ارايه يک مدل ترموديناميکي اصلاح شده بر مبناي نظريه ترکيب درصد موضعي براي پيش بيني رفتار فازي بخار ـ مايع محلول‌هاي پليمري

غلامرضا پازوکي، رضا عظيمايي، وحيد تقي خاني، منوچهر وثوقي+، سيروس قطبي*

تهران، دانشگاه صنعتي شريف، دانشکده مهندسي شيمي و نفت

چکيده: در اين پژوهش، يک مدل جديد ترموديناميکي بر مبناي نظريه ترکيب درصد موضعي و نظريه دو سيال براي محاسبه ضريب فعاليت حلال در محلول پليمري ارايه شده است. بر اين اساس، انتالپي مخلوط دو جزئي پليمر ـ حلال بر مبناي نظريه دو سيال به‌دست آمده و به‌کمک آن انرژي آزاد گيبس محلول محاسبه مي‌شود. مدل ارايه شده داراي سه پارامتر تنظيمي است که اثرهاي برخورد بين حلال و پليمر را در نظر مي‌گيرند. پارامترهاي تنظيمي اين مدل به‌عنوان تابعي از دما در نظر گرفته شده است که به کمک يک تابع هدف مناسب، اين ضريب‌ها براي سامانه‌هاي متفاوت پليمر ـ حلال به دست آمده‌اند. مقدارهاي خطاي مطلق متوسط (AAD%) نشان مي‌دهد مدل حاضر داراي دقت بسيار خوبي براي بررسي رفتار فازي بخار ـ مايع محلول‌هاي پليمري دارد و با مدل مقايسه شده به ميزان ۰/۰٤ کاهش خطا وجود دارد.

واژه هاي کليدي: فعاليت، مدل ترکيب موضعي، تعادل بخار ـ مايع، محلول پليمر.

KEY WORDS: *Activity, Local composition model, VLE, Polymer solution.*

مقدمه

سامانه‌هاي دو فازي ـ آبي شامل دو پليمر متفاوت در فرايندهاي پليمري و بيوفناوري به‌طور وسيعي کاربرد دارند. در سال‌هاي اخير پليمرهاي هوشمند مانند پلي اتيلن گليکول در جداسازي و خالص‌سازي بيومولکول‌ها مورد استفاده قرار مي‌گيرند. سامانه‌هاي دو فازي ـ آبي، سامانه‌هاي مناسب براي توزيع‌پذيري بيومولکول‌ها در دو فاز غير قابل امتزاج هستند. بنابراين، تخمين ويژگي‌هاي ترموديناميکي و مطالعه رفتار فازي محلول‌هاي پليمري اهميت زيادي براي مدل‌سازي و شبيه سازي فرايند استخراج بيومولکول‌ها دارند.

انرژي آزاد گيبس اضافي يک تابع بسيار مهم براي تطبيق و پيش‌بيني رفتار فازي سامانه‌هاي بخار ـ مايع و مايع ـ مايع محلول‌هاي پليمري است. مدل *فلوري- هاگينز* يک مدل اساسي براي مطالعه رفتار فازي محلول‌هاي پليمري است. *اويشي*[۱] و *پرازنيتز*[۲] مدل UNIFAC اصلاح شده براي محلول‌هاي پليمري پيشنهاد دادند [۱]. *چن*[۳] برپايه نظريه‌ي چند سياله[٤]، مدل NRTL را توسعه داد و يک مدل ترموديناميکي بر پايه قطعه‌هاي پليمري براي مطالعه رفتار فازي سامانه‌هاي پليمر ـ حلال ارايه کرد [۲].

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: vosoughi@sharif.edu

(۱) Oishi

(۲) Prausniz

(۳) Chen

(۴) m-fluid theory

همچنين *وو*[1] و *همكاران* با محاسبه انرژي آزاد هلمهولتز محلول‌هاي پليمري يک مدل تركيب موضعي شبيه به مدل NRTL پيشنهاد دادند [۳]. *زعفراني معطر* و *صادقي* معادله پليمري NRTL-NRF را بر پايه ضريب غيرتصادفي، براي تطابق داده‌هاي بخار ـ مايع محلول‌هاي پليمري ارايه كردند[٤]. *رادفرنيا* و *همكاران* رفتار فازي بخار ـ مايع و مايع ـ مايع محلول‌هاي پليمري را به‌كمک معادله‌ي شبه شيميايي و مدل UNIQUAC-NRF-FV مدل‌سازي كردند [٥].

در سال‌هاي اخير *پازوكي* و *همكاران* با ارايه مدل جديد تركيب موضعي رفتار فازي سامانه‌هاي دو فازي ـ آبي پليمر ـ پليمر [٦] و ويژگي‌هاي ترموفيزيكي محلول‌هاي پليمري [۷] و ميزان توزيع‌پذيري بيو مولكول‌ها را در سامانه‌هاي دو فازي ـ آبي بررسي كردند [۸].

مدل ترموديناميكي

انرژي آزاد گيبس محلول‌هاي پليمري به‌صورت مجموع اثرهاي تركيبي و باقيمانده در نظر گرفته مي شود. اثرهاي تركيبي براي بررسي اندازه‌ي مولكول‌هاي پليمر و اثرهاي باقيمانده نشان دهنده اثرهاي برخورد بين مولكول‌هاي پليمر و حلال است. بنابراين، انرژي آزاد گيبس محلول به صورت زير نوشته مي شود:

$$\frac{g^{ex}}{RT}=\left(\frac{g^{ex}}{RT}\right)^{com}+\left(\frac{g^{ex}}{RT}\right)^{res} \qquad (۱)$$

مطابق نظريه‌ي *فلوري ـ هاگينز* از معادله‌ي زير براي بررسي اثرهاي تركيبي استفاده مي شود:

$$\frac{g^{ex,com}}{RT}=\sum_i x_i \ln\left(\frac{\varphi_i}{x_i}\right) \qquad (۲)$$

كه در معادله بالا:

$$\varphi_i=\frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \qquad (۳)$$

در معادله‌ي (۳)، r_i و x_i به‌ترتيب تعداد قطعه‌هاي پليمر و جز مولي جز i است. تعداد قطعه‌هاي پليمر (r_p)، به تقريب برابر نسبت حجم مولي پليمر و حجم مولي حلال است. البته لازم به‌ذكر است كه تعداد قطعه‌هاي حلال $r_w = ۱/۰$ است براي بررسي اثرهاي تركيب موضعي از فرض عامل غير تصادفي (NRF) استفاده شده است.

در اين پژوهش، مطابق ديدگاه *چن*[2] [۲] سامانه‌ي چند جزئي شامل n سلول در نظر گرفته مي شود كه يک جز در مركز و بقيه اجزا در اطراف آن توزيع مي شود البته لازم به ذكر است كه مدل تركيب موضعي برحسب كسر سطحي موضعي بسط داده مي‌شود. كسر سطح موضعي برحسب كسر سطحي به صورت معادله‌ي زير تعريف مي‌شود [۷]:

$$\frac{\theta_{ij}}{\theta_{jj}}=\frac{\theta_i}{\theta_j}G_{ij} \qquad (۴)$$

كه در اين معادله:

$$G_{ij}=\exp(-\alpha\tau_{ij}) \qquad (۵)$$

$$\tau_{ij}=\frac{\varepsilon_{ij}-\varepsilon_{jj}}{RT} \qquad (۶)$$

در معادله (٦)، ε_{ij}-ε_{jj}، تفاوت انرژي بين اجزاي i و j است. از معادله‌ي (٤) كسر سطح موضعي بين دو جز i و j در يک مخلوط چند جزئي از معادله‌ي زير به‌دست مي آيد:

$$\theta_{ij}=\frac{\theta_i G_{ij}}{\sum_k \theta_k G_{kj}} \qquad (۷)$$

$$\theta_i=\frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \qquad (۸)$$

در معادله‌ي (۸) q_i پارامتر سطح جز خالص i است. پارامتر α عامل غير تصادفي است. مقدار α عدد ثابتي است [٤ و ۱۵] كه در اين مدل α=۰/۳ فرض شده است. مطابق معادله‌هاي ارايه شده در مرجع [۷] انتالپي اضافي يک مخلوط چند جزئي از معادله‌ي زير محاسبه مي‌شود:

$$h^{ex,res}=\frac{z}{۲}n_q\sum_i \theta_i\left(h_i^{ex}\right) \qquad (۹)$$

$$h_i^{ex}=h_i-h_i^{ref} \qquad (۱۰)$$

كه در معادله‌ي (۹)، z عدد كوئوردينانسيون است. در پژوهش‌هاي انجام شده در سال‌هاي اخير ، نشان داده شد، مدل‌هايي كه در آن حالت مرجع به‌صورت مخلوطي از اجزاي

(۱) Wu

(۲) Chen

خالص در نظر گرفته شود، داراي دقت بسيار خوبي براي پيش‌بيني رفتار فازي مخلوط‌هاي شامل پليمر هستند [٤]؛ بنابراين، در اين پژوهش، حالت مرجع به‌صورت زير تعريف شده است:

$$h_i^{ref} = \sum_j \theta_j \varepsilon_{ji} \qquad (11)$$

با توجه به معادله‌هاي (۹) و (۱۰) و معادله‌ي (۱۱) از مرجع [۹] آنتالپي اضافي مخلوط براي مدل تركيب موضعي اصلاح شده به‌صورت معادله‌ي زير ارايه شده است:

$$\frac{h^{ex,res}}{RT} = \frac{z}{2} n_q \left[\sum_i \theta_i \left(\frac{\sum_j \theta_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_k \theta_k G_{ki}} - \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \right] \qquad (12)$$

به كمک معادله‌ي (۱۲) از مرجع [۹] انرژي آزاد گيبس مخلوط چند جزيي به‌صورت زير به‌دست مي آيد:

$$\frac{g^{ex,res}}{RT} = -\frac{n_q}{\alpha} \left\{ \sum_i \theta_i \left[\ln\left(\sum_j \theta_j G_{ji} \right) - \sum_j \theta_j \ln G_{ji} \right] \right\} \qquad (13)$$

مطابق معادله‌ي (۱)، ضريب فعاليت جز i در يک محلول پليمري مي تواند به‌صورت زير نوشته شود:

$$\ln\gamma_i = (\ln\gamma_i)^{com} + (\ln\gamma_i)^{res} \qquad (14)$$

ضريب فعاليت بخش تركيبي از معادله‌ي *فلوري ـ هاگينز* (۲) محاسبه مي شود:

$$\ln\gamma^{com}_i = \ln\frac{\phi_i}{x_i} + 1 - r_i \sum_j \frac{\phi_j}{x_j} \qquad (15)$$

هم‌چنين ضريب فعاليت بخش باقيمانده از معادله‌ي انرژي آزاد گيبس (۱۳) به‌دست مي‌آيد:

$$\ln\gamma_i^{res} = \qquad (16)$$

$$\frac{q_i}{\alpha} \left[1 - \ln\left(\sum_k \theta_k G_{ki} \right) - \sum_k \frac{\theta_k G_{ik}}{\sum_j \theta_j G_{jk}} + \sum_j \theta_j \left(\sum_k \theta_k \ln\left(\frac{G_{kj}}{G_{ij} G_{ji}} \right) \right) \right]$$

پارمتر q_i از معادله‌ي (۸a) مرجع [۹] محاسبه مي شود. مطابق نظريه‌ي *وو* و *همكاران* [۳] پارامترهاي تنظيمي مدل اصلاح شده مطابق معادله‌هاي زير به‌صورت تابعي از دما در نظر گرفته مي‌شود:

$$\tau_{12} = a_{12}^{(1)} \left(\frac{T_\circ}{T} \right) + a_{12}^{(2)} \left(\frac{T_\circ}{T} \right)^2 \qquad (17)$$

$$\tau_{21} = a_{21}^{(1)} \left(\frac{T_\circ}{T} \right) + a_{21}^{(2)} \left(\frac{T_\circ}{T} \right)^2 \qquad (18)$$

در معادله‌هاي بالا انديس‌هاي ۱ و ۲ مربوط به حلال و پليمر است. هم‌چنين T_0=۲۷۳/۱۵ و پارامترهاي $a_{ij}^{(1)}, a_{ij}^{(2)}$ به‌صورت پارامترهاي تنظيمي در نظر گرفته مي‌شود. در اين پژوهش با توجه به اينكه گستردگي دما زياد نيست مي‌توان فرض كرد كه $a_{12}^{(2)} = a_{21}^{(2)}$.

نتيجه‌ها و بحث

مدل توسعه يافته در اين پژوهش حاضر براي داده‌هاي بخار-مايع VLE محلول‌هاي پليمري استفاده شده است. تعداد سگمنت‌هاي پليمري $r_2 = V_2/V_1$ است و r_1=۱ براي آب است البته لازم به ذكر است كه مدل مذكور داراي سه پارامتر تنظيمي براي بررسي رفتار فازي محلول‌هاي پليمري دارد كه از بهينه‌سازي تابع هدف زير به‌دست مي‌آيد:

$$\Delta F = \sum_{i=1}^{N_P} \left(a_1^{exp} - a_1^{cal} \right)_i^2 \qquad (19)$$

كه در معادله‌ي بالا N_p تعداد داده‌هاي تجربي است. نتيجه‌هاي داده‌هاي بخار ـ مايع براي سامانه‌هاي متفاوت پليمر + نمك با وزن مولكولي‌هاي متفاوت در جدول ۱ ارايه شده به منظور مقايسه‌ي نتيجه‌ها با نتيجه‌هاي مدل *ويلسون*[1] اصلاح شده مقدارهاي AAD% مدل *سو*[2] و *همكاران* [۹] براي همين سامانه‌ها در جدول ۱ گزارش شده است. نتيجه‌هاي تطبيق شده براي سامانه‌هاي پلي اتيلن گليكول (PEG) با سه پارامتر تنظيمي داراي خطاي كمتر از ۰/۲ است. البته همان‌طوري كه نتيجه‌هاي جدول ۱ نشان مي‌دهد، دقت مدل با افزايش وزن مولكولي PEG افزايش پيدا مي‌كند.

هم‌چنين مدل پيشنهادي براي بررسي رفتار فازي بخار ـ مايع پليمرهايي با وزن مولكولي بالا استفاده شده است. البته لازم به ذكر است كه دقت مدل پيشنهادي نسبت به مدل *سو* و *همكاران* براي اين پليمرهاي با وزن مولكولي بالا كمتر است.

خطاي متوسط براي ۱۱ سامانه‌ي پليمر ـ حلال براي مدل پيشنهادي و مدل *سو* و *همكاران* به ترتيب ۰/٦٦ و ۰/۷۰ است. خطاي به دست آمده نشان مي‌دهد كه دقت مدل پيشنهادي بهتر از مدل *سو* و *همكاران* براي پيش‌بيني رفتار فازي بخار ـ مايع

(1) Wilson (2) Xu

جدول ۱ـ داده‌هاي تعادلي بخار ـ مايع محلول‌هاي پليمري با وزن مولكولي متفاوت و نتيجه‌هاي مدل جديد.

Polymer(۲)	Solvent(۱)	Mn(۲)	r_2	$a_{12}^{(1)}$	$a_{12}^{(2)}$	$a_{21}^{(1)}$	AAD%(۱)	AAD%(۲)	Ref.
PEG ۳۰۰	Water	۲۹۶	۱٤	۱/۳٦۰	-۰/٤۳۳	-۰/٤٥۷	۰/۰۳	۱/٤٦	[۸]
PEG ٤۰۰	Water	٤۳۰	۲۱	۲/۳۷۰	-۰/۰۰٦	-۱/۹۸۰	۰/۰۲	۰/۰۳	[۸]
PEG ۱٤٥۰	Water	۱٤٥۰	٦۸	۲/۸۸٥	-۰/٥٤۲	-۱/٤٥۳	۰/۱۹	۰/٥۸	[۱۲]
PEG ۳۳٥۰	Water	۳۳٥۰	۱٥۸	-۲/۸۸۰	۰/٥۰۷	۲/۲۳۰	۰/۰٤	۰/۰۲	[۱۲]
PEG ٤۰۰۰	Water	٤۲۳۷	۱۹٤	۱/۰٤٥	۰/٥۰	-۰/۰٦۱	۰/۰۲	۰/۰۲	[۸]
PEG ٦۰۰۰	Water	٥۹۸۹	۲۷۳	۰/۰۰۰	-۰/٥۸٤	۱/۱٥۳	۰/۰۲	۰/۱۱	[۸]
PDMS٦٦٥۰	n-Hexane	٦٦٥۰	٥۲	-۳/۲٥٦	۱/۳۹۷	۰/۷۱۸	۰/۷۸	۰/۳۸	[۱۳]
PDMS۲٦۰۰۰	n-Hexane	۲٦۰۰۰	۲٥۰	-۱/۳۲۳	-۰/۱۹۰	۱/۹۱۲	۰/۷٦	۰/٤۸	[۱۳]
PVA۸۸۰۰۰	Water	۸۸۰۰۰	۳۷۲٤	۱/۳٦۸	-۰/۲٥۰	-۰/٦۰	٤/۰٦	٤/۱۱	[۱۳]
PIB۱۲۰۰۰۰۰	n-Hexane	۱۲۰۰۰۰۰	۱۱۹۹۲	۰/۹٥٤	۰/٦۳٤	-۲/۱۰۳	۱/۲۱	۰/٤٤	[۱۳]
EOPO	Water	۷۸۰	۳۹	۰/۹٦۷	-۱/۰۱٤	۱/۰۳٦	۰/۱۰	۰/۰٤	[۱٤]
Average							۰/٦٦	۰/۷۰	

(1): This work; (2) Xu et al. $\text{AAD\%} = \frac{۱۰۰}{Np}\sum_{i=۱}^{nP}\left|\frac{a_{exp}-a_{cal}}{a_{exp}}\right|_i$

Np: Number of experimental data points

مي‌باشد البته خطاهاي متوسط دو مدل براي پيش‌بيني فعاليت حلال در محلول پليمر به تقريب نزديك به هم است.

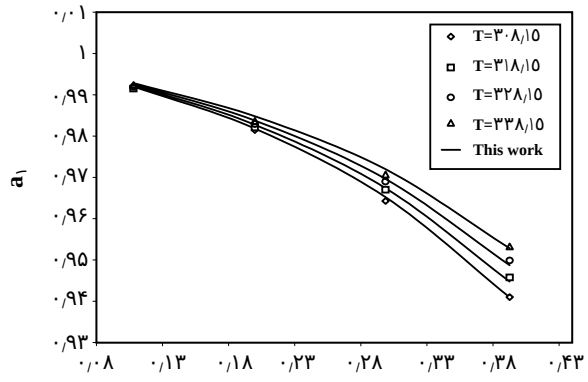
شكل ۱ فعاليت آب در محلول پليمر اتيلن گليكول با وزن مولكولي عددي ۳۰۰ در گستره‌ي دمايي ۳۰۸/۱٥-۳۳۳/۱٥ را نشان مي‌دهد. هم‌چنين فعاليت آب در محلول پليمر پلي‌اتيلن گليكول با وزن مولكولي ٤۰۰۰ برحسب درصد وزني پليمر در شكل ۲ رسم شده است. به كمك پارامترهاي تنظيمي فعاليت آب در محلول پليمر پلي‌اتيلن ٤۰۰۰ كه توسط *لين*(۱) *و همكاران* [۱۰] و *گراسمن*(۲) و *همكاران* [۱۱] به‌دست آمده، در شكل ۳ نمايش داده شده است. همان‌طوري كه از اين شكل‌ها مشاهده مي‌شود، تطابق بسيار خوبي بين نتيجه‌هاي تجربي فعاليت حلال و مقدارهاي مدل پيشنهادي در گستره‌ي متفاوت دمايي و درصد وزني پليمر وجود دارد.

نتيجه‌گيري

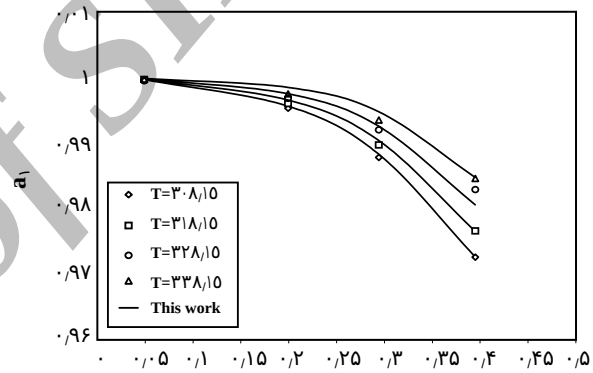
در اين پژوهش، بر مبناي نظريه‌ي تركيب موضعي و حالت مرجع غيرتصادفي يك مدل ترموديناميكي اصلاح شده‌اي پيشنهاد شده است اين مدل بر مبناي جز سطحي محلي توسعه يافته است. مدل مذكور براي بررسي رفتار فازي بخار ـ مايع محلول‌هاي پليمري مورد استفاده قرار گرفته است. پارامترهاي تنظيمي مدل به كمك تطبيق داده‌هاي تجربي به‌دست آمده است و مقدار خطاي متوسط مدل براي ۱۱ سامانه‌ي پليمر ـ حلال ۰/٦٦ است. با مقايسه‌ي نتيجه‌هاي مدل پيشنهادي و مدل *سو و همكاران* مي‌توان نتيجه گرفت مدل مذكور داراي دقت بسيار خوبي براي پيش بيني رفتار فازي بخار مايع محلول‌هاي پليمري است.

(۱) Lin

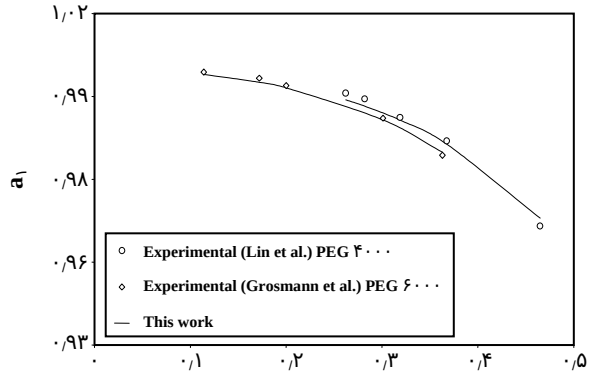
(۲) Grossman



شكل ۱ـ فعاليت آب در محلول پليمري ۳۰۰ **PEG** در گستره‌ي دمايي ۳۰۸٫۱۵-۳۳۳٫۱۵ كلوين (داده هاي تجربي از **[۸]**).



شكل ۲ـ فعاليت آب در محلول پليمري ٤۰۰۰ **PEG** بر حسب درصد وزني پليمر (داده هاي تجربي از **[۸]**).



شكل ۳ـ فعاليت آب در محلول ٤۰۰۰ **PEG** و ٦۰۰۰ **PEG** (داده‌هاي تجربي از **[۱۱،۱۰]**).

نمادها

فعاليت حلال	a
پارامترهاي برخورد	a_{ij}
خطاي مطلق ميانگين	AAD
انرژي آزاد گيبس	g
انتالپي	h
مول	n
تعداد داده هاي تجربي	N_p
پارامتر سطح	q
پارامتر حجم	r
ثابت عمومي گازها	R
دما	T
تعادل بخار ـ مايع	VLE
جزءمولي	x
عدد كوئوردينانسيون	z

نمادهاي يوناني

ضريب فعاليت	γ
جزءحجمي	φ
جزء سطحي موضعي	Θ_{ij}
جزءسطحي	Θ_i
پارامتر غير تصادفي	α
انرژي بين اجزا	ε
تابع هدف	Δ
پارامتر معادله‌ي (۷)	τ

بالا نويس‌ها

اضافي	ex
تجربي	exp
محاسبه شده	cal
تركيبي	com
باقيمانده	res
مرجع	ref

تاريخ دريافت: ۸۶/۳/۲۱ ؛ تاريخ پذيرش: ۸۷/۲/۹

مراجع

[1] Oishi, T. and Prausnitz, M., Estimation of Solvent Activities in Polymer Solutions Using a Group-Contribution Method, *Ind. Eng. Chem. Process. Dev.*, **17**, p. 333 (1978).

[2] Chen, C.C., A Segment-Based Local Composition Model for the Gibbs Energy of Polymer Solutions, *Fluid Phase Equilibria*, **83**, p. 301 (1993).

[3] Wu, Y.T., Zhu, Z.Q., Lin, D.Q. and Mei, L.H., A Modified NRTL Equation for the Calculation of Phase Equilibrium of Polymer Solutions, *Fluid Phase Equilibria*, **121**, p. 125 (1996).

[4] Zafarani-Moattar, M.T. and Sadeghi, R., A Modified Nonrandom Factor Model for the Calculation of Solvent Activities in Polymer Solution, *Fluid Phase Equilibria*, **202**, p. 413 (2002).

[5] Radfarnia, H.R., Taghikhani, V., Ghotbi, C. and Khoshkbarchi, M.K., A Free-Volume Modification of GEM-QC to Correlate VLE and LLE in Polymer Solutions, *J. Chem. Thermodynamics*, **36**, p. 409 (2004).

[6] Pazuki, G. R., Azimaie, R., Taghikhani, V. and Vossoughi, M., Extension of the Wilson-NRF Gibbs Energy Model in Correlating Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Phase Behavior of Polymer-Polymer aqueous Two-Phase Systems, *J. Dis. Sci. Tech.*, **30**, p. 534 (2009).

[7] Pazuki, G. R., Taghikhani, V. and Vossoughi, M., Study of VLE Phase Behavior and Correlating the Thermophysical Properties of Polymer Solutions Using a Local Composition-Based Model, *J. App. Poly. Sci.*, **112**, p. 1356 (2009).

[8] Pazuki, G. R., Taghikhani, V. and Vossoughi, M., Modeling Process Partitioning of Biomolecules in Polymer-Polymer and Polymer-Salt Aqueous Two-Phase Systems (ATPS) Using an Extended Excess Gibbs Energy Model, *Z. Phys. Chem.*, **223**, p. 263 (2009).

[9] Xu, X., Maderia, P.P., Teixeira, M.J. and Macedo, E.A., A New Modified Wilson Equation for the Calculation of Vapor-Liquid Equilibrium of Aqueous Polymer Solutions, *Fluid Phase Equilibria*, **213**, p. 53 (2003).

[10] Lin, D., Mei, L., Zhu, Z. and Han, Z., An Improved Isopiestic Method for Measurement of Water Activities in Aqueous Polymer and Salt Solutions, *Fluid Phase Equilibria*, **118**, p. 241 (1996).

[11] Grossmann, C., Tintinger, R., Zhu, J. and Maurer G., Aqueous Two Phase Systems of Poly(Ethylene Glycol) and Dextran-Experimental Results and Modeling of Thermodynamic Properties, *Fluid Phase Equilibria*, **165**, p. 111 (1995).

[12] Ninni, L., Camargo, M.S. and Meirelles, A.J.A., Water Activity in Poly (Ethylene Glycol) Aqueous Solutions, *Thermo. Acta*, **328**, p. 169 (1999).

[13] Kim, J., Joung, K.C., Hwang, S., Huh, W., Lee, C.S., Yoo, K.P., Measurement of Vapor Sorption Equilibria of Polymer Solutions and Comparative Correlation by g^E-Models and Lattice Equations of State, *Korean J. Chem. Eng.*, **15**, p. 199 (1998).

[14] Li, W., Lin, D.Q. and Zhu, Z.Q., Measurement of Water Activities and Prediction of Liquid-Liquid Equilibria for Water+Ethylene Oxide-Propylene Oxide Random Copolymer+ Ammonium Sulfate Systems, *Fluid Phase Equilibria*, **175**, p. 7 (2000).

[15] Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. and de Azevedo, E. G., "Molecular Thermodynamics of Fluid - Phase Equilibria", Third Edition, Prentice Hall PTR, (1999).