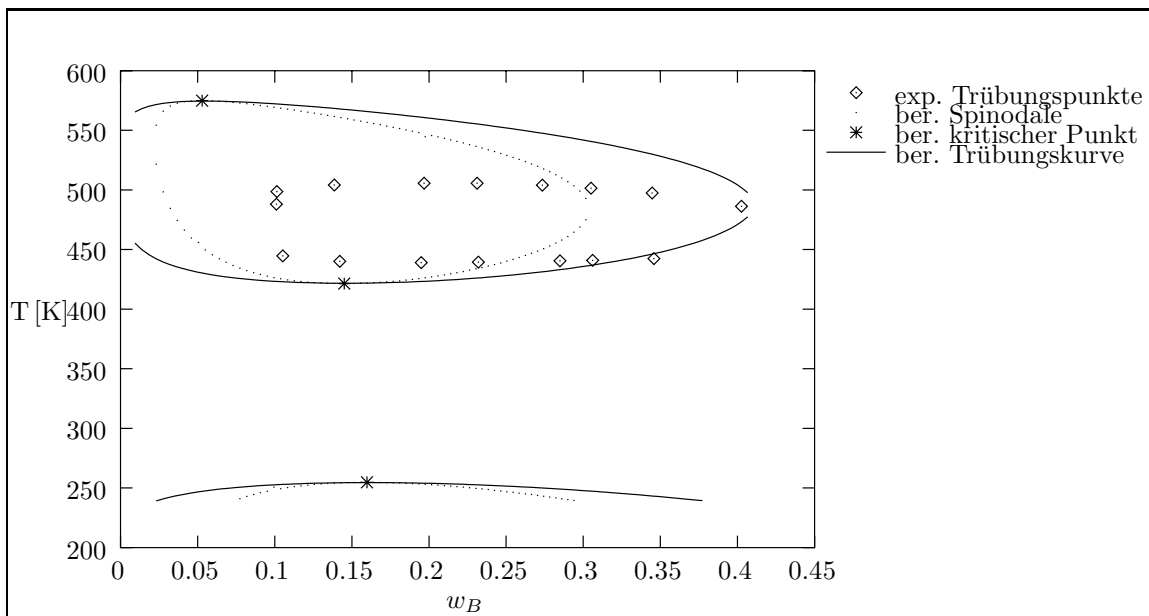
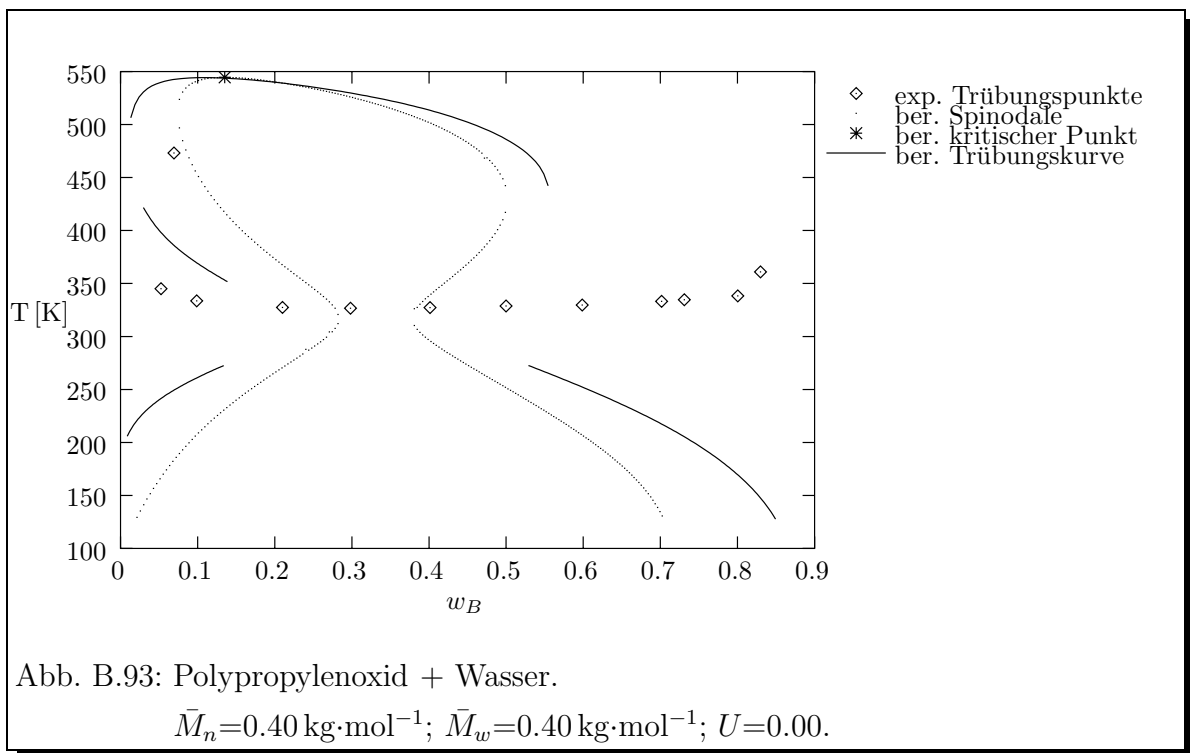


Abb. B.92: Polyethylenglykol + Wasser.

$$\bar{M}_n=2.27 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}; \bar{M}_w=2.27 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}; U=0.00.$$

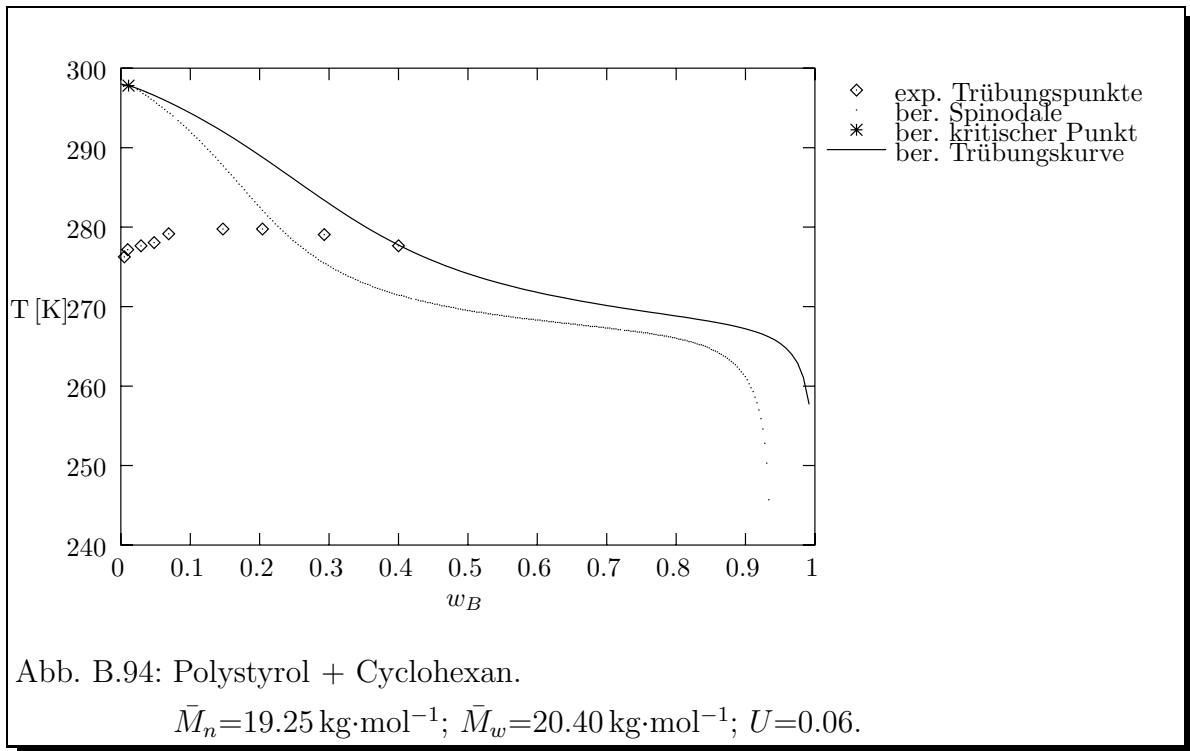
Experimentelle Daten von : *Rasmussen und Rasmussen (1989)*

## B. Phasendiagramme

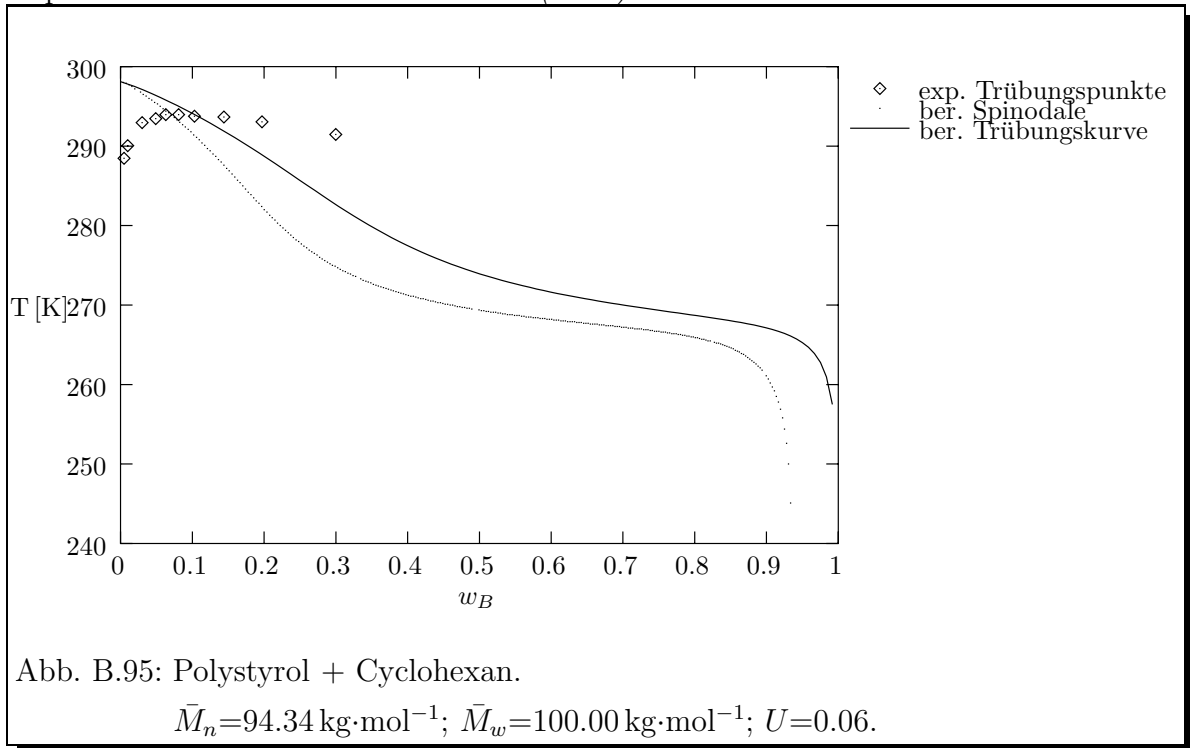


Experimentelle Daten von : *Yu et al. (1993)*

## B.8 Lösungen von Polystyrol in Cyclohexan

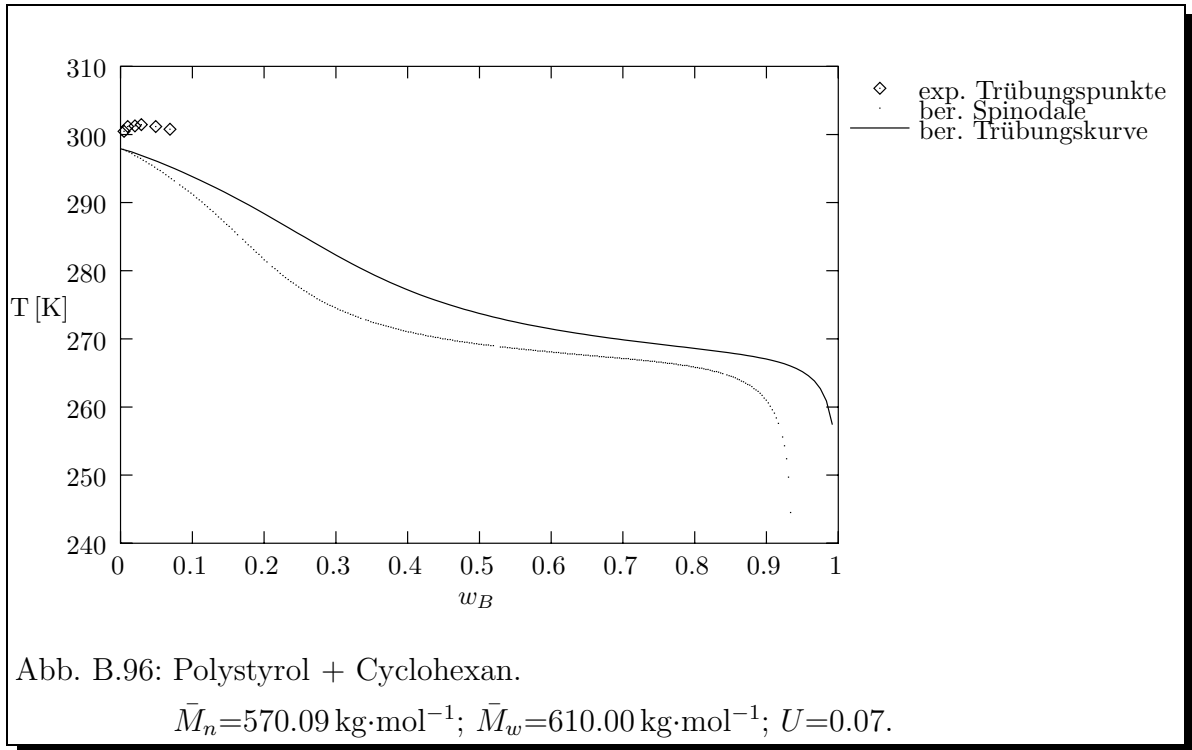


Experimentelle Daten von : *Bae et al. (1991)*

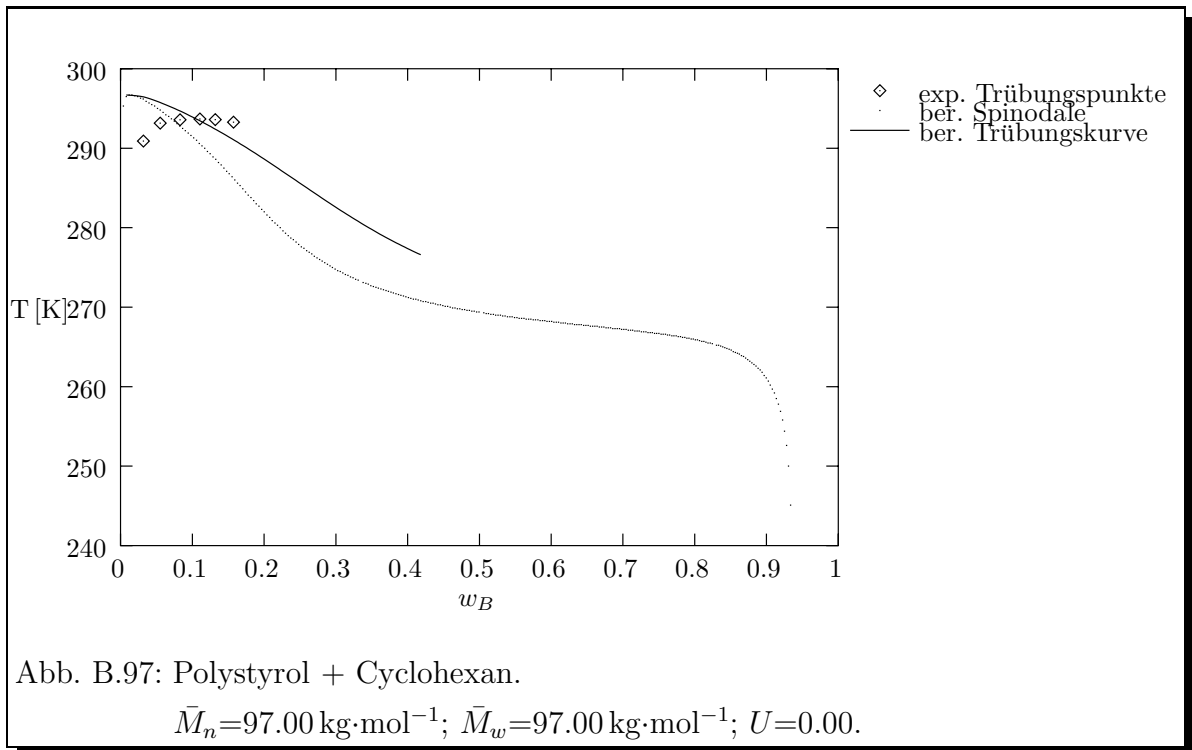


Experimentelle Daten von : *Bae et al. (1991)*

B. Phasendiagramme



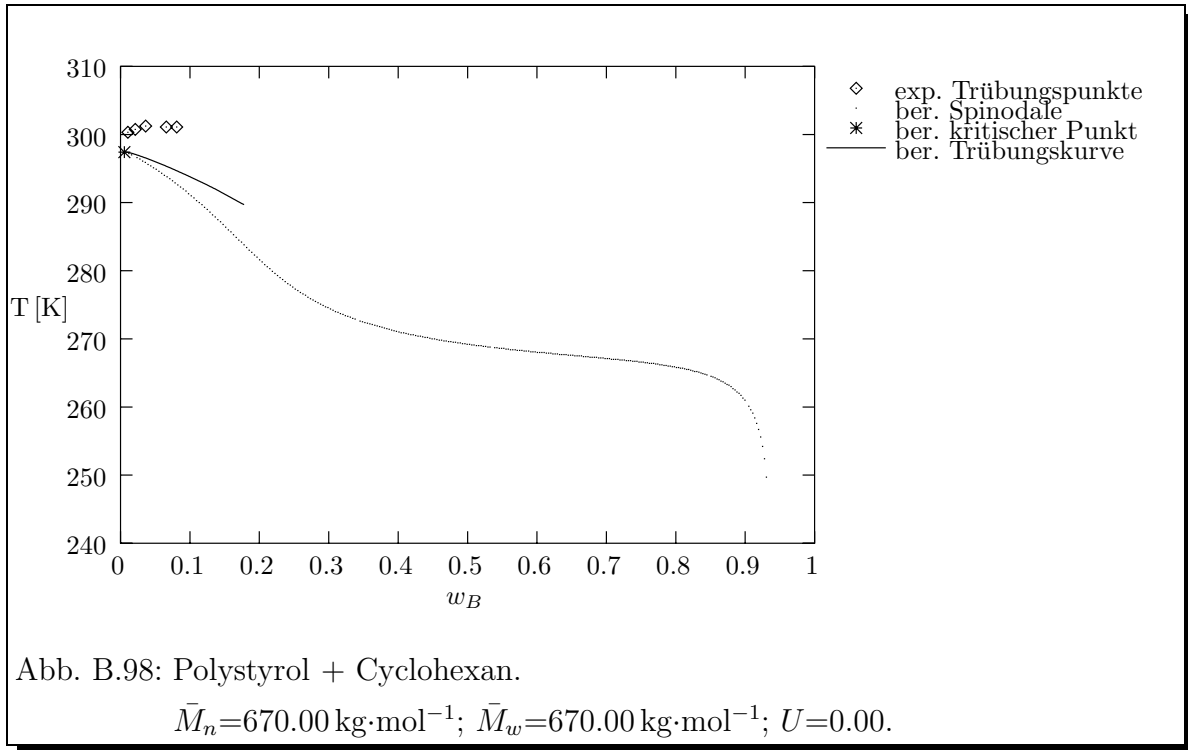
Experimentelle Daten von : *Bae et al. (1991)*



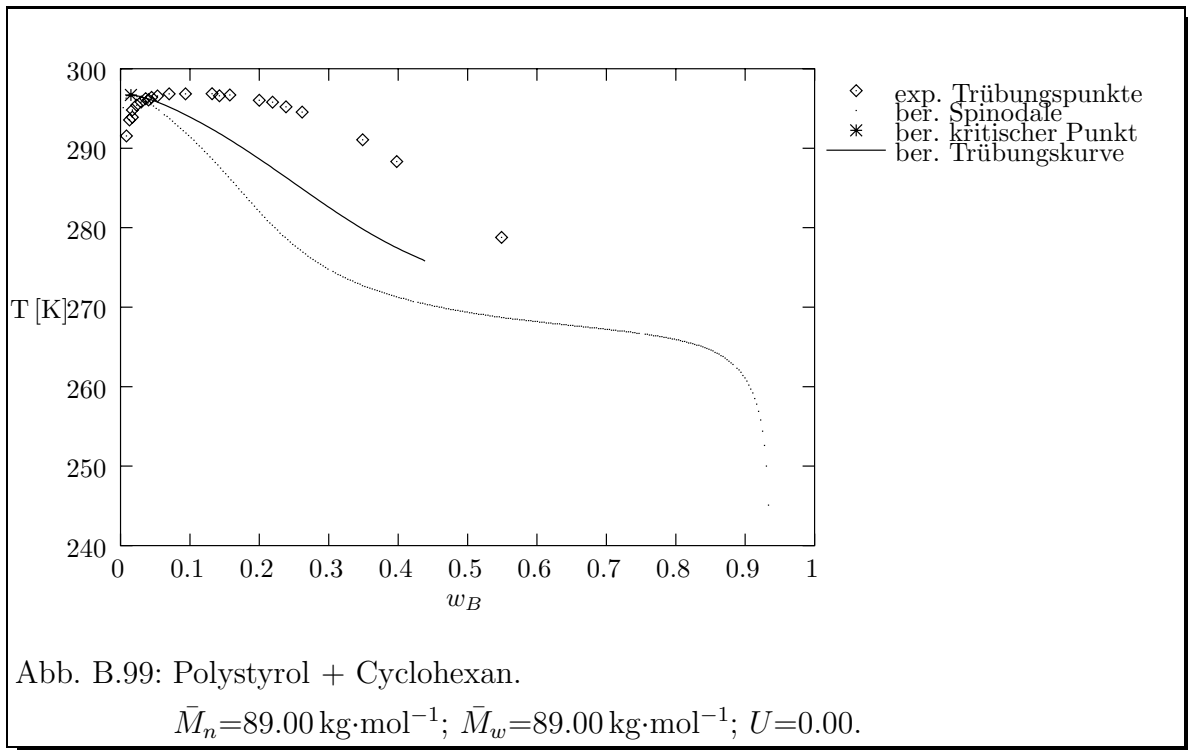
Experimentelle Daten von : *Bae et al. (1991)*



B. Phasendiagramme

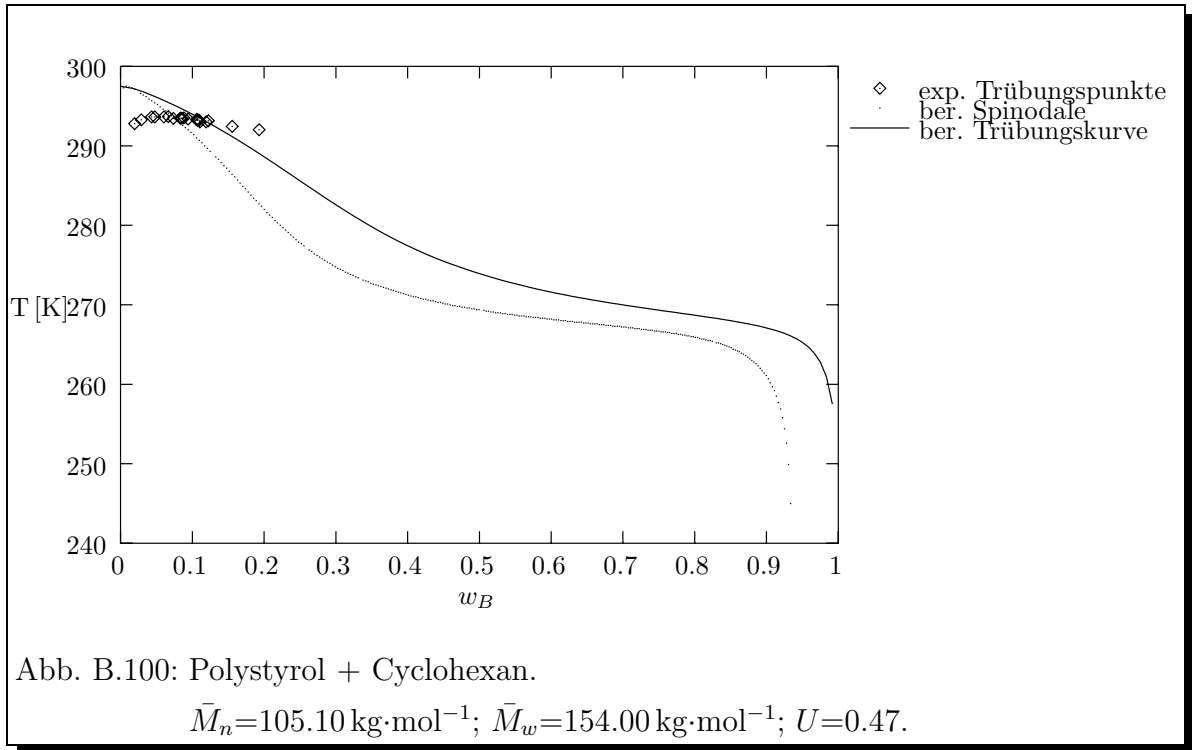


Experimentelle Daten von : *Bae et al. (1991)*

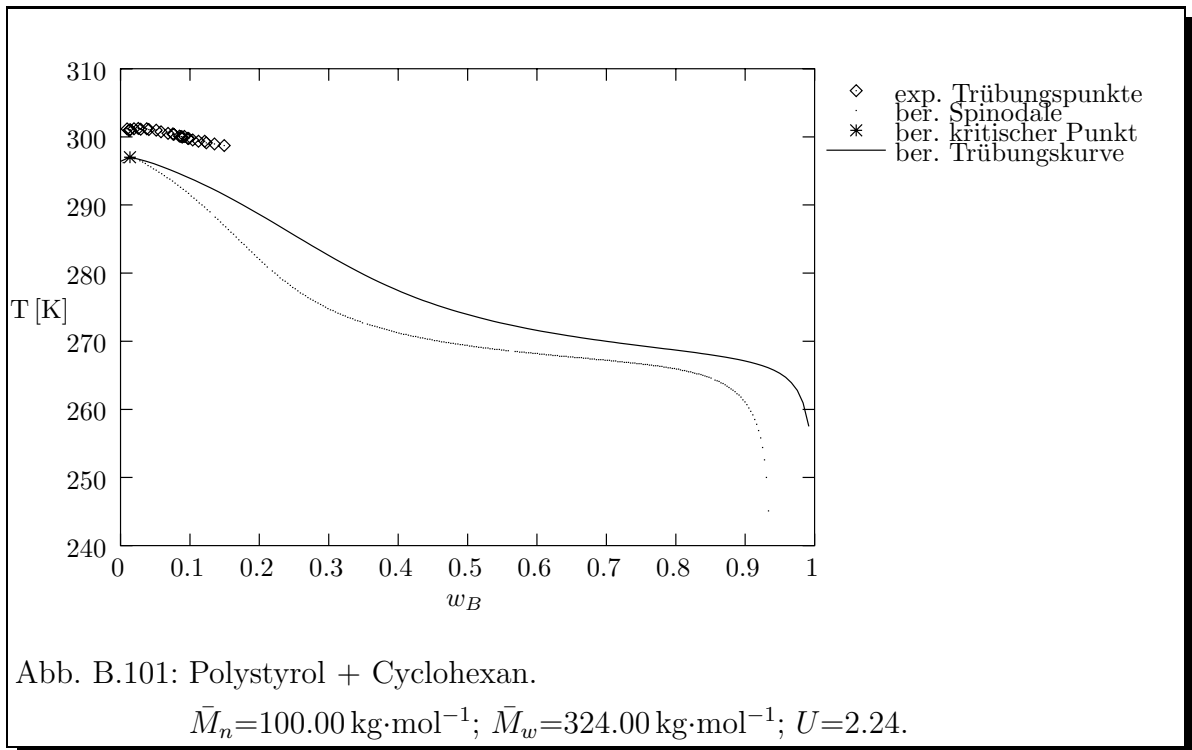


Experimentelle Daten von : *Bae et al. (1991)*

B. Phasendiagramme

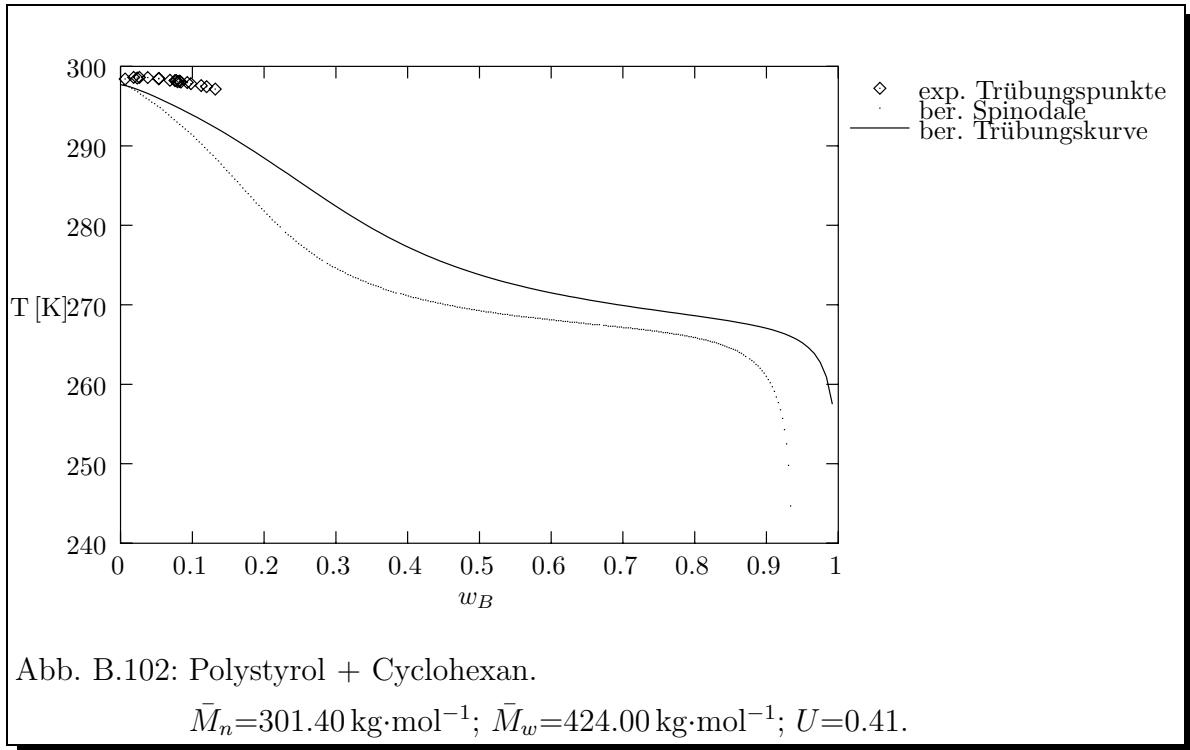


Experimentelle Daten von : *Rätzsch et al. (1990)*

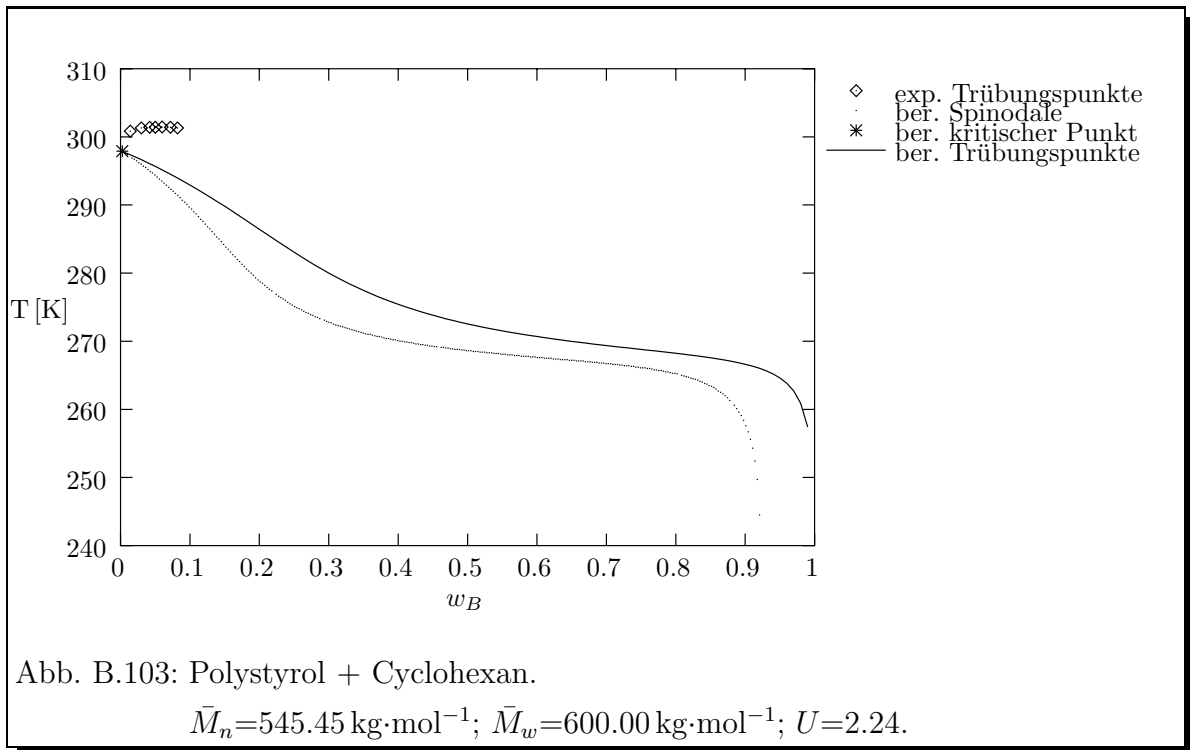


Experimentelle Daten von : *Rätzsch et al. (1990)*

B. Phasendiagramme

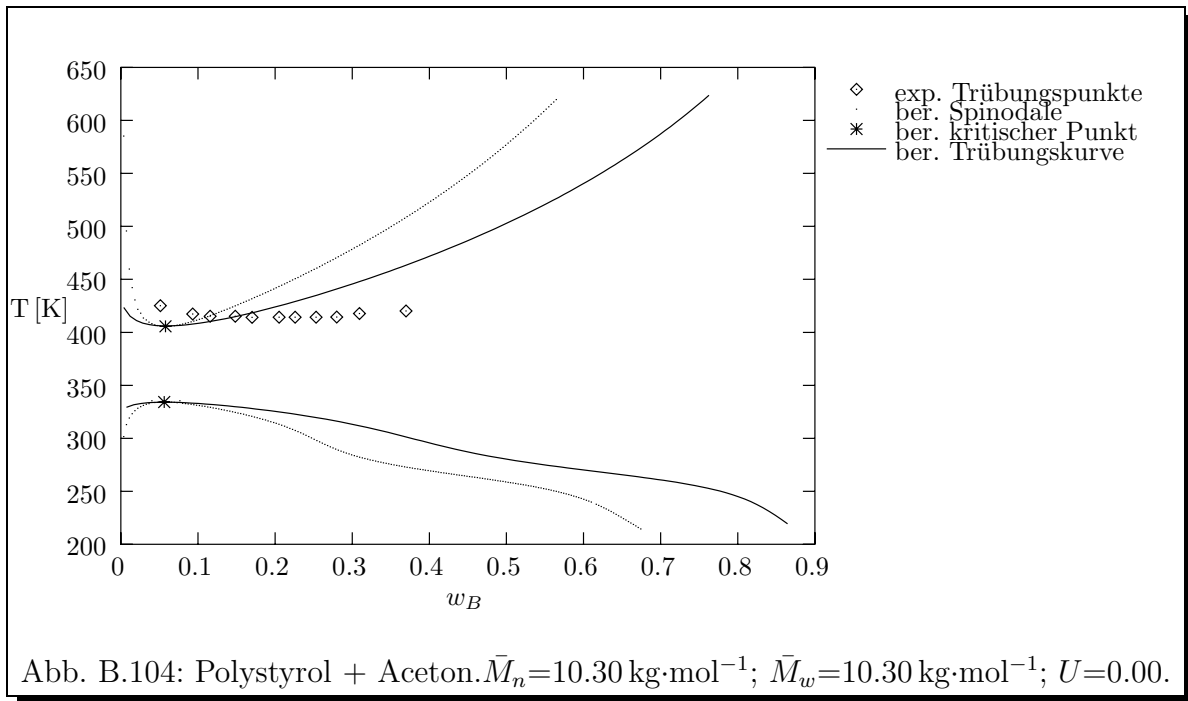


Experimentelle Daten von : *Rätzsch et al. (1990)*

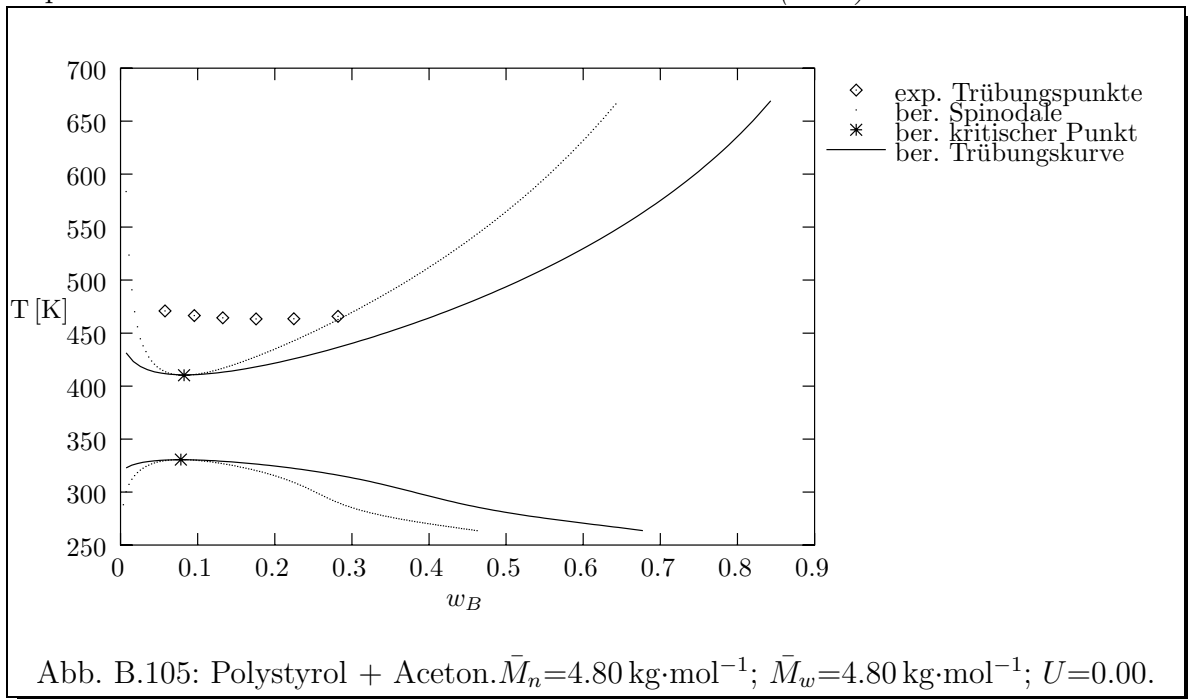


Experimentelle Daten von : *Wolf und Geerissen (1981)*

## B.9 Lösungen von Polystyrol in Aceton



Experimentelle Daten von : *Rasmussen und Rasmussen (1989)*



Experimentelle Daten von : *Rasmussen und Rasmussen (1989)*

B. Phasendiagramme

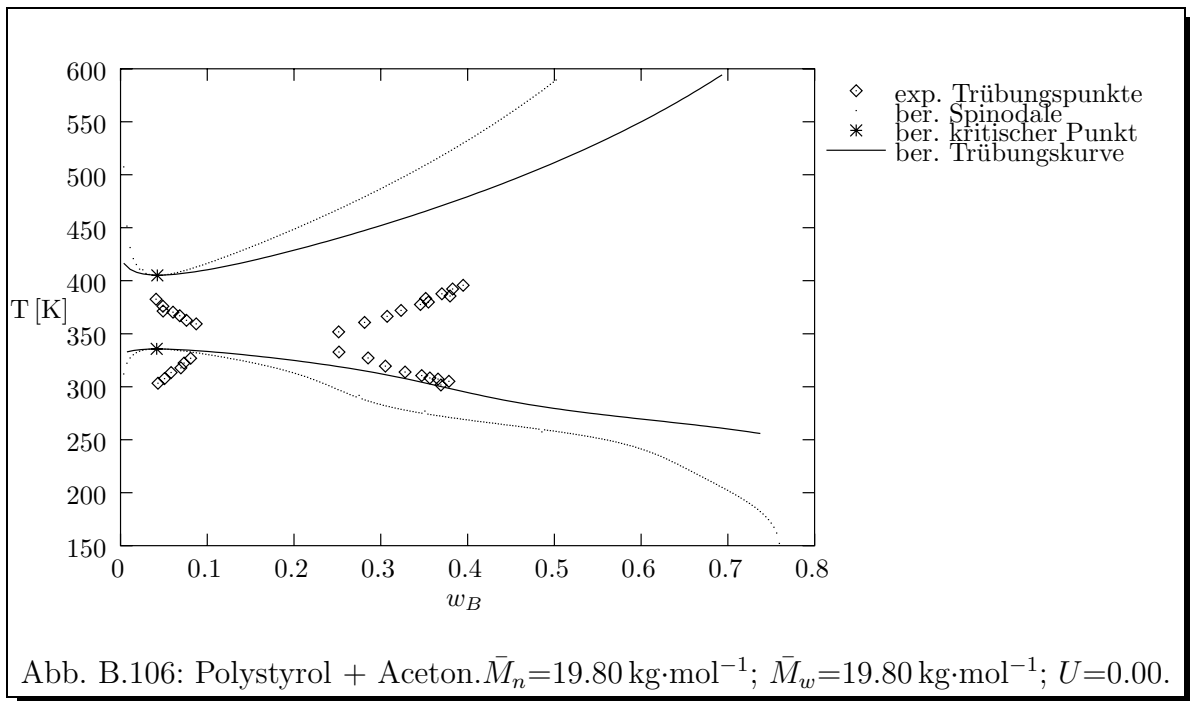
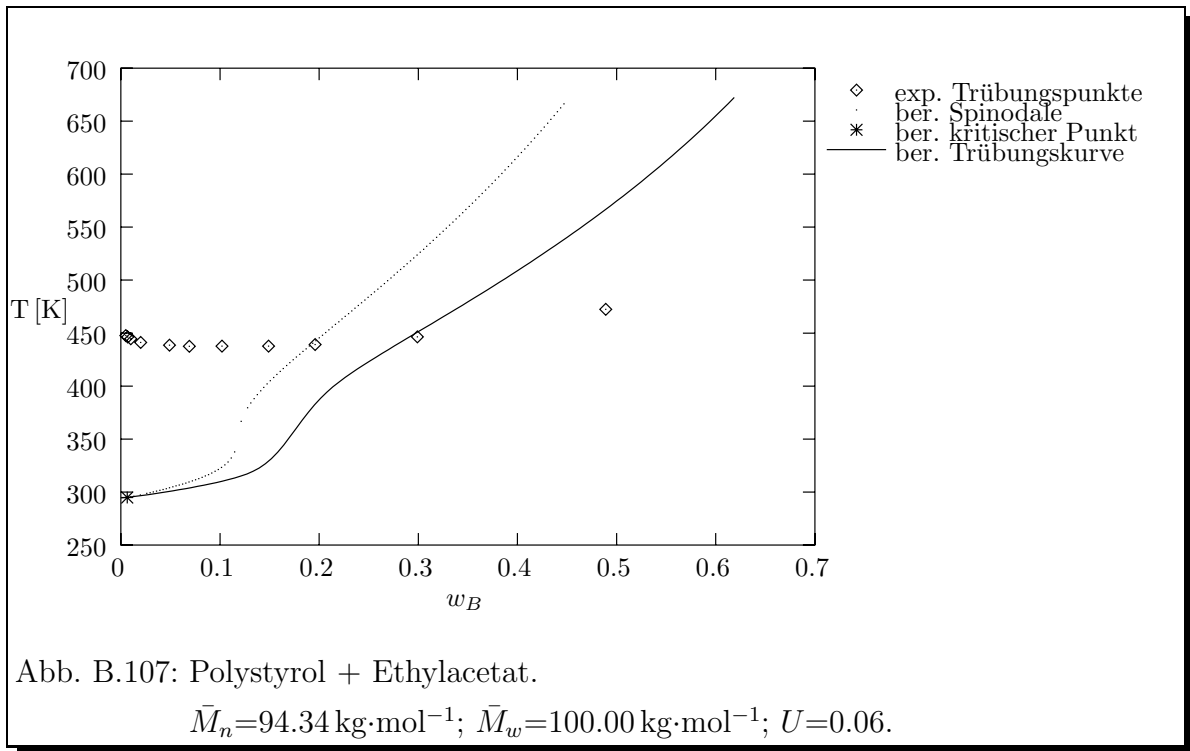


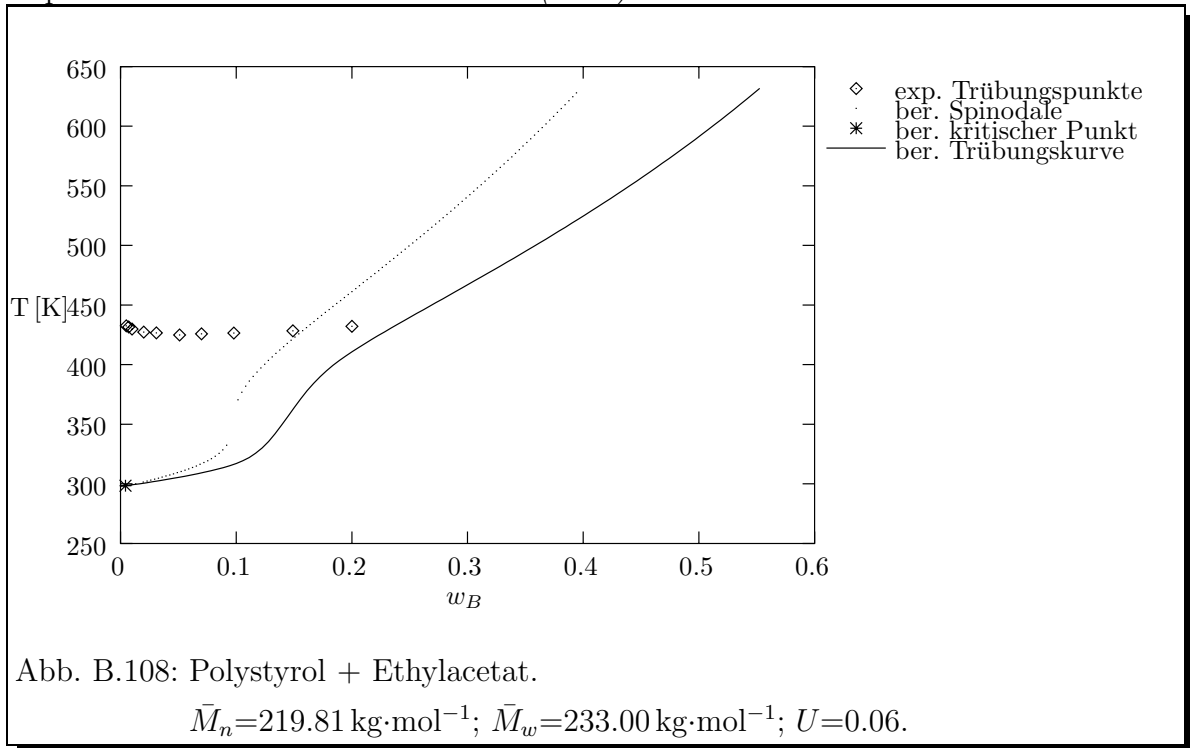
Abb. B.106: Polystyrol + Aceton.  $\bar{M}_n=19.80 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\bar{M}_w=19.80 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $U=0.00$ .

Experimentelle Daten von : *Rasmussen und Rasmussen (1989)*

## B.10 Lösungen von Polystyrol in Acetaten

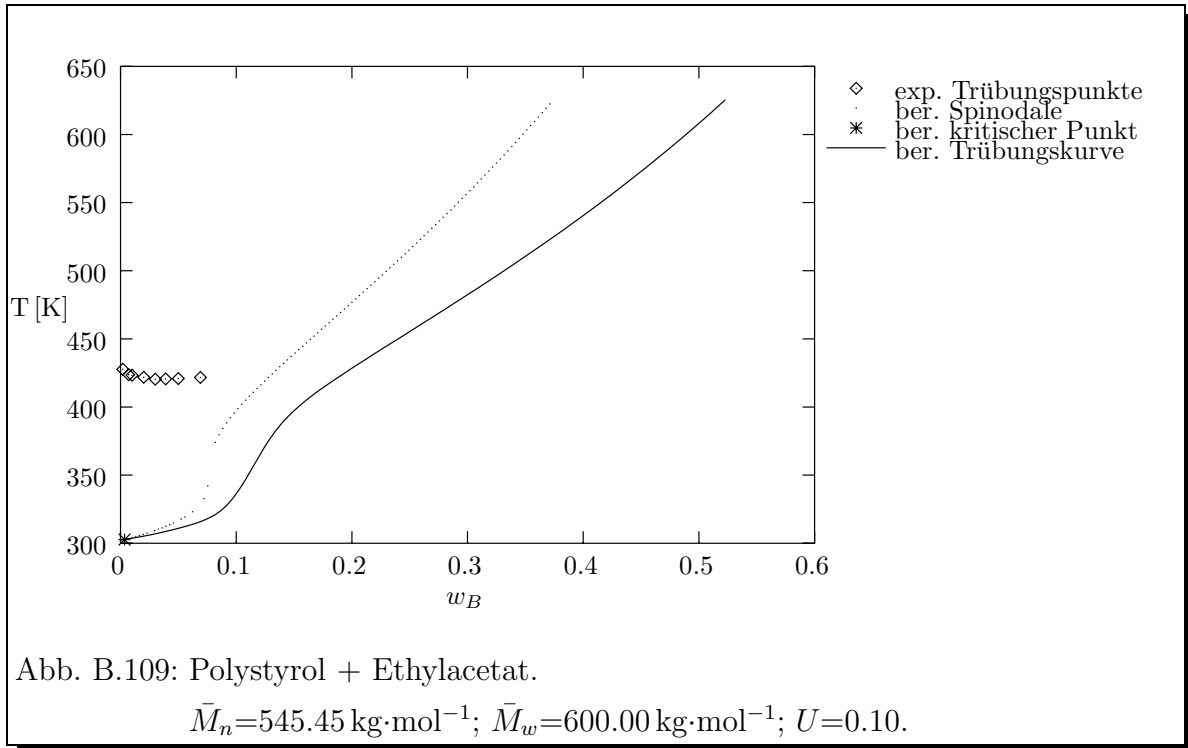


Experimentelle Daten von : *Bae et al. (1991)*

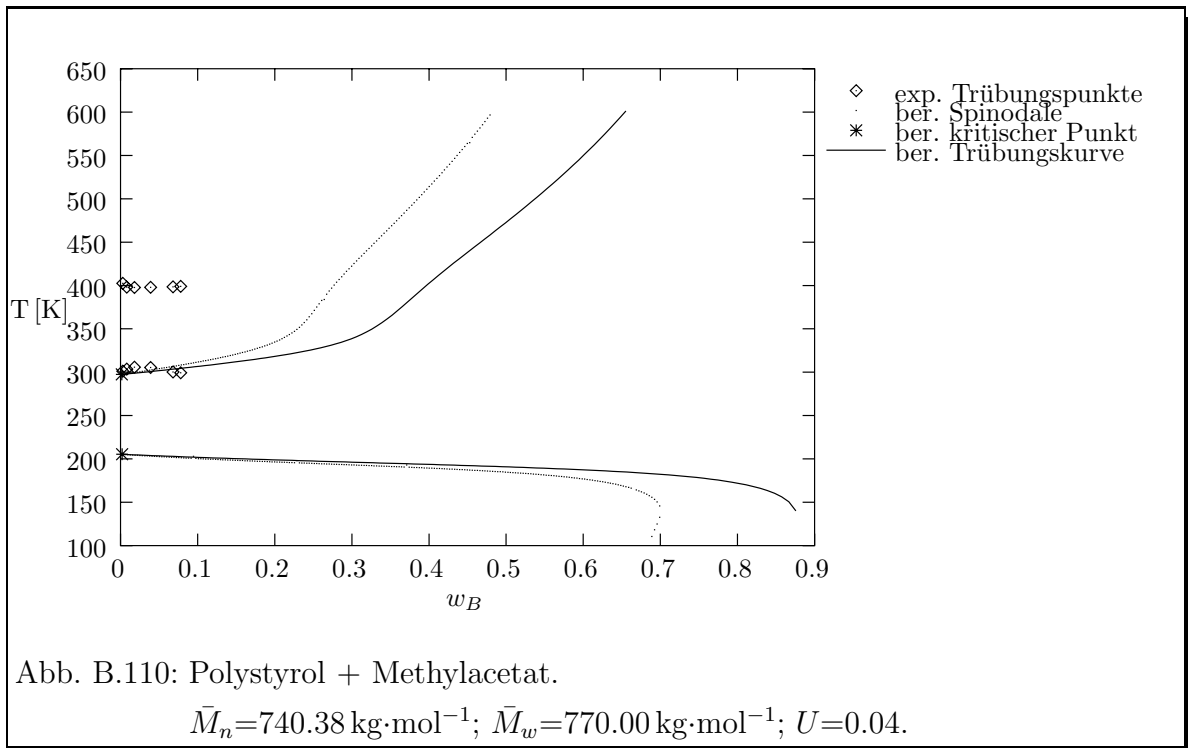


Experimentelle Daten von : *Bae et al. (1991)*

B. Phasendiagramme

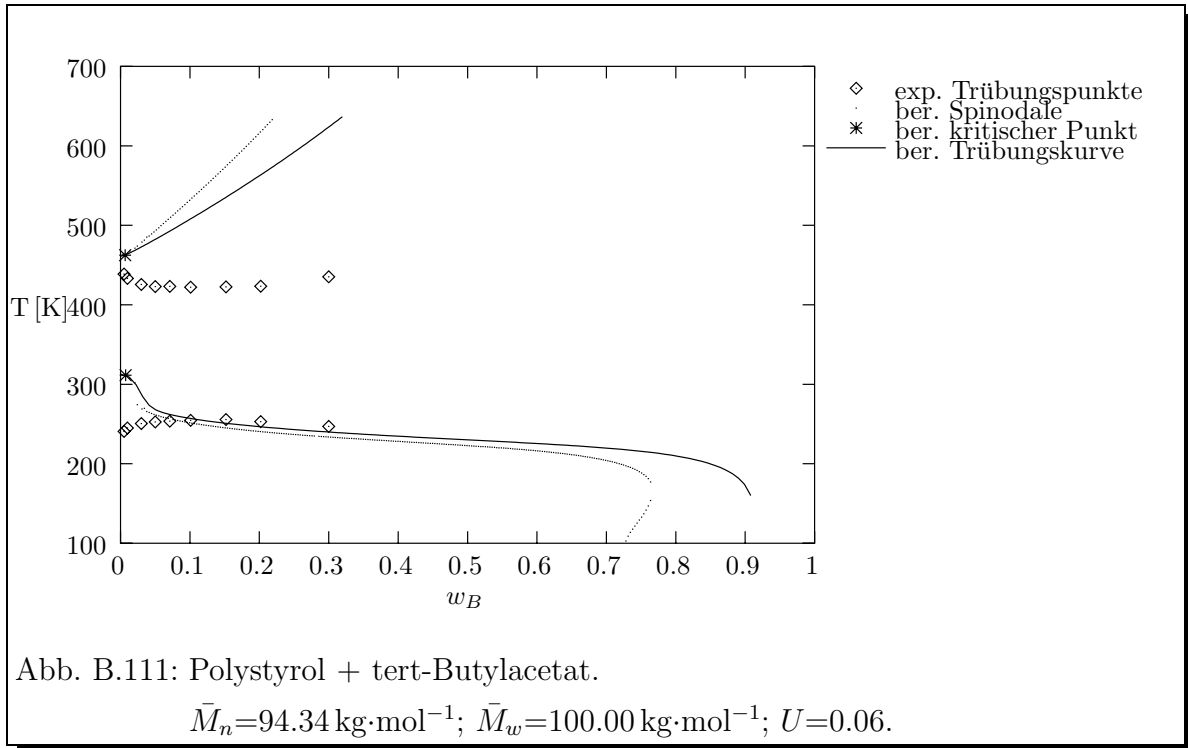


Experimentelle Daten von : *Bae et al. (1991)*

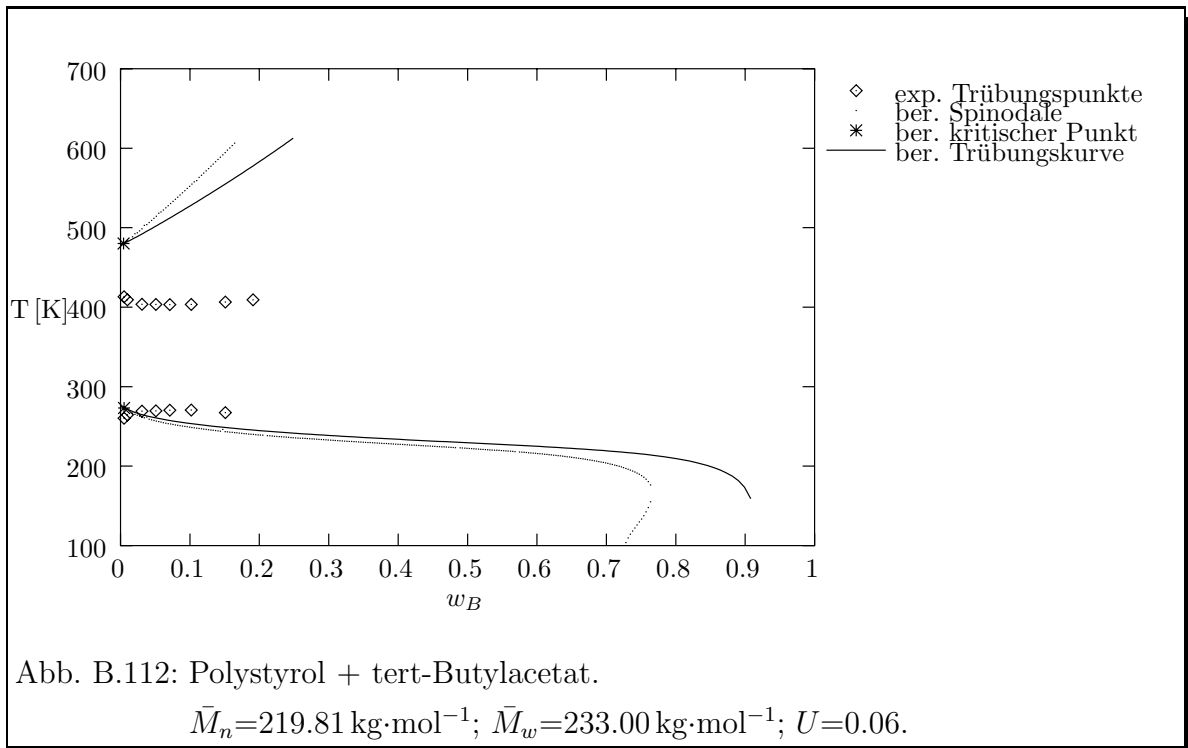


Experimentelle Daten von : *Bae et al. (1991)*

B. Phasendiagramme



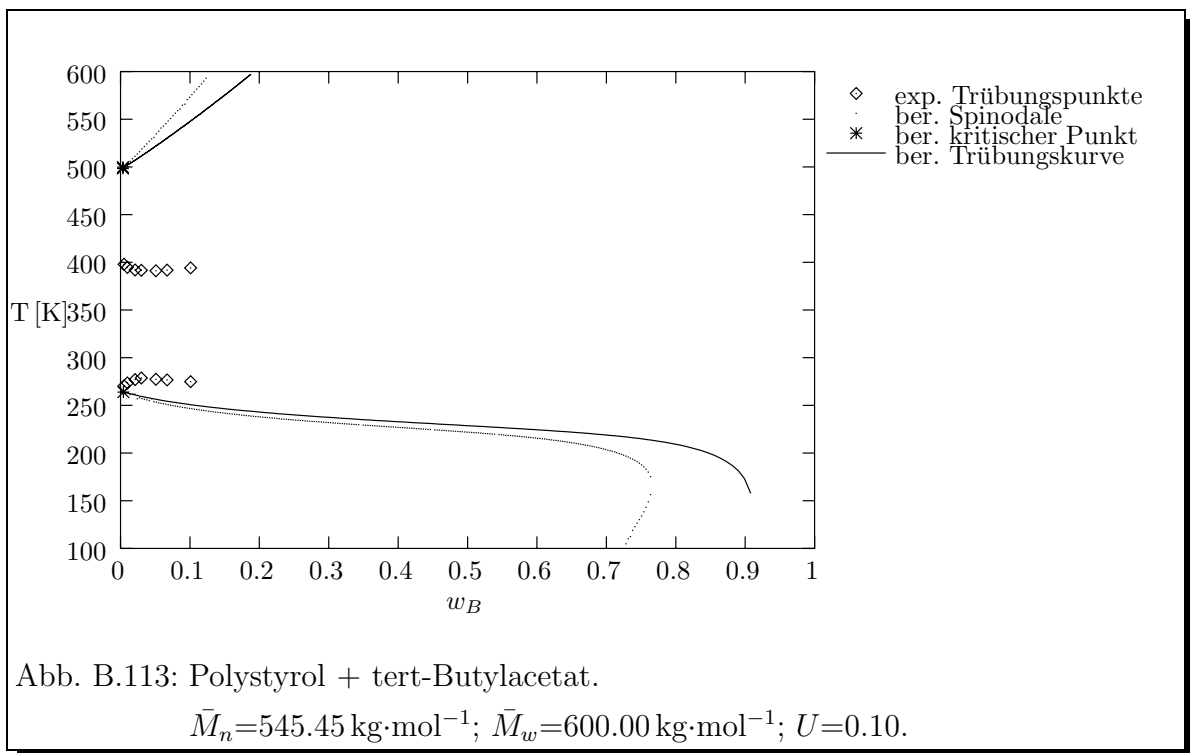
Experimentelle Daten von : *Bae et al. (1991)*



Experimentelle Daten von : *Bae et al. (1991)*

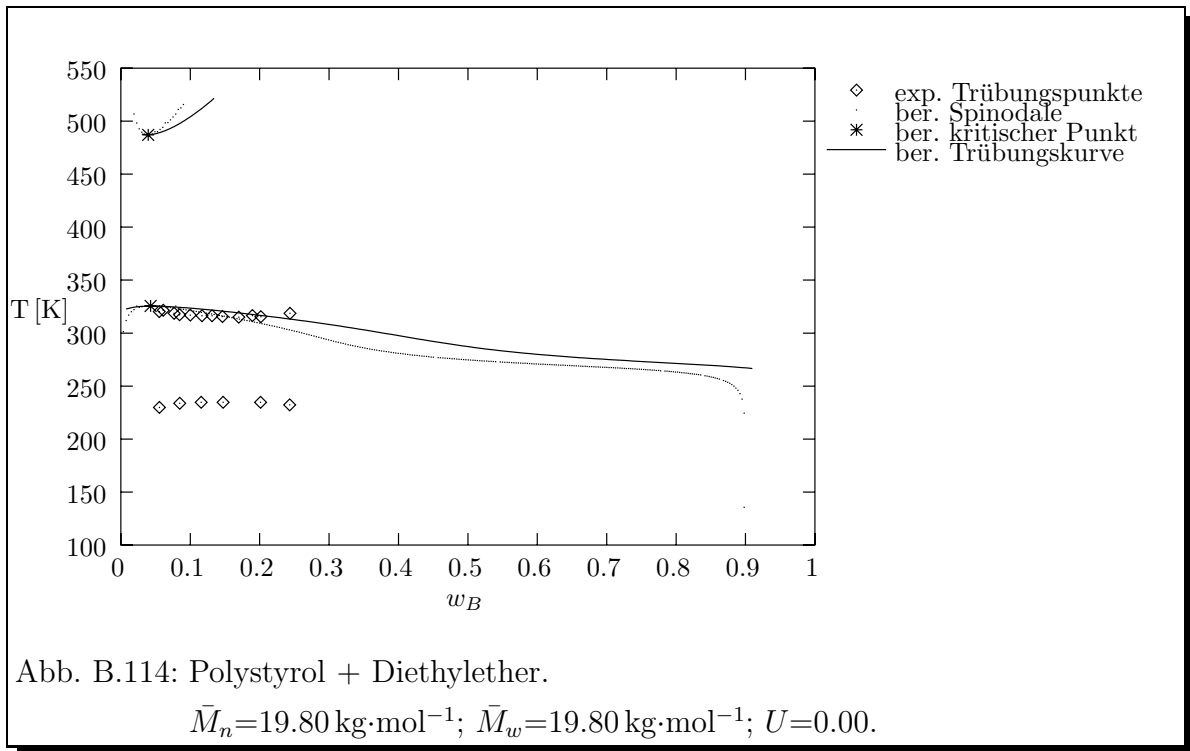


B. Phasendiagramme

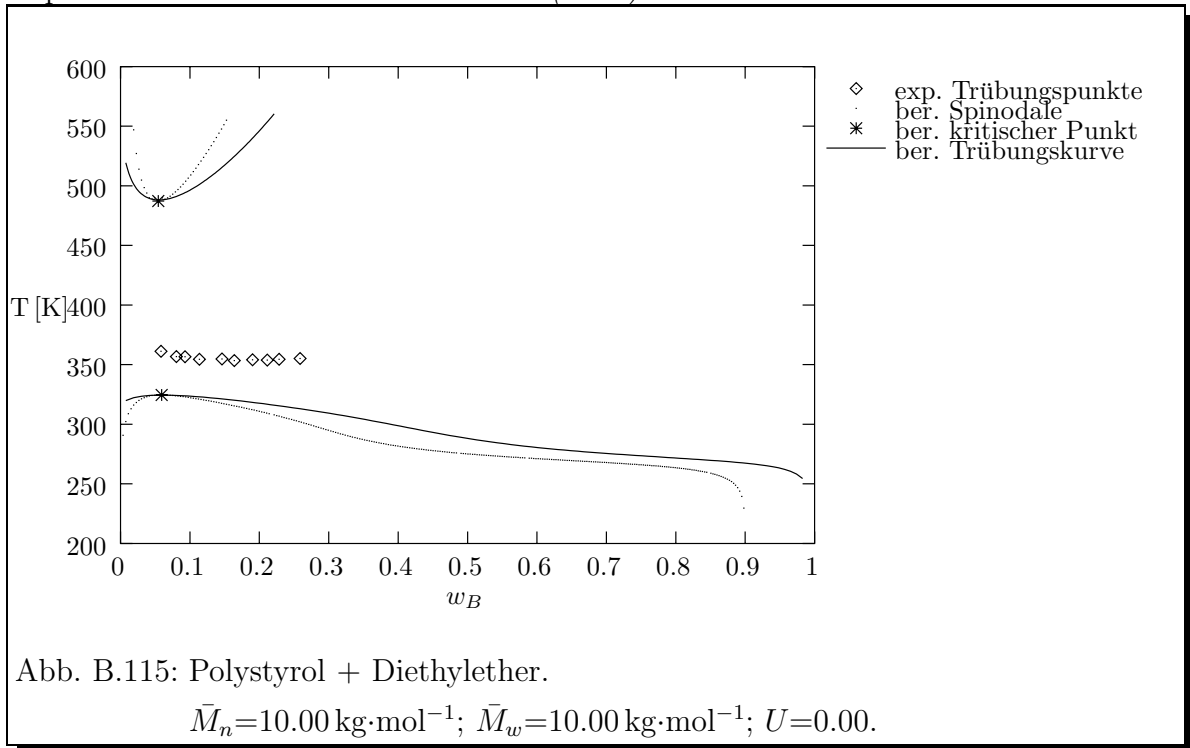


Experimentelle Daten von : *Bae et al. (1991)*

## B.11 Lösungen von Polystyrol in Diethylether

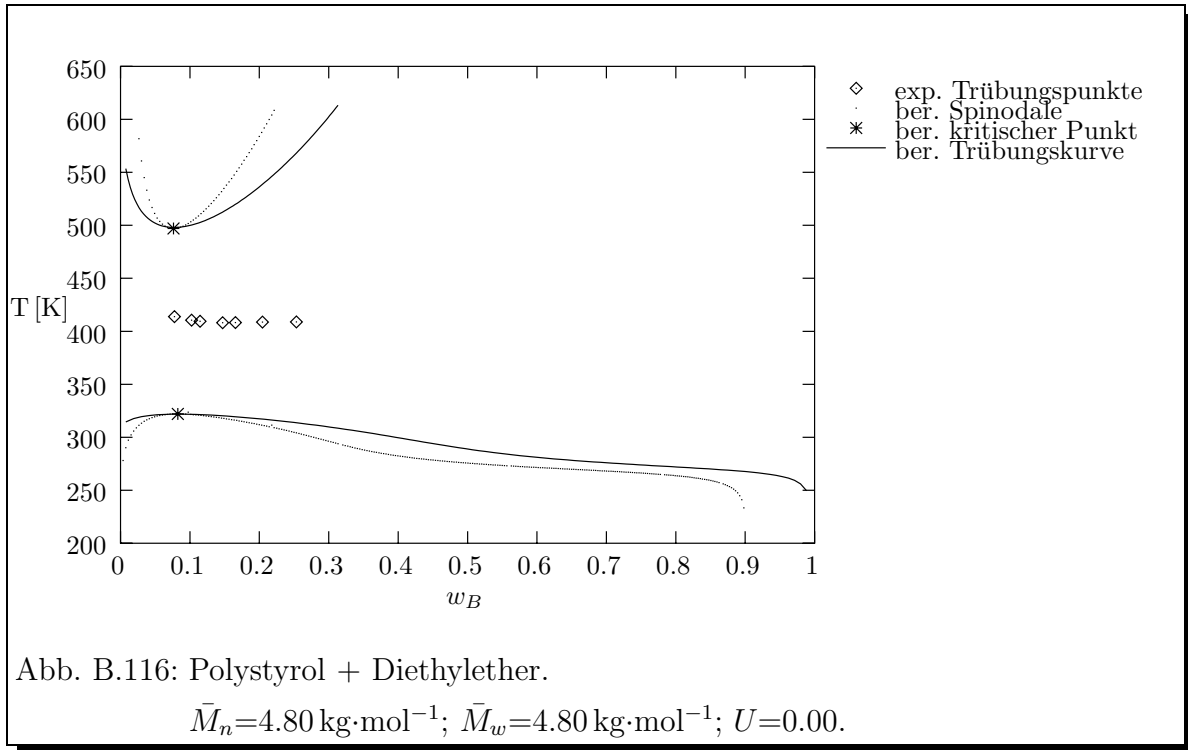


Experimentelle Daten von : *Siow et al. (1972)*

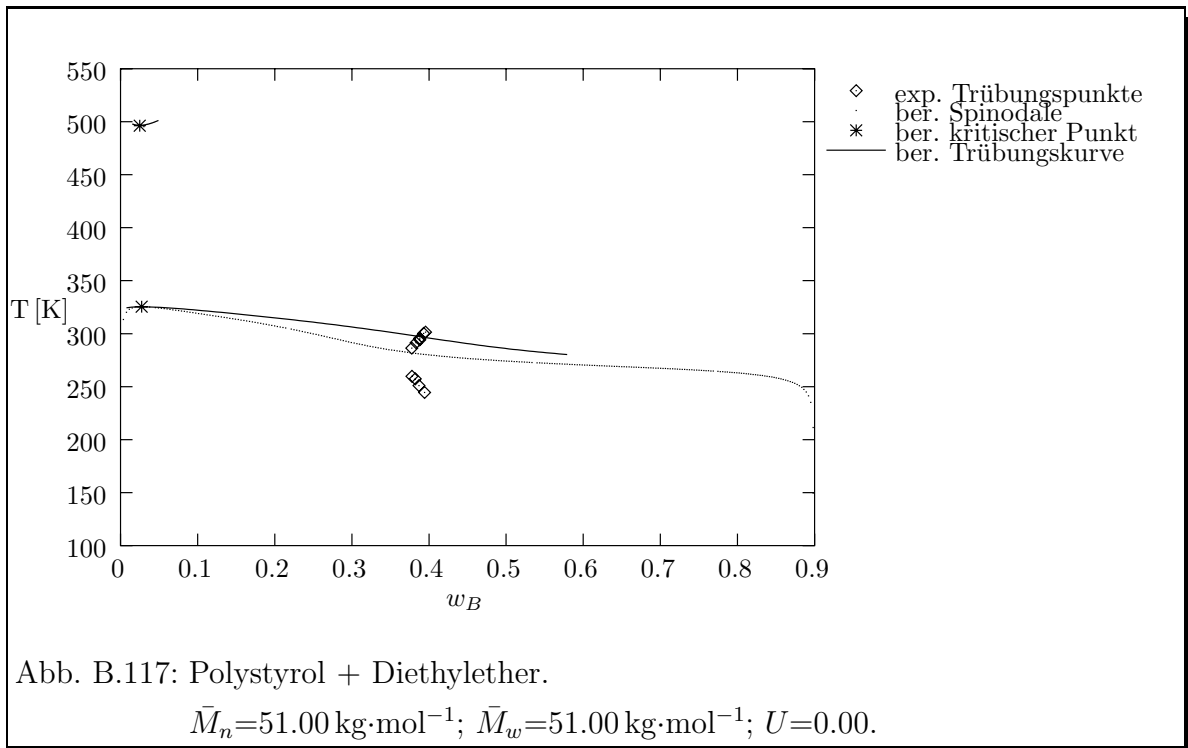


Experimentelle Daten von : *Siow et al. (1972)*

B. Phasendiagramme



Experimentelle Daten von : *Siow et al. (1972)*



Experimentelle Daten von : *Siow et al. (1972)*

# C. Erläuterungen zum Rechenprogramm

Das Programm zur Berechnung des Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichtes mit dem UNIFAC-RFVT wurde in C++ geschrieben und ist somit fast auf jeder Plattform lauffähig, auf der es einen modernen C++-Kompiler gibt (Verwendung von Exceptions und Templates).

Das Programm liegt in einer kompilierten Form unter der Adresse <http://caladan.chemie.uni-halle.de/unifac/> in Linux ELF-Format vor. Dort sollten auch genauere Informationen zum Programm gesucht werden. In dieser Arbeit wird nur kurz der Aufruf des Programms und das Datenformat für die aktuelle Version (1.0) des Programms besprochen.

Das Programm wird aus der Kommandozeile `unifac-rfvt -[bcs] [-m] [-r]` aufgerufen, wobei die Optionen `-b -c -s` entsprechend das Ziel der Berechnung (die Trübungs- und Schattenkurve, die kritische Punkte bzw. die Spinodale) bestimmen. Die Option `-m` schaltet die Ausgabe der Konzentration als Massenbruch ein. Die Option `-r` (falls vorhanden) entspricht einem robusteren, aber auch langsameren Berechnungsverfahren.

Als Eingabe erwartet das Programm eine Reihe von Zahlen die durch weiße Trennzeichen, wie z.B. Leerzeichen oder Zeilenende, getrennt werden (Beispiel: Polyethylenglykol CH<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub> + Wasser H<sub>2</sub>O):

1. Konzentrations- und Temperaturbereich:  $\psi_{min}, \psi_{max}, T_{min}, T_{max}$   
0.01 0.99 200 700

2. Angaben zur 1. Komponente (Lösungsmittel): Anzahl der Untergruppentypen, Volumenparameter  $r$ , Oberflächenparameter  $q$ , Molmasse  $M$ , Koeffizienten des GCVOL-Modells für das Molvolumen  $A^*, B^* \cdot 10^3, C^* \cdot 10^5$   
1            0.92        1.4            18            22.842    -36.454 6.87

C. Erläuterungen zum Rechenprogramm

3. Einzelne Untergruppen in Details: Nummer der Untergruppe, Nummer der Hauptgruppe, Volumenparameter  $R$ , Oberflächenparameter  $Q$ , Molmasse  $M$ , Anzahl der Gruppen in der Komponente

17	8	0.9200	1.4000	18.0000	1
----	---	--------	--------	---------	---

4. Angaben zur 2. Komponente (Polymer) analog wie für das Lösungsmittel:

2	1.5927	1.32	44	26.93	41.48	0
2	1	0.6744	0.5400	14.0000	1	
28	15	0.9183	0.7800	30.0000	1	

5. Angaben zur Polydispersität:  $k$ -Wert der Schulz-Flory-Verteilung, Polymerisationsgrad  $\bar{P}_n$

1000.00	52.05
---------	-------

6. Anzahl der Gruppenwechselwirkungen (inklusive die zwischen gleichen Gruppen)

9

7. Eingabe von 9 Zeilen zu den Wechselwirkungsparametern, jeweils 2 Hauptgruppennummern und  $A$ ,  $B \times 10^3$ ,  $C \times 10^5$  (Die Reihenfolge der Zeilen spielt keine Rolle):

8	1	694	-4502.68	914.06
1	8	1317.89	1892.37	-976.93
15	1	1.41	1.18	1.80
1	15	1.42	1.18	1.82
15	8	1654.09	-302.39	2741.84
8	15	-676.92	-2300.28	-3492.92
1	1	0	0	0
8	8	0	0	0
15	15	0	0	0

In Abb. C.1 wird die ganze Eingabe als eine Beispieldatei `mixture.txt` dargestellt.

Mit dem Programmaufruf:

```
unifac-rfvt -c -m < mixture.txt
```

werden die kritische Punkte ausgerechnet und auf dem Bildschirm ausgegeben:

```
0.1593 254.9
0.1447 421.1
```

C. Erläuterungen zum Rechenprogramm

```
0.01 0.99 200 700
1      0.92   1.4   18      22.842  -36.454  6.87
17     8      0.9200  1.4000  18.0000  1
2      1.5927  1.32   44      26.93   41.48   0
2      1      0.6744  0.5400  14.0000  1
28     15     0.9183  0.7800  30.0000  1
1000.00  52.05
9
8      1      694     -4502.68  914.06
1      8      1317.89  1892.37  -976.93
15     1      1.41     1.18     1.80
1      15     1.42     1.18     1.82
15     8      1654.09  -302.39  2741.84
8      15     -676.92  -2300.28  -3492.92
1      1      0        0        0
8      8      0        0        0
15     15     0        0        0
```

Abb. C.1: `mixture.txt` — Beispiel einer Eingabedatei für die Berechnung des Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichts für das System Polyethylenglykol + Wasser mit dem `unifac-rfvt`-Programm.

### C. Erläuterungen zum Rechenprogramm

Das Programm teilt den Konzentrationsbereich ( $\psi_{min}$ ,  $\psi_{max}$ ) in 300 Schritte, so daß es sich bei der Berechnung der Spinodale bzw. der Trübungskurve empfiehlt, die Ausgabe in eine Datei umzulenken.

Berechnung einer Spinodale:

```
unifac-rfvt -s -m < mixture.txt > spinodale.dat
```

Die Datei `spinodale.dat` enthält pro Zeile einen Spinodalpunkt (Ausschnitt mit einigen Werten für  $w_B$  und  $T$ ):

```
0.1127  251.4
0.1127  423.5
0.1127  567
0.117   252.1
0.117   422.8
0.117   566.2
0.1214  252.7
0.1214  422.3
0.1214  565.3
```

Es ist ersichtlich, daß für eine Spinodalkonzentration jeweils drei Spinodaltemperaturen ausgerechnet werden (siehe Abb. B.81). Analog erzeugt der Aufruf von

```
unifac-rfvt -b -m < mixture.txt > cloud-shadow.dat
```

eine Datei `cloud-shadow.dat` mit Trübungskonzentration, Trübungstemperatur und korrespondierender Schattenkonzentration ( $w_B^I$ ,  $T$ ,  $w_B^{II}$ ):

```
0.3248  245.6  0.04304
0.3286  245.2  0.04135
0.3324  244.8  0.03971
0.3362  244.4  0.03811
```

Die Temperatur wird immer in Kelvin angegeben. Die Eingabe der Konzentration wird immer als Segmentmolenbruch interpretiert. In Anwesenheit des Schalter `-m` werden die berechneten Konzentrationen als Massenbrüche des Polymers ausgegeben, sonst als Segmentmolenbrüche.

Bei der Berechnung der Trübungskurve werden implizit die kritische Punkte ausgerechnet (als Hilfsmittel zur Berechnung). Das kann man unterdrücken, in dem man an

Ende der Eingabe einfach die kritische Punkte anhängt, wie im Beispiel in Abb. C.2. Es ist zu beachten, daß die Konzentration als Segmentmolenbruch angenommen wird.

```

0.01 0.99 200 700
1      0.92   1.4    18      22.842  -36.454  6.87
17     8      0.9200  1.4000  18.0000  1
2      1.5927 1.32    44      26.93   41.48   0
2      1      0.6744  0.5400  14.0000  1
28     15     0.9183  0.7800  30.0000  1
1000.00 52.05
9
8      1      694     -4502.68  914.06
1      8      1317.89  1892.37  -976.93
15     1      1.41    1.18    1.80
1      15     1.42    1.18    1.82
15     8      1654.09 -302.39  2741.84
8      15     -676.92 -2300.28 -3492.92
1      1      0       0       0
8      8      0       0       0
15     15     0       0       0
0.1183 254.9
0.107  421.1

```

Abb. C.2: Beispiel der Eingabedatei aus der Abb. C.1 mit den vorgegebenen kritischen Punkten.



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit habe ich im Zeitraum 1994-1998 am Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg unter Leitung von Dr. rer. nat. habil. D. Browarzik durchgeführt. Ihm danke ich für die Überlassung des Themas und die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen. Ohne seine Unterstützung wäre die Untersuchung der dargestellten Probleme und die Anfertigung der Arbeit nicht möglich gewesen. Besonders angenehm war, daß ich mit ihm zu jeder Zeit alle auftretenden Probleme, auch nicht mit der wissenschaftlichen Arbeit zusammenhängende, diskutieren konnte.

Herzlich danke ich Prof. Dr. H. Kehlen für seine interessanten Vorlesungen, die mich zur Forschung auf diesem Gebiet ermutigten.

Frau Chem.-Ing. I. Böttger danke ich für viele anregenden Gespräche, die unseren Alltag im Institut bereicherten.

Herrn Dipl.-Chem. R. Kabatek danke ich für die zahlreiche Diskussionen über Fragen der Programmierung.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

## Lebenslauf

Name	Adam Głowacki
Wohnort	ul. Polczyńska 2/156, 85-711 Bydgoszcz, Polen
Geburtstag /-ort	01.06.1969 in Toruń, Polen
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	polnisch
Schulbildung	09.76-06.79 Grundschule in Bydgoszcz 09.79-06.84 Grundschule in Rypin 09.84-06.89 Technische Fachschule in Bydgoszcz (Technikum Chemiczne im. I. Łukasiewicza, Abschluß Abitur)
Studium	09.89-09.94 Studium der Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg; Vertiefungsrichtung: Physikalische Chemie (Abschluß Diplom, unter Leitung von Prof. Dr. H. Kehlen) 10.94 Beginn der Promotion unter Leitung von Dr. rer. nat. habil D. Browarzik
Berufliche Tätigkeiten	10.93-05.95 Hilfsassistent im Institut für Physikalische Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg 10.94-10.98 Wissenschaftlicher Mitarbeiter (DFG-Projekt) im Institut für Physikalische Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

## Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfaßt habe. Andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel habe ich nicht benutzt. Stellen, die den benutzten Werken entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Merseburg, den 30. März 1999