

نمودارهای فازي مخلوط پلیمر- حلال با استفاده از یک مدل جدید انرژی گیبس فزونی بر مبنای کرات- سخت

الهام کشمیری زاده، حمید مدرس*⁺

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

چکیده: در این تحقیق، با استفاده از حد دقیق کرات-سخت و مدل جدید G_{hs}^E (انرژی گیبس فزونی کرات-سخت) رابطه‌ای برای محاسبه تغییرهای انرژی آزاد گیبس اختلاط، ΔG_{mix} ارائه شد که قادر به استفاده در محاسبه‌های تعادلی مایع-مایع برای مخلوط‌های پلیمر-حلال است. در ادامه معادله‌های تعادلی مایع-مایع به روش تحلیلی به دست آمده‌اند. این معادله‌ها برای تعیین نمودارهای فازي و نقاط بحرانی UCST و LCST محلول و منحنی‌های اسپینودال قابل اطمینان بوده و نتیجه‌های به دست آمده از آنها با داده‌های آزمایشی توافق نسبی دارند.

واژه‌های کلیدی: کرات-سخت، گیبس فزونی، گیبس اختلاط، نمودارهای فازي، اسپینودال، دمای بحرانی بالای محلول، دمای بحرانی پایینی محلول.

KEY WORDS: Hard spheres, Excess Gibbs, Mixing Gibbs, Phase diagram, Spinodal, LCST, UCST.

مقدمه

در فرایندهای جدایی فاز، خاصیت مهمی که می‌تواند مورد بررسی قرار گیرد، نقطه ابری شدن محلول است یعنی دمایی که در آن، محلول دوفازی می‌شود. دانش تعادل فازي در محلول‌های پلیمری برای طراحی فرایندهای متفاوت و متنوع از قبیل پلیمری شدن، خشک کردن و حلال زدایی چشم‌گیر است. اطلاع پیرامون تعادل مایع-مایع در فرایندهای پلیمری شدن هنگامی ضرورت دارد که در آن، پلیمر در یک یا دو فاز مایع، به وجود می‌آید و همچنین جداسازی مونومرهای ترکیب نشده، حلال و مواد افزودنی از هم ضرورت پیدا می‌کند. در سال‌های اخیر تحقیقات وسیعی روی هم ارتباط کردن و پیش‌گویی تعادل‌های مایع-مایع محلول‌های پلیمری با استفاده از مدل‌های متفاوت انجام شده است. در این خصوص مدل‌های پیشنهادی را در یک دسته بندی کلی می‌توان به ۴ دسته تقسیم کرد:

- ۱- بهبود/بسط مدل فلوری-هاگینز که برای مثال در کارهای ولد و استاورمان [۱] و بای و همکاران [۲] و ایندروز و دلوس [۳] انجام شده است.
- ۲- نظریه‌های حجم آزاد که قادر به توصیف دمای پایینی بحرانی محلول هستند. این دما به‌طور اختصار LCST^(۱) نامیده می‌شود. فلوری [۴] پاترسون و دلماس [۵] در این زمینه تحقیقات فراوانی انجام داده‌اند.
- ۳- مدل‌های بر مبنای نظریه سیال-شبه (سانچز و لاکمب [۶] و کلینتجز و کانتیگزولد [۸]، پانائوتو و ورا [۹] و های [۱۰] و دنر [۱۱]).
- ۴- مدل‌های ترکیب درصد موضعی^(۲) (هل و پرازنیتز [۱۲]، براندانی [۱۳]، ورا [۱۴] و چن [۱۵]) مدل‌های بر مبنای UNIFAC که شامل اثرهای حجم آزاد هستند (ایوبی و همکاران [۱۶] و

*E-mail: hmodares@aut.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

(۱) Lower Critical Solution Temperature

(۲) Local composition

در دما و فشار ثابت، حالت پایدار حالتی است که کمترین انرژی گیبس را داشته باشد. بررسی پایداری ترمودینامیکی نشان می‌دهد که مایع در صورتی به دو فاز مجزا تقسیم می‌شود که بتواند با این

عمل، انرژی گیبس خود را کاهش دهد. منحنی بینودال^(۱)، مرز بین ناحیه تک فازی و دو فازی است و در داخل ناحیه دو فازی، منحنی اسپینودال^(۲) با معادله‌ی (۲) قرار دارد که ناحیه ناپایدار با معادله $(\partial^2 \Delta G_{\text{mix}} / \partial x_1^2)_{T,P} < 0$ را از ناحیه شبه پایدار با معادله $(\partial^2 \Delta G_{\text{mix}} / \partial x_1^2)_{T,P} > 0$ جدا می‌کند [۲۰].

از سوی دیگر انرژی گیبس فزونی مخلوط، G^E ، به وسیله رابطه شناخته شده زیر و برحسب انرژی گیبس مخلوط ایده‌آل از دیدگاه قانون رائولت، به صورت زیر تعریف می‌شود [۱۹ و ۲۰]:

$$G^E \equiv \Delta G_{\text{mix}} - RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (3)$$

با جای گذاری معادله‌ی (۳) در معادله (۲)، معادله (۴) به دست می‌آید که شرط لازم و کافی ناپایداری را ارائه دهد:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{\text{mix}}}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} + RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) < 0 \quad (4)$$

در یکی از کارهای پژوهشی قبل [۲۱]، با استفاده از معادله‌ی حالت منصوره - کارناهان - استارلینگ - لاند [۲۲ و ۲۳] و استفاده از رابطه‌ی دقیق حد کرات - سخت، مدل جدیدی برای انرژی گیبس فزونی کرات - سخت، G_{hs}^E ، به صورت زیر ارائه شد:

$$\frac{G_{\text{hs}}^E}{RT} = \frac{\pi}{2} \rho x_1 x_2 \sigma_{22}^2 \sigma_{11} - \frac{\pi}{2} \rho x_1 x_2 \sigma_{11}^3 \left(1 - \frac{\pi}{6} \rho x_2 \sigma_{22}^3 \right) - \frac{\pi}{6} \rho x_2 \sigma_{11}^3 \quad (5)$$

که در آن R ثابت عمومی گازها، T دمای مطلق، x_1 ، x_2 و σ_{11} و σ_{22} به ترتیب کسرهای مولی حلال و پلیمر و اندازه‌های مولکول حلال و پلیمر بوده و $\rho = N \rho^*$ (cm^{-3}) چگالی عددی، N عدد آووگادرو، ρ^* چگالی مولی و ρ بیان گر کرات - سخت^(۳) هستند.

با محاسبه‌ی برخی خواص ترمودینامیکی مانند فعالیت و آنتالپی، و مقایسه‌ی آنها با داده‌های تجربی ثابت شد که استفاده از این

کنتوجنوریسیس و همکاران [۱۷]، از دیدگاه نظری [۱۸ و ۱۹]، معیار ترمودینامیکی تعادل و پایداری فازی به شرح زیر باید مدنظر قرار گیرد. برای بررسی تعادل مایع - مایع کفایت معادله‌هایی که نواحی بینودال و اسپینودال [۲۰] را در نمودار فازی معین می‌سازند را به دست آورد. منحنی بینودال برای یک مخلوط دوجزیی پلیمری، از برابر قرار دادن پتانسیل شیمیایی هر جزء در دو فاز α و β به دست می‌آید:

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta \quad (1)$$

$$\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta$$

که μ_1^α و μ_1^β مقادیر پتانسیل‌های شیمیایی تعادلی سازنده i ام در دو فاز α و β هستند. باید توجه داشت که معادله‌ی مربوط به پتانسیل شیمیایی یک جزء، از مشتق‌گیری معادله‌ی انرژی آزاد گیبس اختلاط به دست می‌آید. بنابراین، با توجه به این که معادله‌ی ΔG_{mix} در مدل‌های ترمودینامیکی متفاوت، به صورت‌های گوناگون ارائه شده است، به طبع برای پتانسیل شیمیایی و منحنی بینودال نیز معادله‌های متفاوتی به دست خواهد آمد.

در این پژوهش با ارائه یک مدل جدید انرژی گیبس فزونی بر مبنای کرات - سخت، معادله‌ی جدیدی برای ΔG_{mix} ارائه شده و سپس به کمک آن و با روشی متعارف منحنی‌های دما - غلظت (T-x) و یا به عبارت دیگر نمودارهای رفتار فازی ارائه می‌شوند.

برای به دست آوردن مرزهای فازی در مخلوط‌های پلیمری دوجزیی، یعنی اسپینودال، باید انحنای منحنی تغییرهای انرژی آزاد گیبس اختلاط، ΔG_{mix} را مورد بررسی قرار داد. از لحاظ ریاضی، این مطلب را می‌توان به صورت معادله‌ی زیر که به معادله‌ی اسپینودال معروف است نشان داد [۲۰]:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{\text{mix}}}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} = 0 \quad (2)$$

که در آن x_2 کسر مولی جزء ۲ در سیستم است.

بحث نظری

- (۱) Binodal curve
(۲) Spinodal curve

مدل در مخلوطهای پلیمر - حلال که در آنها شرایط سختی در نظر گرفته شده است. این مدل با یکدیگر بسیار متفاوت اند، منطقی است [۲۱]. بدین ترتیب با جای گذاری معادله (۵) در معادله‌ی (۴) و اعمال شرط ناپایداری معادله‌ی (۲)، معادله اسپینودال به صورت معادله (۶) به دست می‌آید:

$$D = 2 \left[\frac{n\sigma_{11}^3}{1 - \frac{n}{3}(1-x_1)\sigma_{11}^3} \right] \quad (11)$$

جمله‌ی E که تابعی از n ، x_1 و σ_{11} است، به صورت:

$$E = -\frac{2}{3} \left[\frac{n^3(1-2x_1)\sigma_{11}^6}{\left[1 - \frac{n}{3}(1-x_1)\sigma_{11}^3\right]^3} \right] \quad (12)$$

جمله‌ی F که تابعی از n ، x_1 و σ_{11} است، به صورت:

$$F = -\frac{2}{9} \left[\frac{n^3(x_1-x_1^2)\sigma_{11}^9}{\left[1 - \frac{n}{3}(1-x_1)\sigma_{11}^3\right]} \right] \quad (13)$$

و در نهایت جمله G که تابعی از x_1 است، به صورت زیر ارائه می‌شود:

$$G = \frac{1}{x_1 - x_1^2} \quad (14)$$

در ادامه، اسپینودال جدید که به وسیله‌ی معادله‌های (۷) تا (۱۴) ارائه شده است، به تفصیل مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

نتایج و بحث

برای به دست آوردن منحنی اسپینودال ($x-T$)، لازم است که معادله‌ی (۷) نسبت به T حل شود. به عبارت دیگر، تابعیت T با سایر متغیرها از جمله n ، x_1 ، σ_{11} و σ_{22} به دست آورده شود، در شرایطی که تنها متغیر مستقل این تابع، x_1 است. همان گونه که از ظاهر معادله (۷) مشاهده می‌شود، چنانچه هر هفت جمله‌ی A، B، C، D، E، F و G همزمان در نظر گرفته شوند و هدف، به دست آوردن ریشه T از این معادله باشد، به دلیل پیچیدگی بیش از حد معادله، یافتن این ریشه‌ها یا به عبارت دیگر حل معادله

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial x_1^2} \right)_{T,p} = RT \left[\frac{\frac{\partial^2}{\partial x_1^2}}{\left(\frac{n(x_1-x_1^2)\sigma_{22}^2\sigma_{11}}{1 - \frac{n}{3}(1-x_1)\sigma_{22}^3} - \frac{n(x_1-x_1^2)\sigma_{11}^3}{1 - \frac{n}{3}(1-x_1)\sigma_{11}^3} \right)} + \frac{1}{x_1 - x_1^2} \right] \quad (6)$$

که در آن $n = \frac{\pi}{2} N \rho^*$ ، N عدد آووگادرو، ρ^* چگالی مولی محلول و x_1 و x_2 به ترتیب کسر مولی حلال و پلیمر و σ_{11} و σ_{22} به ترتیب اندازه‌ی مولکول حلال و پلیمر است. همچنین برای ساده‌سازی، x_2 (به وسیله‌ی رابطه‌ی $x_2 = 1 - x_1$)، بر حسب x_1 نوشته می‌شود و در نهایت پس از دو بار مشتق‌گیری از معادله‌ی (۶) نسبت به کسر مولی سازنده اول (حلال) در شرایط دما و فشار ثابت، این معادله به صورت زیر خواهد شد:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial x_1^2} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial x_1^2} \right)_{T,p} + RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) = A + B + C + D + E + F + G \quad (7)$$

جمله A، که تابعی از n ، x_1 ، σ_{11} و σ_{22} است، به صورت زیر ارائه می‌شود:

$$A = -2 \left[\frac{n\sigma_{22}^2\sigma_{11}}{1 - \frac{n}{3}(1-x_1)\sigma_{22}^3} \right] \quad (8)$$

جمله‌ی B که تابعی از n ، x_1 ، σ_{11} و σ_{22} است، به صورت:

$$B = -\frac{2}{3} \left[\frac{n^2(1-2x_1)\sigma_{22}^5\sigma_{11}}{1 - \frac{n}{3}(1-x_1)\sigma_{22}^3} \right] \quad (9)$$

جمله‌ی C که تابعی از n ، x_1 ، σ_{11} و σ_{22} است، به صورت:

$$B = -\frac{2}{9} \left[\frac{n^3(1-x_1^2)\sigma_{22}^8\sigma_{11}}{1 - \frac{n}{3}(1-x_1)\sigma_{22}^3} \right] \quad (10)$$

باشد، مورد بررسی قرار گرفتند. با تجزیه و تحلیل و تکرار محاسبه‌های متفاوت روی داده‌ها، مقادیر عددی رایج زیر حاصل شد.

$$\begin{aligned} \sigma_{11} &= 6-7 \text{ \AA} && \text{اندازه‌ی حلال} \\ \sigma_{22} &= 40-100 \text{ \AA} && \text{اندازه‌ی پلیمر} \\ x_1 &= 0.99-0.999 && \text{کسر مولی حلال} \\ \rho^* &= 0.701-0.701 (\text{mol/cm}^3) && \text{چگالی مولی محلول} \end{aligned}$$

ریشه‌ی اول T_1 که به صورت زیر با قطر در صفر درجه کلین (σ_0) ، C و u (پارامترهای تنظیم پذیر معادله (۱۶))، هم ارتباط شده است:

$$T_1 = \left(\frac{-u/k}{\ln(\sigma_0/C)} \right) \quad (17)$$

این ریشه به علت عدم وجود تابعیت x_1 ، غیر قابل قبول است. زیرا شرط نخست در رسم نمودار فازی، وجود تابعیت x (کسر مولی و یا کسر وزنی) با T (دما) است.

ریشه‌ی دوم T_2 نیز با تابعیت C ، σ_0 ، u ، x_1 و n به صورت زیر ارائه می‌شود:

$$T_2 = \frac{-u/k}{\ln \left\{ \frac{[-3 + 6x_1]n^{-1}(1-x_1)^{-2}}{C} \right\}^{1/3} + \sigma_0} \quad (18)$$

همان‌گونه که مشاهده می‌شود x_1 (کسر مولی حلال) نیز به عنوان متغیر مستقل در معادله‌ی T_2 ، ظاهر شده است.

ریشه‌های سوم و چهارم یعنی T_3 و T_4 دارای مقادیرهای موهومی بوده که غیر قابل قبول هستند.

حالت دوم

این حالت نسبت به حالت اول نیز ساده تر در نظر گرفته شد. یعنی برای ارزیابی ریشه‌های T_1 تا T_4 ، در مخرج کسرهای B و C به علت کوچک بودن $\left[\frac{n}{3}(1-x_1)\sigma_{22}^3 \right]$ نسبت به ۱، از این جمله صرف نظر شد و یا به عبارت دیگر مخرج معادله‌های B و C برابر یک قرار داده شد که در نتیجه معادله‌ی (۷) به صورت زیر بازنویسی شد:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{\text{mix}}}{\partial x_1^2} \right)_{T,P-\text{simplified}} = B_{\text{simplified}} + C_{\text{simplified}} = \quad (19)$$

نسبت به T غیرممکن خواهد بود و با بررسی‌های انجام شده، معادله‌ی بسیار طولانی از T بر حسب x_1 به دست خواهد آمد.

برای دست یافتن به معادله‌ای قابل بررسی جهت ارایه منحنی $(x-T)$ ، یک به یک جمله‌های A تا G ، بر حسب مقادیرهای رایج و واقعی که یک مخلوط پلیمر - حلال در حالت کلی می‌تواند داشته

و پس از آن با جای‌گذاری این مقادیرهای کلی در هر یک از معادله‌های A تا G و وزن کردن کلیه جمله‌ها نسبت به هم از نظر مقدار عددی (و مقایسه‌ی بزرگی و کوچکی هر یک به منظور چشم پوشی از جمله‌های کوچک‌تر)، این نتیجه به دست آمد که می‌توان از جمله‌های صورت یا مخرج هر یک از عبارت‌های A تا G در صورت لزوم صرف نظر کرد و بدین ترتیب معادله‌ی (۷) با در نظر گرفتن نکات بالا در سه حالت متفاوت، نسبت به T حل شد.

حالت اول

از میان جمله‌های A تا G ، به خاطر قابل توجه بودن مقدار جمله‌های B و C ، از سایر جمله‌ها صرف نظر شد و معادله‌ی (۷) به صورت زیر ساده شد:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{\text{mix}}}{\partial x_1^2} \right)_{T,p-\text{simplified}} = B + C = \quad (15)$$

$$\frac{2}{3} \left\{ \frac{n^2(1-2x_1)\sigma_{22}^5\sigma_{11}}{\left[1 - \frac{n}{3}(1-x_1)\sigma_{22}^3 \right]^2} \right\} + \frac{2}{9} \left\{ \frac{n^2(1-x_1^2)\sigma_{22}^8\sigma_{11}}{\left[1 - \frac{n}{3}(1-x_1)\sigma_{22}^3 \right]^2} \right\}$$

σ_{22} (اندازه پلیمر) را می‌توان به صورت تابعی از دما (T) به شکل زیر بیان کرد [۲۰]:

$$\sigma_{22} = \sigma_0 - C \exp\left(\frac{u}{kT} \right) \quad (6)$$

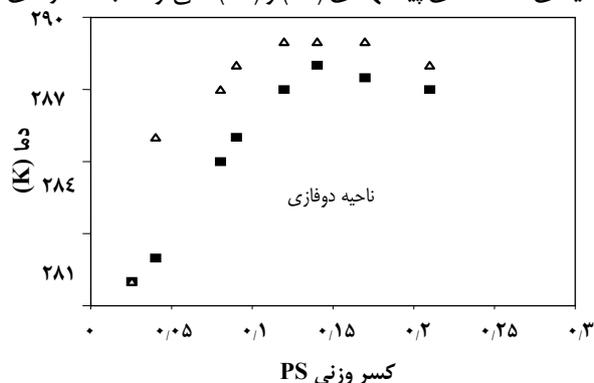
که C ، σ_0 و u پارامترهای تنظیم پذیر معادله هستند. چنانچه در معادله (۱۵) به جای σ_{22} ، معادله (۱۶) جای‌گذاری شود، بنابراین، در این حالت، معادله (۱۵) می‌تواند نسبت به T ، دارای چهار جواب (ریشه) به صورت‌های T_1 ، T_2 ، T_3 و T_4 باشد که به تفکیک در زیر ارائه می‌شوند:

$$T_2 = \frac{-u/k}{\ln \left[\frac{\left[(3 - 6x_1)n^{-1}x_1^{-1}(x_1 - 1)^{-1} \right]^{1/3} + \sigma_0}{C} \right]} \quad (22)$$

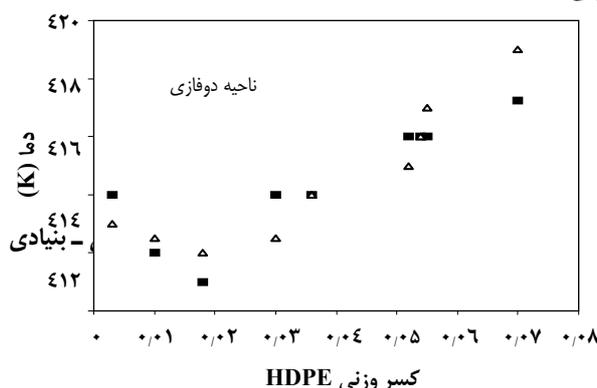
ریشه‌های سوم و چهارم موهومی بوده و لذا غیر قابل قبول هستند.

در این تحقیق پس از انجام بررسی های لازم، در هر سه حالت اول و دوم و سوم، چهار معادله یعنی T_+ مربوط به حالت اول معادله‌ی (۱۸) و T_- مربوط به حالت دوم معادله‌ی (۲۱) و T_{\pm} مربوط به حالت سوم معادله‌ی (۲۴) در نظر گرفته شدند تا برای ارایه مناسب‌ترین نمودارهای فاز، با مقادارهای آزمایشی مقایسه قرار گیرند.

بهترین نتیجه‌های حاصل از مقایسه‌های صورت گرفته در شکل‌های ۱ تا ۳ و جدول ۱ آورده شده است. همان‌طور که در شکل‌های ۱ تا ۳ مشاهده می‌شود، نمودارهای فاز ترسیم شده به وسیله‌ی معادله‌های پیشنهادی (۲۱) و (۲۴)، می‌توانند با مقادارهای



شکل ۱- نمودار فاز (منحنی اسپینودال محاسبه شده) برای مخلوط پلی استایرن (۵۱۰۰۰) / سیکلوهاگزان که در آن نقطه ابری شدن به صورت تابعی از کسر وزنی پلیمر ترسیم شده است. نتیجه‌های محاسبه شده با استفاده از معادله‌ی (۲۴) (با علامت منفی) و داده تجربی [۲۴] است.



$$-\frac{2}{3}n^2(1-2x_1)\sigma_{22}^5\sigma_{11} + \frac{2}{9}n^3(x_1-x_1^2)\sigma_{22}^8\sigma_{11}$$

در این حالت، پس از حل معادله‌ی (۱۹) نسبت به T ، ریشه‌های زیر به دست می‌آیند:

$$T_1 = \left(\frac{-u/k}{\ln(\sigma_0/C)} \right) \quad (20)$$

این ریشه نیز به علت نداشتن متغیر مستقل x_1 ، غیر قابل قبول است.

ریشه‌ی دوم به صورت زیر است:

حالت سوم

در این حالت نیز ساده‌سازی به‌طور بنیانی و با حذف جمله‌های کوچک، از معادله‌ی مرجع یعنی تابع $\frac{G_{hs}^E}{RT}$ معادله‌ی (۵) انجام شد و معادله‌ی ذکر شده به صورت زیر ساده شد:

$$\frac{G_{hs}^E}{RT_{simplified(Eq(5))}} = nx_1x_2\sigma_{22}^2\sigma_{11} \quad (22)$$

در واقع معادله‌ی به دست آمده، صورت ساده تری از حالت دوم است (از جمله C در حالت دوم صرف نظر شده است)، فقط باید متذکر شد که در این حالت جمله‌ی G نیز به صورت زیر در نظر گرفته می‌شود و در نهایت از آن برای دستیابی به منحنی $x-T$ استفاده می‌شود:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \left[n(x_1 - x_1^2)\sigma_{22}^2\sigma_{11} \right] + \left(\frac{1}{x_1 - x_1^2} \right) \quad (23)$$

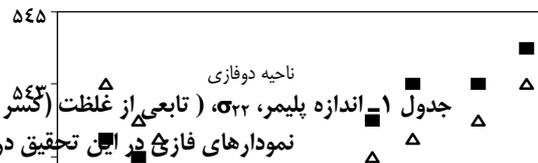
پس از حل معادله‌ی بالا نسبت به T ، مشخص شد که این معادله فقط دارای دو ریشه‌ی قابل قبول T_- و T_+ است که به صورت T_{\pm} در زیر ارایه شده است:

$$T_{\pm} = \quad (24)$$

$$\frac{-u/k}{\ln \left[\frac{2nx_1^2\sigma_{11}\sigma_0 - 4nx_1\sigma_{11}\sigma_0 \pm 2(-2nx_1^2\sigma_{11} + 2nx_1\sigma_{11})^{1/2}}{C(-2nx_1\sigma_{11} + 2nx_1^2\sigma_{11})} \right]}$$

در هر دو ریشه‌ی بالا متغیر مستقل x_1 ظاهر شده است و به این ترتیب می‌توان منحنی $x-T$ یا به عبارت دیگر نمودارهای فاز همراه به LCST و UCST را ترسیم کرد. ارزیابی مقادارهای T_{\pm} به دست آمده بر حسب x و مقایسه آنها با مقادارهای آزمایشی، مستلزم انجام محاسبه‌های بسیار طولانی و پیچیده است.

شکل ۲- نمودار فازي (منحنی اسپینودال محاسبه شده) برای مخلوط پلی اتیلن با چگالی زیاد (۸۲۶۰۰) / هگزان که در آن نقطه ابری شدن به صورت تابعی از کسر وزنی پلیمر ترسیم شده است. ■ نتیجه‌های محاسبه شده با استفاده از معادله (۲۱) و Δ داده تجربی [۲۴] است.



شکل ۳- نمودار فازي (منحنی اسپینودال محاسبه شده) برای مخلوط پلی ایزوبوتیلن (۵۰۰۰۰۰) / بنزن که در آن نقطه ابری شدن به صورت تابعی از کسر وزنی پلیمر ترسیم شده است. ■ نتیجه‌های محاسبه شده با استفاده از معادله (۲۴) (با علامت مثبت) و Δ داده تجربی [۲۴] است.

جدول ۱- اندازه پلیمر، σ_{33} ، (تابعی از غلظت (کسر وزنی پلیمر) و دما) پارامتر تنظیم پذیر محاسبه شده برای ترسیم نمودارهای فازي در این تحقیق در شکل‌های ۱ تا ۳ (کسر وزنی پلیمر است).

۱۲۰	۱۱۹	۱۱۷	۱۱۳/۲	۱۹۴/۰	$\sigma_{33} [A^\circ]$	بنزن+(۸۲۶۰۰) HDPE
۰/۰۷	۰/۰۵۴	۰/۰۳۶	۰/۰۱۸	۰/۰۰۳	w_2	
۸۰/۷	۸۰/۵	۸۰/۱	۸۰/۱	۸۰/۰	$\sigma_{33} [A^\circ]$	بنزن+(۵۰۰۰۰۰) PIB
۰/۰۵۸	۰/۰۴۴	۰/۰۳۰	۰/۰۱۲	۰/۰۰۶	w_2 کسر وزنی PIB	
۵۸/۵	۵۸/۲	۵۷/۴	۵۶/۶	۵۴/۰	$\sigma_{33} [A^\circ]$	سیکلو هگزان+(۵۱۰۰۰) PS
۰/۰۷	۰/۰۵۴	۰/۰۳۶	۰/۰۱۸	۰/۰۰۳	w_2	

نتیجه‌گیری نهایی

با استفاده از حد دقیق کرات - سخت و مدل جدید G_{hs}^E (انرژی گیس فزونی کرات - سخت) ابداع شده در کار پژوهشی قبل، رابطه‌ای برای محاسبه‌ی تغییرهای انرژی آزاد گیس اختلاط، ΔG_{mix} ، ارایه شد که قادر به محاسبه‌ی تعادل‌های مایع - مایع بوده و برای مخلوط‌های پلیمر - حلال قابل استفاده است. معادله‌های تعادلی مایع - مایع به روش تحلیلی به دست آورده شده‌اند و برای تعیین نمودارهای فازي و نقاط بحرانی UCST و LCST چند محلول پلیمری متفاوت مورد استفاده قرار گرفتند و نتیجه‌ها نمایانگر توافق نسبی محاسبه‌ها با داده‌های تجربی است.

آزمایشی توافق نسبی داشته باشند. در بررسی‌های انجام گرفته مشخص شده که توافق مطلق با داده‌های آزمایشی برای نمودارهای فازي ممکن نیست [۲۴]. همچنین این نمودارها به کمک برآزش با مقدارهای آزمایشی، ترسیم شده‌اند و پارامترهای تنظیم‌پذیر (مطابق سایر خواص ترمودینامیکی) عبارت‌اند از C ، σ_0 و u . این سه پارامتر تنظیم‌پذیر مطابق معادله (۱۶)، می‌توانند با یکدیگر ادغام شده و کمیتی را که معرف اندازه پلیمر، σ_{33} ، است را ارایه دهد. به این ترتیب مقدارهای σ_{33} متناظر با غلظت پلیمر در نمودارهای فازي w_2 -T (که در آن دما بر حسب کسر وزنی پلیمر ترسیم شده است) در جدول ۱ ارایه شده است.

تاریخ دریافت: ۱۳۷۷/۲۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۴/۹/۱۴

مراجع

- [1] Koningsveld, R., Staverman, A.J., Liquid-Liquid Phase Separation in Multicomponent Polymer Solutions. II. The Critical State, *J. Poly. Sci., Part A*, **6** (2), p. 325 (1968).
- [2] Bae, Y. C., Shim, J. J., Soane, D. S., Prausnitz, J. M., Representation of Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria for Binary Systems Containing Polymers: Applicability of an Extended Flory-Huggins Equation, *J. Appl. Poly. Sci.*, **47** (7), p. 1193 (1993).
- [3] Nixdorf, Jens, Oellrich, Lothar R., Experimental Determination of Hydrate Equilibrium Conditions for Pure Gases, Binary and Ternary Mixtures and Natural Gases, *Fluid Phase Equilibria*, **139** (1-2), p. 325 (1997).
- [4] Flory, Paul, J., Thermodynamic of Polymer Solutions, *Discuss. Farad. Soc.*, **49**, p. 7 (1970).
- [5] Patterson, D., Delmas, G., Corresponding States Theories and Liquid Models, *Discuss. Farad. Soc.*, **49**, p. 98 (1970).
- [6] Sanchez, Isaac, Lacombe, C., Robert, H., An Elementary Molecular Theory of Classical Fluids. Pure Fluids, *J. Phys. Chem.*, **80** (21), p. 2352 (1976).
- [7] Sanchez, Isaac, Lacombe, C., Robert, H., Statistical Thermodynamics of Polymer Solutions, *Macromolecules*, **11**(6), p. 1145 (1978).
- [8] Kleintjens, L.A., Koningsveld, R., Representation of Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria for Binary Systems Containing Polymers: Applicability of an Extended Flory-Huggins Equation, *Sep. Sci. Technol.*, **17** (1), p. 215 (1982).
- [9] Panayiotou, C. G., Vera, J. H., A Lattice-Fluid, Group-Contribution Treatment of the Glass Transition of Homopolymers, Copolymers, and Polymer Solutions, *J. Poly.*, **14**, p. 681 (1982).
- [10] High, Martin S., Danner, Ronald P., A Group Contribution Equation of State for Polymer Solutions, *Fluid Phase Equilibria*, **53**, p. 323 (1989).
- [11] High, Martin S., Danner, Ronald P., Application of the Group Contribution Lattice-Fluid EOS to Polymer Solutions, *J. AIChE*, **363**, p. 678 (1990).
- [12] Heil, J. F., Prausnitz, J. M., Phase equilibria in polymer solutions, *J. AIChE*, **12**, p. 678 (1966).
- [13] Brandani, V., Effect of Nonrandomness in Polymer-Solution Thermodynamics, *Macromol.*, **12** (5), p. 883 (1979).
- [14] Vera, Juan H., On the Two-Fluid Local Composition Expressions, *Fluid Phase Equilibria*, **8**, p. 315 (1982).
- [15] Chen, Chau C., A Segment-Based Local Composition Model for the Gibbs Energy of Polymer Solutions, *Fluid Phase Equilibria*, **83**, p. 301 (1993).
- [16] Iwai, Y., Shigematsu, Y., Furuya, T., Fukuda, H., Arai, Y., Measurement and Correlation of Liquid-Liquid Equilibria for Polystyrene-Cyclopentane and Polystyrene-Cyclopentane-Cyclohexane Systems, *Poly. Eng. Sci.*, **33** (8), p. 480 (1993).
- [17] Kontogeorgis, G., Saraiva, A., Fredensland, A., Tassios, D. P., Prediction of Liquid-Liquid Equilibrium for Binary Polymer Solutions with Simple Activity Coefficient Models, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34** (5), p. 1823 (1995).

- [18] Taimoori, M., Study of Phase Stability of Hydrogen Bonded Polymer Mixtures, Ph. D. Thesis, Chemical Engineering Faculty, Amirkabir Univ. of Tech., Tehran (1999).
- [19] Tager, A. A., "Physical Chemistry of Polymers", Mir Publisher, Moscow, (1978).
- [20] Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., Azevedo, Edmundo G., "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phases Equilibria", Prentice Hall PTR, New Jersey, (1999).
- [21] Keshmirizadeh, E., Modarress, H., Eliassi, A., Mansoori, G. A., A New Theory for Polymer/Solvent Mixtures Based on Hard Sphere Limit, *European Poly. J.*, **39**, p. 1141 (2003).
- [22] Mansoori, G. A., Carnahan, N. F., Starling, K. E., Leland, T. W., Equilibrium Thermodynamic Properties of the Mixture of Hard Spheres, *J. Chem. Phys.*, **54** (4), p. 1523 (1971).
- [23] Carnahan, N. F., Starling, K. E., Equation of State for Nonattractive Rigid Spheres, *J. Chem. Phys.*, **51** (2), p. 635 (1969).
- [24] Feng, W., Wang, W., Simplified Hole Theory Equation of State for Liquid-Liquid Equilibria of Polymer Solutions and Blends, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, p. 1140 (1999).