

Untersuchungen zum Phasenverhalten von
Copolymer-Ethen-Mischungen bei
Zusatz der Comonomere und verschiedener Inertgase

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des Akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Heinrich Wolfgang Dörr
aus Heidelberg

Berichterstatter:	Professor Dr.-Ing. G. Luft
Mitberichterstatter:	Professor Dr. K.P. Dinse
Tag der Einreichung:	07.05.2001
Tag der mündlichen Prüfung:	18.06.2001

Darmstadt 2001

D17

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1997 bis März 2001 am Institut für Chemische Technologie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Luft angefertigt.

Ich danke Herrn Prof. Dr.-Ing. Luft für die Gelegenheit zur Anfertigung dieser Arbeit und für die Wissenschaftliche Betreuung während der Durchführung dieser Arbeit.

Weiterhin gilt mein Dank den Mitarbeitern des Arbeitskreises für die Unterstützung bei der Anfertigung der Arbeit. Insbesondere danke ich Frau Daliah Vogt für die Durchführung von Analysen sowie Herrn Horst Nothnagel für die hilfreiche Unterstützung bei dem experimentellen Teil des Projektes.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr.-Ing. Markus Kinzl sowie Herrn Dipl.-Ing Oliver Ruhl für die Durchsicht der Arbeit und die Anregungen und Diskussionen während der Durchführung.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell gefördert.

Inhalt

1.	Einleitung	1
1.1	Die Bedeutung des Phasenverhaltens von Polymer-Ethen-Mischungen für die großtechnische Herstellung von Polyethen	1
1.1.1	Die Polymerisation von Ethen unter Hochdruck	3
1.2	Aufgabenstellung	7
2.	Das Phasenverhalten von Polymerlösungen	8
2.1	Grundlagen zum Phasenverhalten von Lösungsmittel/Alkan-Gemischen	8
2.1.1	Thermodynamische Grundlagen der Entmischungsphänomene	9
2.2	Das Phasenverhalten von Polymer/Ethen-Systemen	10
2.2.1	Der Einfluß der Polydispersität	13
2.2.3	Ternäre Systeme	19
2.2.4	Quarternäre Systeme	21
2.3	Methoden zu experimentellen Bestimmung der Phasengrenzkurven von Polymerlösungen in überkritischen Gasen	22
3.	Methoden zur Charakterisierung von Polymeren	25
3.1	Die Gelpermeationschromatographie (GPC)	26
3.1.1	Funktionsweise und Aufbau einer GPC Apparatur	26
3.1.2	Die Meßdatenverarbeitung	27
3.1.3	Beschreibung der Anlage und Betriebsbedingungen	29
3.2	Die Infrarotspektroskopie	29
4.	Modellierung des Phasenverhaltens von Polymerlösungen	30
4.1	Thermodynamische Grundlagen	30
4.2	G^E -Modelle	32

4.2.1	Die Flory-Huggins –Theorie	33
4.3	Zustandsgleichungen zur Berechnung von Phasengleichgewichten	37
4.3.1	Die Perturbed-Hard-Chain-Theorie	41
4.3.1	Die SAFT Zustandsgleichung	43
4.4	Vergleich der vorgestellten Modelle	50
5.	Die Meßapparatur	51
5.1	Der Autoklav	51
5.2	Das Hydrauliksystem	53
5.3	Der Kompressionsteil	55
6.	Durchführung der Messungen	55
6.1	Ansetzen der Mischung	55
6.1.1	Das Eindosieren der flüssigen Komponenten	56
6.1.2	Das Eindosieren der gasförmigen Komponenten	56
6.2	Homogenisierung und Thermostatisierung der Mischung	58
6.3	Bestimmung des Trübungsdruckes	58
6.4	Probenahme	58
6.5	Probenanalyse	60
7.	Fehlerbetrachtung	62
8.	Ergebnisse	65
8.1	Experimentelle Ergebnisse	65
8.1.1	Charakterisierung der eingesetzten Copolymere	65
8.1.2	Koexistenzkurven der Lösungen des EVA-Copolymers	66
8.1.2.1	Das quasibinäre System EVA-Copolymer/Ethen	66
8.1.2.2	Das quasiternäre System EVA-Copolymer/Vinylacetat/Ethen	68
8.1.2.3	Die Systeme EVA/Ethen/Methan und EVA/Ethen/VA/Methan	70
8.1.2.4	Die Systeme EVA/Ethen/Stickstoff und EVA/Ethen/VA/Stickstoff	74

8.1.2.5 Die Systeme EVA/Ethen/Helium und EVA/Ethen/VA/Helium	75
8.1.2.6 Die Systeme EVA/Ethen/Kohlendioxid und EVA/Ethen/VA/Kohlendioxid	76
8.1.2.7 Die Systeme EVA/Ethen/n-Butan und EVA/Ethen/VA/n-Butan	77
8.1.2.8 Zusammenfassende Darstellung der Systeme EVA/Ethen/Inertgas.	78
8.1.3 Koexistenzkurven der Lösungen des Ethen-1-Hexen-Copolymers	79
8.1.3.1 Die Systeme EH-Copolymer/Ethen und EH-Copolymer/Ethen/1-Hexen	79
8.1.3.2 Die Systeme EH-Copolymer/Ethen/Inertgas	81
8.2 Ergebnisse der Modellierung	84
8.2.1 Modellierung der Phasengleichgewichte mit dem Programm SAFT 1	84
8.2.2 Modellerte Daten der Lösungen des EVA-Copolymers	90
8.2.2.1 Das System EVA/Ethen	90
8.2.2.2 Das System EVA/VA/Ethen	91
8.2.2.3 Die Systeme EVA/Ethen/Inertgas	93
8.2.3 Modellerte Daten der Lösungen des EH-Copolymers	97
8.2.3.1 Das System EH/Ethen	97
8.2.3.2 Das System EH/1-Hexen/Ethen	97
8.2.3.3 Die Systeme EH/Ethen/Inertgas	99
8.2.4 Bewertung der modellierten Ergebnisse	102
9. Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse	105
10. Literatur	110
Anhang	115

1. Einleitung

Untersuchungen zum Phasenverhalten von fluiden Mischungen waren in der Vergangenheit Gegenstand vieler Forschungsprojekte, die sowohl wissenschaftliche als auch wirtschaftliche Hintergründe hatten. Unter anderem wurden die Löslichkeit und das Phasenverhalten von Alkanen in Lösungen mit überkritischen Gasen untersucht. Insbesondere galt hier die Aufmerksamkeit dem Einfluß der Kettenlänge und der Struktur der Alkane auf das Phasenverhalten der Systeme [Sch84, Sch00].

Polyethene stellen eine geeignete Modellsubstanz für sehr hochmolekulare Alkane dar, die sowohl mit linearer Struktur als auch als stark verzweigte Molekülketten zur Verfügung stehen. Daher waren Lösungen von Polyethenen in überkritischen Fluiden Objekt zahlreicher Arbeiten auf dem Gebiet der Mischphasenthermodynamik. Der Einsatz von Ethen-Copolymeren ermöglichte es, den Einfluß der chemischen Struktur der Copolymeren auf die Mischungseigenschaften der Lösungen aufzuzeigen.

Das Phasenverhalten von Polymerlösungen in überkritischem Ethen als Lösungsmittel ist zudem von großer Bedeutung bei der großtechnischen Produktion von Polyethen und von Ethen-Copolymeren durch die Hochdruckpolymerisation [Luf78, Fol95].

Die Produktionsmenge von Polyethenen in Deutschland lag im Jahre 1999 bei 2,19 Mio.t [Ver00]. Eine ständige Optimierung der Produktionsprozesse ist daher von erheblichem wirtschaftlichem Interesse.

1.1 Die Bedeutung des Phasenverhaltens von Polymer-Ethen-Mischungen für die großtechnische Herstellung von Polyethen

Polyethene lassen sich je nach Syntheseverfahren mit sehr unterschiedlichen Strukturen und damit auch mit verschiedenen Eigenschaften herstellen. Aus diesem Grund finden sie viele Anwendungsbereiche in Industrie und Technik.

Die Einteilung der verschiedenen Typen erfolgt im Allgemeinen nach der Dichte des Polymers. Polyethene hoher Dichte (ca. 0.96 g/ml), sogenannte **high density polyethene**

(HDPE), werden mit Hilfe von Katalysatoren bei moderaten Temperaturen und Drücken in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase hergestellt [Ull92, Zie55, Nat60].

Als Katalysator wird unter anderem das von Ziegler entdeckte System aus Titantetrachlorid und Triethylaluminium eingesetzt, das eine Polymerisation bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck ermöglicht. Ein weiteres Katalysatorsystem, das Chrom als aktive Spezies enthält, wurde von Phillips Petroleum entwickelt und wird bei Drücken bis 35 bar und Temperaturen zwischen 95 und 150 °C eingesetzt.

Eine neuere Entwicklung auf dem Gebiet der Polymerisationskatalysatoren sind die Metallocene [Bri95, Luf00]. Hierbei handelt es sich unter anderem um Derivate von Bis(cyclopentadienyl)metallkomplexen mit Zirconium als Zentralatom. Methylalumoxan wird dabei als Cokatalysator eingesetzt. Diese Systeme zeichnen sich durch eine extrem hohe Aktivität bei der Polymerisation von Ethen aus. Im technischen Maßstab ist es möglich, bis zu 40 t Polyethen pro g Zirconium und Stunde zu produzieren [Onk96b].

Bei Anwendung der vorgestellten Katalysatorsysteme entstehen Polymere, die einen geringen Verzweigungsgrad (Abb. 1.1) aufweisen, begleitet von einem hohen kristallinen Anteil. Aufgrund der daraus resultierenden hohen Steifigkeit und Festigkeit werden sie in erster Linie zu formstabilen Teilen wie zum Beispiel Rohren und Transportbehältern verarbeitet [Onk96].

Polyethene niedriger Dichte ($d = 0.915-0.925$ g/ml), die als **low density polyethen** (LDPE) bezeichnet werden, werden in einem Hochdruckprozeß bei Drücken zwischen 1400 und 3500 bar in Rührkesselreaktoren oder in Rohrreaktoren hergestellt [Luf78, Luf79, Fol95]. Im Gegensatz zum HDPE liegen beim LDPE stark verzweigte Polymerketten vor (Abb.1.1), die beim Polymer eine hohe Flexibilität bei geringerer Dichte bewirken. LDPE wird daher zum größten Teil zu flexiblen Folien weiterverarbeitet [Onk96].

Werden zur Polymerisation des Ethens in den genannten Verfahren geeignete Comonomere wie Vinylacetat, Acrylsäure oder Olefine wie Propen und Hexen zugesetzt, so werden Copolymere erhalten, deren Eigenschaften durch Variation des Comonomeranteils in einem breiten Bereich variiert werden können. Hier sind besonders die linear low-density polyethene (LLDPE) hervorzuheben, die durch katalytische Copolymerisation von Ethen mit α -Olefinen gebildet werden. Sie besitzen eine Struktur, die nur

Kurzkettenverzweigungen aufweist, die statistisch entlang einer linearen Kette verteilt sind (Abb.1.1) [Ull92].

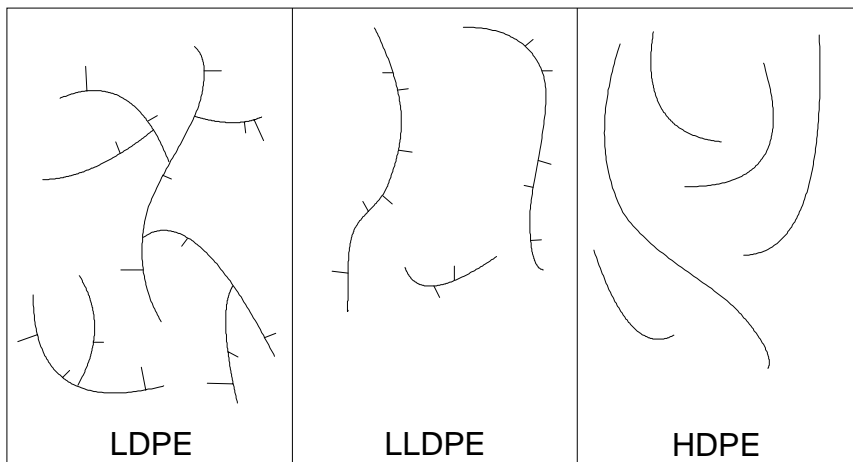


Abb. 1.1: Strukturen der verschiedenen Polyethentypen

Ethen-Copolymere finden neben den bereits genannten Gebieten auch Anwendung als Klebstoffe, Kraftstoffadditive und bei der Herstellung optoelektronischer Produkte sowie in der Bekleidungs- und Automobilindustrie [Onk96, Onk96a].

1.1.1 Die Polymerisation von Ethen unter Hochdruck

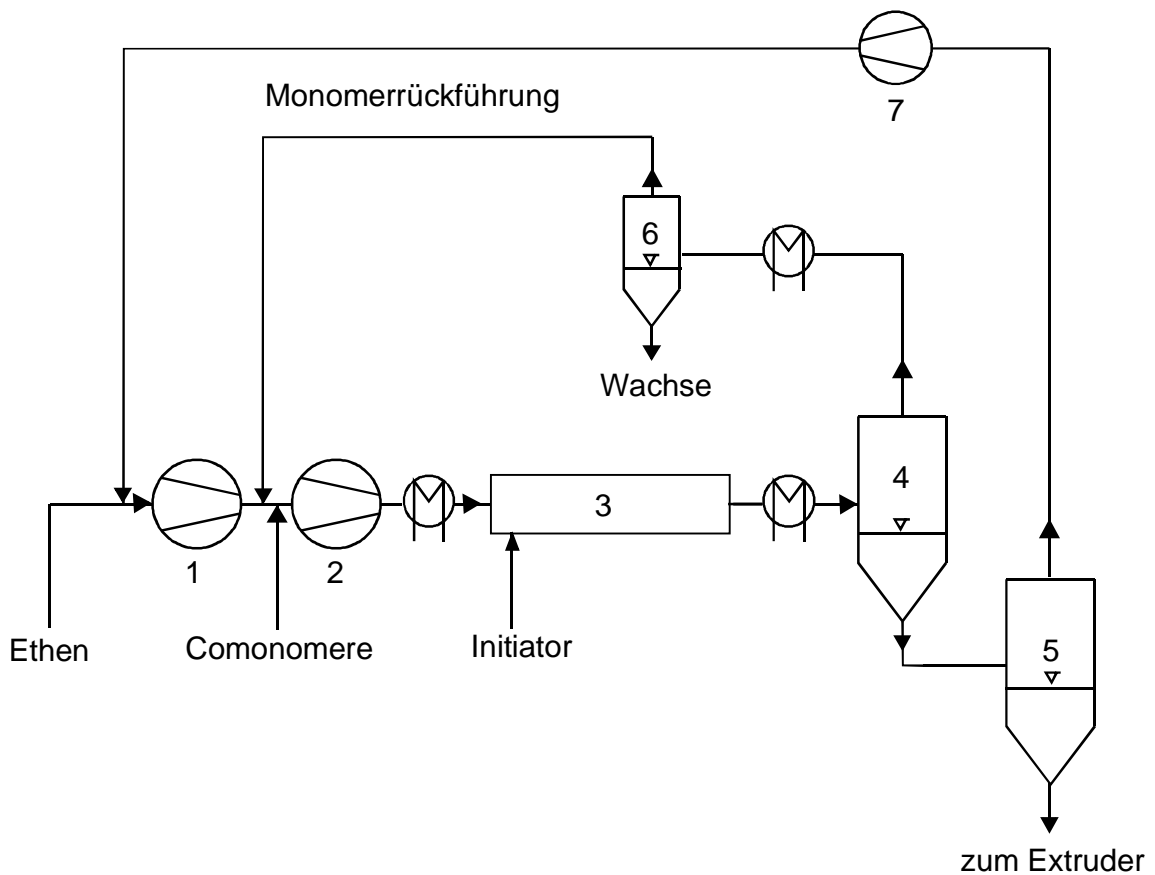
Zur Erläuterung des Einflusses des Phasenverhaltens von fluiden Polymer-Ethen-Mischungen auf die Wirtschaftlichkeit und den sicheren Betrieb der Produktionsanlagen soll nun der Hochdruckprozeß genauer beschrieben werden [Fol95, Luf00].

Die Polymerisation des Ethens wird bei Drücken zwischen 1400 und 3500 bar in Rührkesselreaktoren oder Rohrreaktoren durchgeführt. Die Rührkessel weisen ein Volumen bis zu 2 m³ auf, die Länge der Rohrreaktoren kann bis zu 2000 m betragen.

Als Initiatoren für die in Form einer radikalischen Polymerisation verlaufende Reaktion dienen organische Peroxide, im Falle der Rohrreaktoren kann auch Sauerstoff eingesetzt werden.

Diese Betriebsweise läßt wegen der großen Reaktionswärme, die auf Grund der massiven Bauweise der Reaktoren nur ungenügend abgeführt werden kann, Ethen-Umsätze von 15 bis 30 % zu.

Die gesamte Produktionsanlage lässt sich in drei Bereiche gliedern (Abb.1.2). Im Kompressionsteil wird das frische Ethen in einer ersten Stufe (1) auf etwa 300 bar komprimiert, in der zweiten Kompressionsstufe (2) wird das Frischethen zusammen mit dem im Kreis geführten Ethen auf den entsprechenden Reaktionsdruck gebracht und dem Reaktor (3) zugeführt. Die Dosierung des Initiators erfolgt als Lösung mit Hilfe von Hochdruckpumpen direkt in den Reaktor, Sauerstoff als Initiator kann schon vor dem Verdichter in den Ethenstrom gemischt werden. Auch die Comonomere werden mit Hilfe von Hochdruckpumpen in den Reaktor gefördert.



- | | | |
|---------------------------|--------------------------|--------------------|
| 1. Niederdruck-Kompressor | 2. Hochdruck-Kompressor | 3. Reaktor |
| 4. Hochdruckabscheider | 5. Niederdruckabscheider | 6. Wachsabscheider |
| 7. Vorverdichter | | |

Abb1.2: Schema einer Hochdruckpolymerisationsanlage

Dem Reaktor nachgeschaltet ist ein System aus zwei Abscheidern, in denen das nicht umgesetzte Ethen vom Polymer abgetrennt wird. In einem Hochdruckabscheider (4) wird die Reaktionsmischung nach vorheriger Kühlung auf etwa 300 bar entspannt, wobei sie sich in eine polymerreiche Phase und eine ethenreiche Phase trennt. Aus der ethenreichen Phase werden durch weitere Abkühlung noch gelöste niedermolekulare

Polymerwachse abgeschieden (6) und das Ethen wird vor der zweiten Verdichterstufe wieder dem Frischgasstrom zugeführt. Die polymerreiche Phase wird im nachfolgenden Niederdruckabscheider (5) so weit entspannt, bis das Polymer kein Ethen mehr enthält. Das dabei anfallende Ethen wird nach einem Vorverdichter (7) dem Frischgasstrom vor der ersten Kompressorstufe zugeführt. Das Polymer wird mit Zuschlägen versehen und durch Extrusion in die gewünschte lagerfähige Form gebracht.

Moderne Hochdruckanlagen weisen Produktionsleistungen von bis zu 300 000 t Polyethen pro Jahr auf [Luf00].

Die Polymerisation im Hochdruckreaktor erfolgt, außer in wenigen Ausnahmefällen, in der homogenen Lösung, weil damit eine gleichmäßige Verteilung der Radikalstarter und der Hilfsstoffe im Reaktor erreicht wird. Eine Polymerisation im heterogenen Bereich führt in den meisten Fällen zu Polymeren geringerer Qualität. Außerdem können lokale Übertemperaturen (hot spots), die wegen der gestörten Wärmeabfuhr und des Trommsdorf-Effektes auftreten können, zu einer spontanen Zersetzung des Ethens in Ruß und Methan führen [Fol95, Zim94]. Damit verbunden ist eine Produktionsstörung, da die Anlage mit Kohlenstoff verschmutzt ist und gereinigt werden muß. Durch die auftretenden Druckstöße ist auch eine erhebliche Beschädigung von Anlagenteilen möglich.

Die hohen Reaktordrücke wirken sich auch positiv auf die Geschwindigkeit der Polymerisationsreaktion und damit auf die Raum-Zeit-Ausbeute aus. Zum einen wird durch die hohen Drücke die Dichte des Ethens und damit auch die Eduktkonzentration erhöht. Zum anderen führt der hohe Reaktionsdruck aufgrund des negativen Aktivierungsvolumens der Polymerisationsreaktion zu einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit [Ull92, Luf83].

Die Betriebsbedingungen im Hochdruckabscheider sind so zu wählen, daß eine ausreichende Trennung in Ethen und Polymer gewährleistet ist, was durch einen niedrigen Druck begünstigt wird. Andererseits sollte das Ethen nicht zu weit entspannt werden, um die Rekompensationskosten des im Kreis geführten Anteils gering zu halten [Bog80].

Aus den genannten Gründen ist es für den sicheren und ökonomischen Betrieb einer Hochdruckpolymerisationsanlage erforderlich, das Phasenverhalten der Reaktionsmischung im gesamten Konzentrations-, Temperatur- und Druckbereich genau zu kennen. Notwendig ist zum einen die Ermittlung der Grenzen zwischen dem heterogenen und dem homogenen Bereich, die für die Polymerisation im Reaktor von Bedeutung sind, und zum anderen der Zusammensetzungen der im Gleichgewicht stehenden Phasen im heterogenen Bereich, um die optimalen Abscheiderbedingungen bestimmen zu können [Luf78].

Auf dem Gebiet des Phasenverhaltens von Ethen-Polymer-Mischungen sind aus den genannten Gründen schon viele Untersuchungen durchgeführt worden.

Einfache binäre Systeme von Polyethenen mit Ethen wurden in den vergangenen Jahren mehrfach untersucht [Luf76, Spa81, Loo81, Rou85]. Beispiele für Arbeiten, die sich mit dem Phasenverhalten ternärer Systeme von Copolymeren mit Ethen und dem entsprechenden Comonomer beschäftigen, sind die Dissertationen von Stanislavski und Wind, deren Inhalt das Phasenverhalten der Lösungen von Ethen-Acrylsäure-Copolymeren ist [Sta83, Win92].

Auch im Bereich der Mischungen von Ethen-Vinylacetat-Copolymeren sind einige Arbeiten zu nennen [Lin75, Rät80, Woh84, Nie84, Heue89, Nie91, Ung89, Kin99].

Kunz, Kinzl, Dejmek und Dörr untersuchten das Phasenverhalten des Systems 1-Hexen-Ethen-Copolymer / Ethen / 1-Hexen [Kun83, Kin96, Dej95, Dör96].

Zum Phasenverhalten der quaternären Systeme aus Copolymer, Ethen, Comonomer und einem Inertgas wurden bisher nur wenige Arbeiten veröffentlicht [Ung98, Kin99, Dör96, Dör01], die sich alle mit der Bestimmung von Trübungsdrücken befaßten.

Daher sind hier weitere Untersuchungen nötig, um die Einflüsse der verschiedenen Parameter auf das Entmischungsverhalten der quaternären Systeme auch im heterogenen Bereich aufzeigen zu können.

1.2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte das Phasenverhalten von quasiquaternären Systemen aus einem Ethen-Vinylacetat-Copolymer (EVA) und einem Ethen-1-Hexen-Copolymer (EH), Ethen, dem entsprechenden Comonomer und einem Inertgas untersucht werden. Als Inertgase wurden Stickstoff, Kohlendioxid, Helium, n-Butan und Methan eingesetzt.

Insbesondere sollte der Einfluß der Inertgase auf das Phasenverhalten der copolymerhaltigen Systeme im heterogenen Bereich deutlich gemacht werden. Zu diesem Zweck sollten Koexistenzkurven der quasiquaternären Systeme sowie der quasibinären und quasiternären Untersysteme bestimmt werden. Die erhaltenen Meßwerte werden mit berechneten Gleichgewichtsdaten, die mit Hilfe der **Statistical Associating Fluid Theory (SAFT)** [Fol96] modelliert wurden, verglichen. Damit sollte die Anwendbarkeit der SAFT-Zustandsgleichung bei der Modellierung des Phasenverhaltens der vorliegenden fluiden Polymermischungen überprüft werden.

2. Das Phasenverhalten von Polymerlösungen

Das Phasenverhalten von Polymerlösungen weist auf Grund von polymertypischen Eigenschaften einige Unterschiede zum Phasenverhalten der Lösungen von niedermolekularen Stoffen auf. Polymerhaltige Systeme lassen sich dennoch mit Hilfe von Phasendiagrammen, wie sie von polymerfreien Systemen bekannt sind, beschreiben.

Zunächst sollen die phänomenologischen und thermodynamischen Grundlagen der Entmischungserscheinungen von polymerhaltigen Systemen am Beispiel von Lösungsmittel-Alkan-Gemischen diskutiert werden, ohne dabei die Polydispersität der beteiligten Komponenten zu berücksichtigen.

2.1 Grundlagen zum Phasenverhalten von Lösungsmittel-Alkan-Gemischen

Die folgende Abbildung (2.1) gibt die kritischen Kurven in einem Phasendiagramm für ein binäres Gemisch als Projektion in die Druck-Temperatur-Ebene wieder. Das Diagramm ist typisch für ein binäres Alkangemisch, dessen Komponenten sich in ihrer Molekülgröße stark unterscheiden [Che92].

Das System weist im niederen und höheren Temperaturbereich jeweils eine Entmischung in zwei flüssige Phasen auf (LL) auf. Das flüssig-flüssig-Gleichgewicht im unteren Temperaturbereich wird von einer oberen kritischen Entmischungskurve, deren Temperatur auch als upper critical solution temperature (UCST) bezeichnet wird, begrenzt. Im Temperaturmaximum, das auch als oberer kritischer Endpunkt bezeichnet wird (UCEP), trifft diese Kurve auf eine weitere, durch die ein Dreiphasengleichgewicht (LLV) beschrieben wird. Hier stehen zwei flüssige sowie eine gasförmige Phase im Gleichgewicht.

Bei höheren Temperaturen sind die kritischen Punkte der beiden Komponenten zu erkennen (C1, C2). Die kritische Kurve zwischen den kritischen Punkten ist in zwei Äste unterteilt. Ein Ast verbindet den kritischen Punkt der schwerer flüchtigen Komponente (C2) mit dem unteren kritischen Endpunkt (LCEP) einer Drei-Phasen-Linie (LLV), bei der zwei flüssige sowie eine gasförmige Phase im Gleichgewicht stehen.

Der zugehörige obere kritische Endpunkt wird durch den zweiten Ast der kritischen Kurve mit dem kritischen Punkt der leichter flüchtigen Komponente (C1) verbunden. Hier geht die kritische Kurve einer flüssig-flüssig-Entmischung in die kritische Kurve eines Gas-flüssig-Gleichgewichtes über.

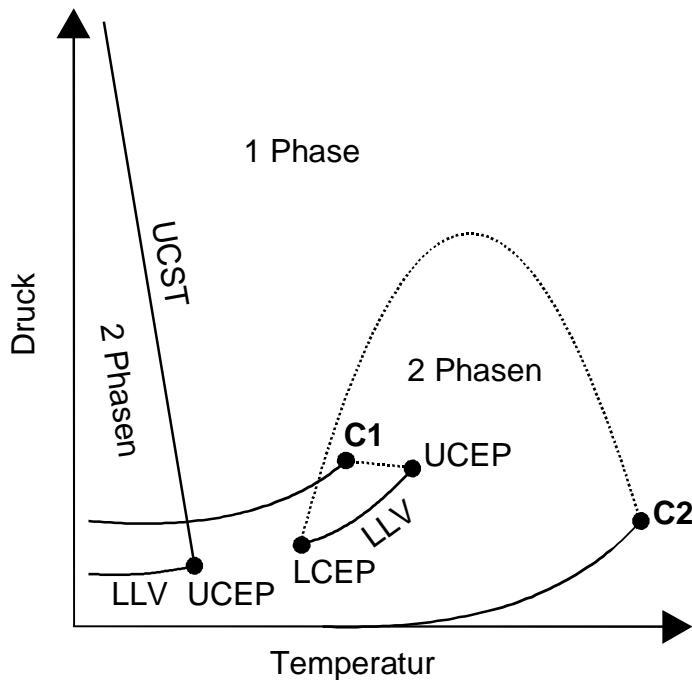


Abb. 2.1: Phasendiagramm eines binären Systems

2.1.1 Thermodynamische Grundlagen der Entmischungsphänomene

Die flüssig-flüssig-Entmischung im Bereich geringerer Temperaturen ist enthalpisch bedingt.

Dies kann mit Hilfe eines Ausdruckes für die Gibbsche Freie Mischungsenthalpie (Gleichung 2.1.1) deutlich gemacht werden [Fol95].

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (2.1.1)$$

ΔG_m ist die Differenz zwischen den Gibbschen Freien Enthalpien der Lösung und der reinen Komponenten. ΔH_m und ΔS_m sind die entsprechenden Ausdrücke für die Enthalpie und die Entropie [Fol95].

Eine Phasentrennung findet dann statt, wenn die Gibbsche Freie Mischungsenthalpie einen positiven Wert annimmt ($\Delta G_m > 0$). Sind die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen in den reinen Komponenten enthalpisch günstiger als in der Mischung, so führt dies zu einer positiven Mischungsenthalpie und der Ausdruck ΔG_m nimmt im Bereich geringer Temperaturen einen positiven Wert an. Je stärker sich die intermolekularen Wechselwirkungen der beiden reinen Komponenten voneinander unterscheiden, desto stärker ist dieser Effekt ausgeprägt. Da das Vermischen von einzelnen Komponenten im Allgemeinen mit einer Entropiezunahme verbunden ist, stellt ΔS_m einen positiven Wert dar. Mit zunehmender Temperatur wird der Term $T\Delta S_m$ in Gleichung 2.1 größer und kompensiert den positiven Enthalpiebeitrag, so daß ΔG_m kleiner null ist und die Mischung in diesem Bereich einphasig homogen vorliegt.

Die Mischungslücke im Bereich höherer Temperaturen kann nur mit einer negativen Mischungsentropie $\Delta S_m < 0$ erklärt werden. Der Ausdruck $-T\Delta S_m$ ist dann positiv und überdeckt bei höheren Temperaturen eine negative Mischungsenthalpie ΔH_m . Die negative Mischungsentropie kann bei Gemischen mit stark unterschiedlichen Teilchenvolumina auftreten. Dies wird als Freier-Volumen-Effekt bezeichnet, der besonders in der Nähe des kritischen Punktes des Lösungsmittels auftritt. Hier ist mit dem Phasenübergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand eine starke Zunahme des Lösungsmittelvolumens verbunden, während das Volumen der schwerer flüchtigen Komponente in nur sehr geringem Maße zunimmt. Daher wird der zweiphasige Zustand entropisch begünstigt.

2.2 Das Phasenverhalten von Polymer-Ethen-Systemen

In diesem Kapitel soll das Phasenverhalten von Lösungen technischer Polymere in überkritischem Ethen deutlich gemacht werden. Außerdem soll der Einfluß zusätzlicher Komponenten auf das Phasenverhalten der Polymer-Ethen-Systeme diskutiert werden.

Polymerhaltige Systeme lassen sich mit dem in 2.1 besprochenen Phasendiagramm ebenfalls beschreiben, in dem jedoch die Dampfdruckkurve sowie der kritische Punkt des Polymers nicht dargestellt werden. Der Dampfdruck des Polymers ist vernachläss-

sigbar gering und der kritische Punkt kann experimentell nicht erreicht werden, da sich das Polymer bereits bei weniger drastischen Bedingungen zersetzt.

In Abbildung 2.2 ist ein typisches p-T-Diagramm für ein Polymer-Lösungsmittel-System dargestellt.

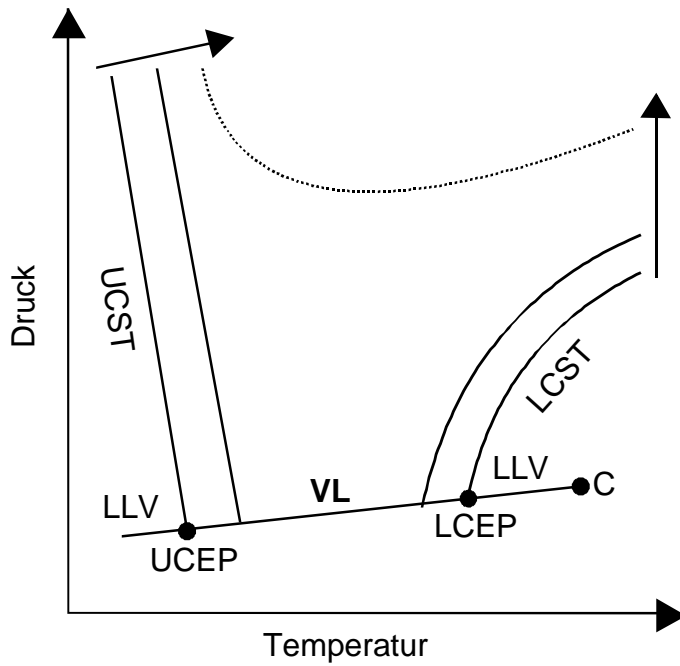


Abb. 2.2: p-T-Diagramm für ein Polymer-Lösungsmittel-System

Es sind zwei flüssig-flüssig-Entmischungen mit einer oberen (UCST) bzw. unteren kritischen Entmischungskurve (LCST) zu erkennen. Die Phasengrenzkurve, welche die flüssig-flüssig-Entmischung im niederen Temperaturbereich vom gasförmigen Zustand trennt (LLV), verläuft vom Schnittpunkt mit der oberen kritischen Entmischungskurve (UCST) aus als Phasengrenzkurve zwischen einer flüssigen Phase und der Gasphase bis zum Schnittpunkt mit der unteren kritischen Entmischungskurve (LCST). Von diesem Schnittpunkt an stellt die Kurve (LLV) die Phasengrenze zwischen zwei flüssigen und einer gasförmigen Phase dar. Im Hochtemperaturbereich wird diese Linie durch den kritischen Punkt (C) des Lösungsmittels begrenzt.

Nimmt der Unterschied der Molekülgröße (Δm) zwischen Lösungsmittel und Polymer zu, nähern sich die UCST- und die LCST-Kurve zunehmend. Der Schnittpunkt der oberen kritischen Entmischungskurve mit der Gas-flüssig-Grenzkurve (LV) wird zu höheren Temperaturen hin verschoben, der entsprechende Schnittpunkt mit der unteren kriti-

schen Entmischungskurve (LCST) wandert zu geringeren Temperaturen, wie aus der Abbildung deutlich hervorgeht.

Wird der Unterschied in der Größe der Moleküle noch deutlicher, so haben die kritischen Kurven, welche die beiden heterogenen Gebiete begrenzen, keinen Schnittpunkt mit der Gas-flüssig-Gleichgewichtskurve mehr. Sie gehen direkt ineinander über und bilden einen geschlossenen Kurvenzug, der ein Minimum aufweist. Die Kurve kann als U-LCST-Kurve bezeichnet werden, da von ihr ein Entmischungsphänomen beschrieben wird, das aus einem UCST- und einem LCST-Verhalten resultiert.

Bei Lösungen von technischen Polyethylenen in niedermolekularen Alkanen wird das eben beschriebene Verhalten gefunden. Chen und Radosz [Che92] konnten die Veränderung des Phasenverhaltens bei Zunahme des Molmassenunterschiedes der Komponenten am Beispiel von Ethen-Propen-Copolymerlösungen (PEP) in Propen experimentell nachweisen. Ein Ethen-Propen-Copolymer mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht (M_w) von 790 g/mol weist ein Phasenverhalten auf, bei dem die obere und die untere kritische Kurve an verschiedenen Punkten die Gas-flüssig-Grenzkurve schneiden. Werden die Molekulargewichte der eingesetzten Polymere erhöht, nähern sich die Schnittpunkte der oberen und unteren kritischen Kurve einander zunehmend. Bei einem Ethen-Propen-Copolymer mit $M_w = 96400$ g/mol bilden die kritischen Kurven einen geschlossenen Kurvenzug (U-LCST) ohne Schnittpunkt mit der Gas-flüssig-Grenzkurve.

Zur vollständigen Beschreibung binärer Gemische sind nach der Gibbsschen Phasenregel [Atk90a] drei Zustandsgrößen nötig. Dies ist neben Druck und Temperatur auch die Zusammensetzung des Systems. Diese drei Größen lassen sich in dreidimensionalen p-T-x-Diagrammen darstellen. In der folgenden Abbildung (2.3) ist ein p-T-x-Diagramm für ein System mit U-LCST -Verhalten wiedergegeben. Aufgetragen sind hier Druck, Temperatur und Konzentration. Deutlich ist der U-LCST-Verlauf der kritischen Kurve zu erkennen, die ein Druckminimum aufweist. Die Abhängigkeit des Lösungsverhaltens vom Systemdruck ist bei jeder Temperatur dadurch gegeben, daß eine Druckerhöhung zu einer Verbesserung der Löslichkeit führt. Oberhalb der kritischen Drücke ist das System im gesamten Konzentrationsbereich homogen.

Die Temperaturabhängigkeit des Entmischungsverhaltens ist bei verschiedenen Drücken unterschiedlich ausgeprägt. Im Bereich geringer Drücke (p_3) erstreckt sich die Mi-

schungslücke über den gesamten Temperaturbereich, bei einem mittleren Druckniveau (p_2) existieren eine obere und eine untere kritische Entmischungstemperatur. Zwischen diesen beiden Temperaturen ist das System im gesamten Konzentrationsbereich mischbar. Beim Druck p_1 weist das System nur eine obere kritische Entmischungstemperatur auf. Bei höheren Drücken tritt keine Entmischung mehr auf.

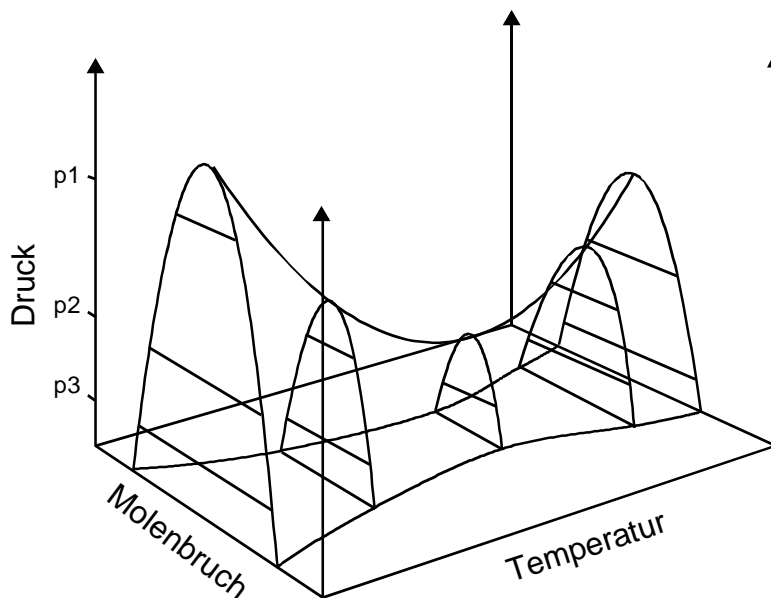


Abb. 2.3: p-T-x Diagramm eines binären Systems

2.2.1 Der Einfluß der Polydispersität

Die meisten Polymere liegen wie zahlreiche Produkte aus der Petrochemie oder pflanzliche Fette und Öle nicht als einheitliche Moleküle mit genau definierter molarer Masse und Struktur vor, sondern als Gemisch verschiedener Moleküle mit unterschiedlichen Molmassen und Strukturen. Die verschiedenen Komponenten der Gemische besitzen jedoch ähnliche physikalisch-chemische Eigenschaften [Keh94]. Die entsprechenden Produkte, beispielsweise Polymere mit einer Molmassenverteilung, werden daher als polydisperse Verbindungen bezeichnet.

Zur Darstellung von Phasendiagrammen technischer polydisperser Polymerlösungen eignen sich Auftragungen der Temperatur oder des Druckes gegen den Gewichtsbruch. Da die Lösungseigenschaften von Ethen für Polymere sehr stark von der Dichte der Mischung und damit vom Druck abhängen, werden zur Beschreibung von Ethen-Polymer-Gemischen Auftragungen des Druckes gegen den Massenbruch gewählt. Die-

selben Phänomene können jedoch auch bei isobaren Darstellungen beobachtet werden [Keh94], [Spa81].

Mit Hilfe der folgenden beiden Abbildungen (2.4a und b) soll der Unterschied zwischen dem Phasendiagramm einer monodispersen und einer polydispersen Mischung deutlich gemacht werden. In beiden Diagrammen ist eine isotherme Auftragung der Entmischungsdrücke gegen die Konzentration gewählt. Da eine Phasentrennung mit einer Eintrübung der Mischung verbunden ist, wird der Entmischungsdruck als Trübungsdruck bezeichnet.

Abbildung 2.4a zeigt das Phasendiagramm eines monodispersen binären Systems. Die eingezeichnete Trübungskurve (Binodalkurve) gibt die Grenze zwischen dem homogenen und dem heterogenen Bereich wieder. Die Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen im heterogenen Bereich werden von den Schnittpunkten der Konoden, die parallel zur Ordinate verlaufen, mit der Trübungskurve wiedergegeben. Das Druckmaximum der Trübungskurve stellt den kritischen Punkt dar (C), der sich dadurch auszeichnet, daß hier beim Phasenerfall zwei Phasen mit der gleichen Zusammensetzung gebildet werden. Bei Drücken oberhalb des kritischen Druckes ist das System im gesamten Konzentrationsbereich homogen.

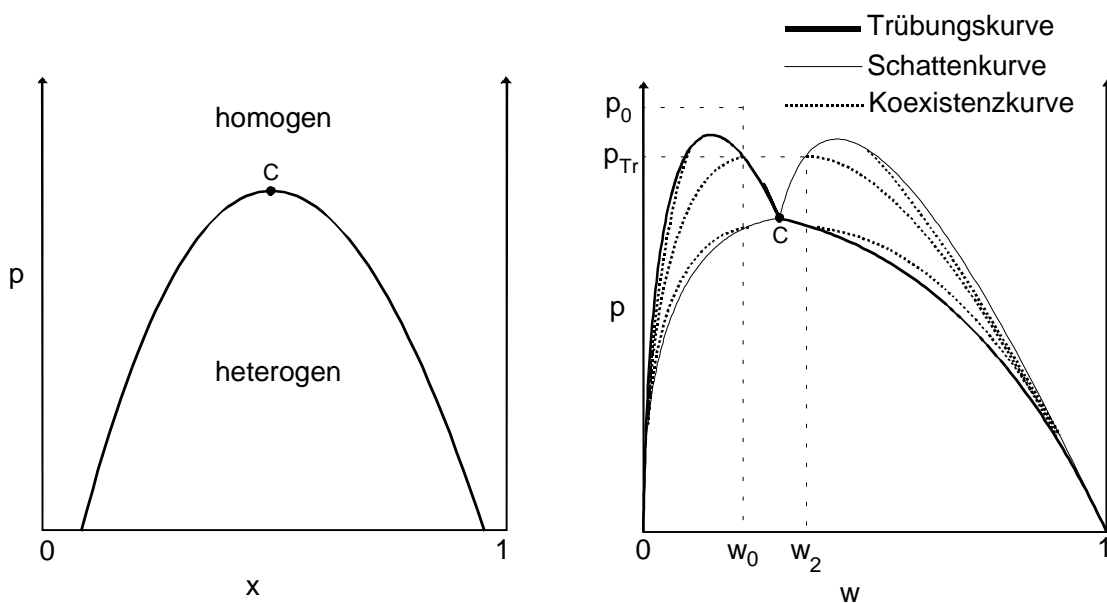


Abb. 2.4 a: Phasendiagramm einer monodispersen binären Mischung

2.4 b: Phasendiagramm einer polydispersen Mischung

In Abbildung 2.4b ist das Phasendiagramm eines quasibinären Systems wie zum Beispiel einer Ethen-Polyethen-Mischung schematisch wiedergegeben. Aufgrund der Polydispersität läßt sich das Phasenverhalten nicht mit Hilfe nur einer Kurve beschreiben, wie es bei monodispersen Systemen möglich ist [Spa81]. Zur exakten Darstellung sind bei polydispersen Systemen drei Kurvenarten nötig. Zum einen ist dies die Trübungskurve, die den heterogenen vom homogenen Bereich abgrenzt. Ebenso gibt sie die Zusammensetzung der beim Phasenzерfall in größerer Menge gebildeten Phase wieder. Die in geringerer Menge gebildete Phase wird durch einen Punkt auf der Schattenkurve beschrieben. Die Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen im heterogenen Bereich werden mit Hilfe der Koexistenzkurven dargestellt, die im Gegensatz zu monodispersen Systemen nicht auf der Trübungskurve liegen, sondern zwischen Trübungskurve und Schattenkurve.

Der Schnittpunkt der Trübungskurve mit der Schattenkurve stellt den kritischen Punkt (C) dar, der sich dadurch auszeichnet, daß ein Phasenzерfall zu zwei Phasen der gleichen Zusammensetzung führt. Wie in der Abbildung deutlich zu erkennen ist, liegt der kritische Punkt nicht im Druckmaximum, wie es bei monodispersen Systemen der Fall ist, sondern bei einer höheren Polymerkonzentration

Ausgehend von einer homogenen Lösung der Zusammensetzung w_0 bei p_0 führt eine Druckabsenkung bei p_{Tr} zu einer Entmischung der Lösung. p_{Tr} wird als Trübungsdruck bezeichnet, weil die Bildung einer zweiten Phase zu einer Eintrübung der Mischung führt. Es bilden sich eine lösungsmittelarme Phase, die als Gelphase bezeichnet wird, sowie eine lösungsmittelreiche Phase, die Solphase. Der entsprechende Punkt auf der Trübungskurve gibt die Zusammensetzung der in größerer Menge gebildeten Phase wieder. Bei einer Polymerkonzentration, die über dem kritischen Punkt liegt, ist dies die lösungsmittelarme Phase (Gelphase), bei unterkritischen Konzentrationen die Solphase. Über die eingezeichnete Konode wird der Punkt w_2 auf der Schattenkurve erreicht, welcher der Zusammensetzung der zweiten Phase entspricht. Wird der Druck weiter abgesenkt, so werden die Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen durch die Schnittpunkte der entsprechenden Konoden mit den Koexistenzkurven beschrieben. Ein Ast der Koexistenzkurve beginnt beim Trübungsdruck auf der Trübungskurve, der zweite Ast bei p_{Tr} auf der Schattenkurve. Nur die Koexistenzkurve, welche am kritischen Punkt beginnt, bildet einen geschlossenen Kurvenzug.

Der Verlauf der Koexistenzkurven ist von der Ausgangszusammensetzung w_0 der Lösung abhängig. Zu einer exakten Beschreibung des Systems ist daher eine Schar von Koexistenzkurven nötig.

Mit steigender Polymerkonzentration nähern sich Schattenkurve, Trübungskurve und Koexistenzkurven einander an, um bei sehr großen Polymeranteilen zu verschmelzen.

Mit der Entmischung des polymerhaltigen quasibinären Systems ist eine Fraktionierung des Polymers verbunden. Mit abnehmendem Druck und fortschreitender Entmischung findet eine Anreicherung der Polymerfraktionen mit hohen Molmassen in der Gelphase statt, der niedermolekulare Polymeranteil findet sich vorwiegend in der Solphase. Dies ist auf die bessere Löslichkeit niedermolekularer Polymerketten im Ethen zurückzuführen.

Das mittlere Molekulargewicht des Polymeranteils der Solphase nimmt mit abnehmendem Druck ab. Der Polymeranteil der Gelphase weist mit abnehmendem Druck ein höheres Molekulargewicht auf, das sich bei noch geringer werdendem Druck wieder auf den Ausgangswert zubewegt. Dies läßt sich damit erklären, daß der Polymeranteil in der Solphase bei geringen Drücken so klein ist, daß daraus kein Einfluß mehr auf die mittlere Molmasse des Polymers in der Gelphase resultiert [Spa81].

Die Fraktionierung des Polymers mit fortschreitender Entmischung kann am Beispiel eines Modellsystems, das aus einem Lösungsmittel L und zwei Polymerkomponenten P1 und P2 besteht, verdeutlicht werden. In Abbildung 2.5 ist die isotherme und isobare Darstellung des Systems in einem Dreiecksdiagramm wiedergegeben.

Polymer P2 sei schlechter im Lösungsmittel löslich als P1, so daß im System L/P2 eine Mischungslücke auftritt. Wird eine Mischung mit dem P1:P2-Verhältnis X am Punkt G betrachtet, so kommt es zu einer Entmischung des Systems. Die polymerreiche Phase, die in überwiegender Menge gebildet wird, hat die Zusammensetzung G. Die Zusammensetzung der mit G im Gleichgewicht stehenden polymerarmen Phase wird durch den Schnittpunkt S der Konode GS mit der Phasengrenzkurve beschrieben.

Das Verhältnis P1:P2 in G und S ist verschieden, da S nicht auf der Gerade liegt, die G mit L verbindet. S ist reicher an der besser löslichen Polymerkomponente P1 als G. Dies belegt die Fraktionierung des Polymers mit fortschreitender Entmischung des Systems Lösungsmittel/Polymer.

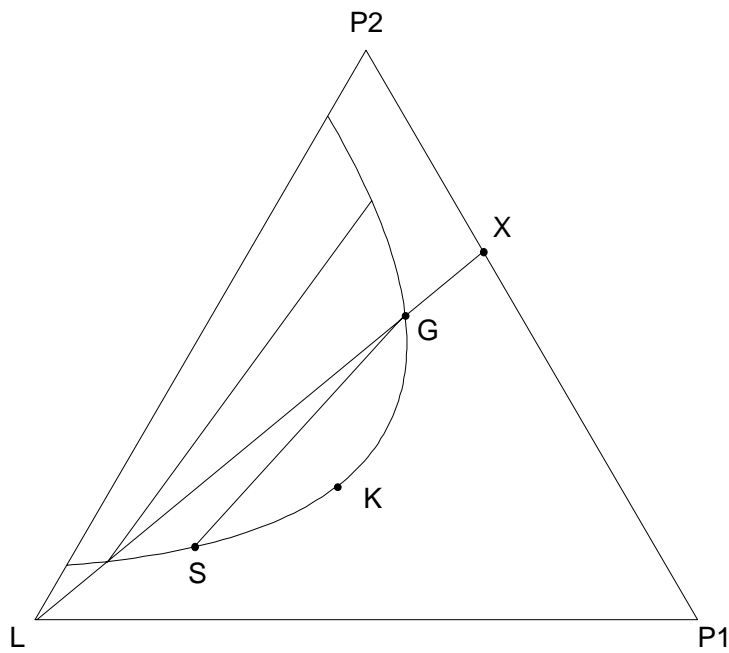


Abb. 2.5: Isotherme, isobare Darstellung eines ternären Systems

Die Tatsache, daß der kritische Punkt der Trübungskurve nicht beim Druckmaximum der Kurve liegt, kann mit Hilfe der folgenden Grafik (Abb. 2.6) veranschaulicht werden.

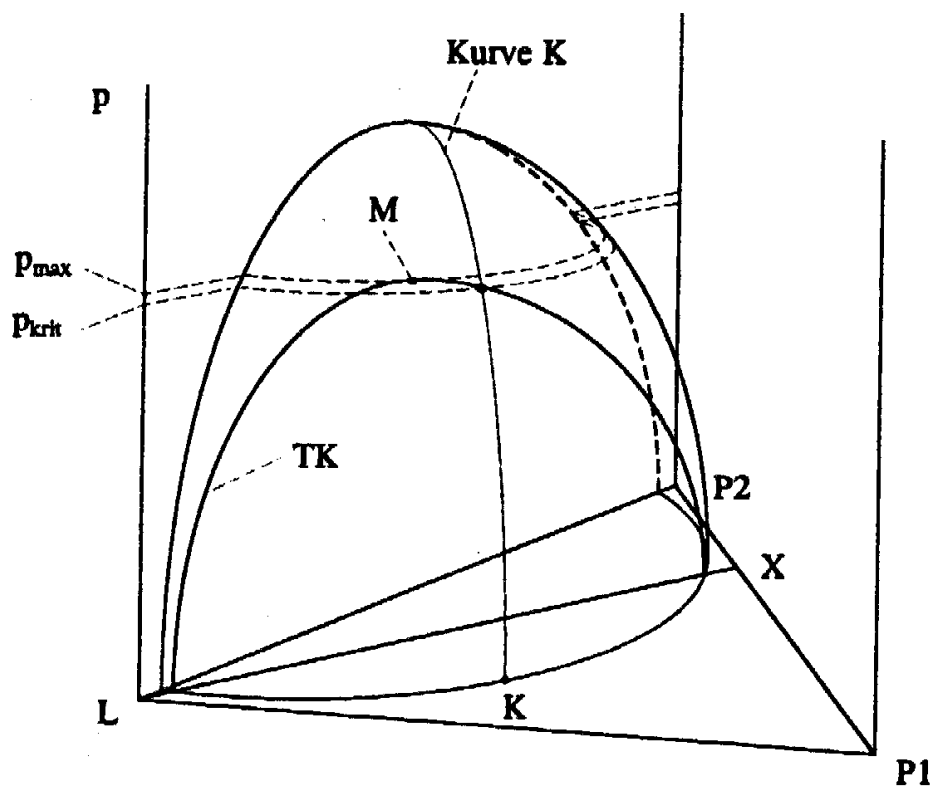


Abb. 2.6: Isothermes Phasendiagramm eines ternären Systems [Kin99].

Dargestellt ist hier das isotherme Phasendiagramm eines ternären Modellsystems aus Abbildung 2.5 bestehend aus einem Lösungsmittel L und den Polymerkomponenten P1 und P2. In der Abbildung ist eine Trübungskurve TK für ein Lösungsmittel-Polymer-System mit konstantem Verhältnis von P2 zu P1 eingezeichnet, ebenso die Kurve K, die alle kritischen Punkte des Modellsystems wiedergibt. Es wird deutlich, daß der Schnittpunkt der Kurve K mit der Trübungskurve TK, der dem kritischen Punkt von TK entspricht, nicht beim Druckmaximum p_{\max} liegt, sondern bei einem geringeren Druck p_{krit} . Die Mischung am kritischen Punkt weist einen höheren Polymeranteil auf als am Druckmaximum M der Trübungskurve. Die kritische Polymerkonzentration hängt in erster Linie von dem mittleren Molekulargewicht des Polymers ab. Bei Polymeren geringerer Molmassen ist die kritische Polymerkonzentration größer als im Falle von Polymeren hoher Molmassen. Wie erwähnt ist der Trübungsdruck und damit die Mischbarkeit von Polyethen-Ethen-Systemen sehr stark von der mittleren Molmasse des Polymers abhängig. Mit steigender Molmasse nimmt die Löslichkeit des Polymers im Ethen ab, was in Abbildung 2.7 deutlich zu erkennen ist. Hier sind Trübungskurven der Lösungen von Polyethenen unterschiedlicher mittlerer Molmassen dargestellt. Mit steigender Molmasse steigen die Trübungsdrücke der entsprechenden Polymer-Ethen-Systeme.

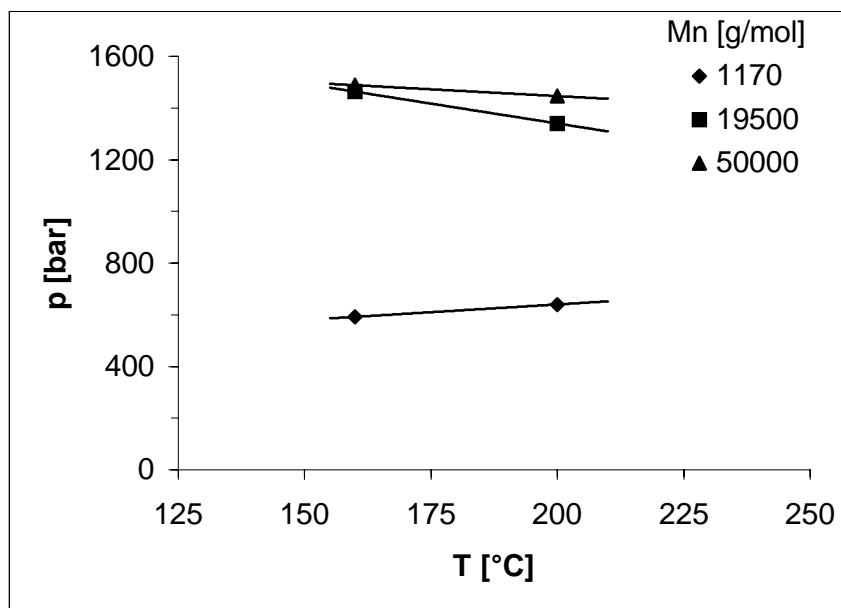


Abb. 2.7: Trübungskurven verschiedener Ethen-Polyethen-Mischungen
w (Polymer) = 10 Gew.% [Spa81]

Der Molmasseneinfluß wirkt sich bei höheren Molmassen weniger stark aus als bei Polymeren geringerer Masse. Bei sehr hohen Molmassen nähert sich der Trübungsdruck einem konstanten Wert, der als Π -Druck bezeichnet wird. Bei Drücken oberhalb des Π -Druckes ist das System bei Polymeren aller Molmassen homogen [Wol71]. Der Π -Druck ist abhängig von der Temperatur und muß daher für jede Temperatur bestimmt werden.

Die Trübungskurven von Polymer-Ethen-Mischungen weisen eine starke Asymmetrie auf, die mit steigender Molmasse des Polymers zunimmt. Dies ist auf die stark unterschiedlichen Molmassen und Teilchengrößen des Polymers und des Ethens zurückzuführen. Das Druckmaximum sowie der kritische Punkt liegen bei steigender Molmasse im Bereich geringerer Polymerkonzentrationen [Spa81].

Der Verzweigungsgrad von Polyethenen hat ebenfalls einen Einfluß auf die Löslichkeit des Polymers in überkritischem Ethen [Nie91]. Die Löslichkeit eines verzweigten Polymers ist größer als die Löslichkeit linearer Polymere. Eine mögliche Erklärung ist der Unterschied im freien Volumen der Polymere. Lineare Polymere können auf Grund ihrer Struktur dichtere Anordnungen ausbilden als verzweigte Polymere. Damit wird im Falle stark verzweigter Polymere der Unterschied im freien Volumen der Lösung und der einzelnen Komponenten geringer, was zu einer verbesserten Mischbarkeit führt.

2.2.3 Ternäre Systeme

Ternäre System setzen sich aus drei Komponenten zusammen. Sie lassen sich im dreidimensionalen Gibbsschen Phasendreieck darstellen [Atk90], jedoch nur als isotherme oder isobare Auftragung, da zu ihrer vollständigen Charakterisierung vier unabhängige Zustandsgrößen nötig sind.

Der Zusatz einer weiteren Komponente zu einem binären System kann zu einer verbesserten Mischbarkeit oder zu einer Herabsetzung der Mischbarkeit führen [Sch84]. Für eine qualitative Abschätzung des Einflusses der dritten Komponente auf das Phasenverhalten der Mischung kann die Regel von Prigogine herangezogen werden [Pri59].

Löst sich die dritte Komponente in den weiteren Komponenten gleich gut oder gleich schlecht, so führt ihr Zusatz zu einer Verbesserung der Mischbarkeit. Diese Komponente wird als Cosolvens bezeichnet.

Ist die Löslichkeit der dritten Komponente in den weiteren Gemischkomponenten unterschiedlich, so führt ihr Zusatz zu einer herabgesetzten Mischbarkeit. Hier wirkt die dritte Komponente als Antisolvens.

Diese Regeln wurden von Prigogine für reguläre Systeme abgeleitet, können aber qualitativ auch auf quasiternäre Mischungen ausgedehnt werden.

Beide Fälle sind bei Ethen-Polymer-Mischungen experimentell nachgewiesen worden. Der Zusatz des Comonomers zu einer Copolymer-Ethen-Lösung führt zu einer Verbesserung der Mischbarkeit und damit zu geringeren Trübungsdrücken. Dies wurde von Kunz bei einer 1-Hexen-Ethen-Copolymer-Ethen-Mischung beim Zusatz von 1-Hexen gefunden. Nieszporek konnte denselben Effekt für ein Ethen-Vinylacetat-Copolymer-Ethen-System beim Zusatz von Vinylacetat nachweisen [Kun83], [Nie91].

Der Zusatz von Stickstoff dagegen führt zu einer herabgesetzten Löslichkeit des Polymers im Ethen und damit zu steigenden Trübungsdrücken [Dej95]. Die Löslichkeit von Stickstoff im Polymer ist wesentlich geringer als im Ethen, damit läßt sich nach Prigogine die Wirkung des Stickstoffs als Antisolvens erklären.

In Abbildung 2.8 ist die Abhängigkeit der Lage der Binodalkurven des Systems Ethen-Vinylacetat-Copolymer/Ethen/Vinylacetat vom Druck dargestellt [Nie91].

Dargestellt ist eine Projektion isothermer Binodalkurven bei verschiedenen Drücken in die Ebene eines Dreiecksdiagrammes.

Wie deutlich zu erkennen ist, wird die Mischungslücke mit zunehmendem Druck kleiner, außerdem ist der Zusatz von Vinylacetat mit einer Verbesserung der Löslichkeit und damit mit einer Verkleinerung der Mischungslücke verbunden

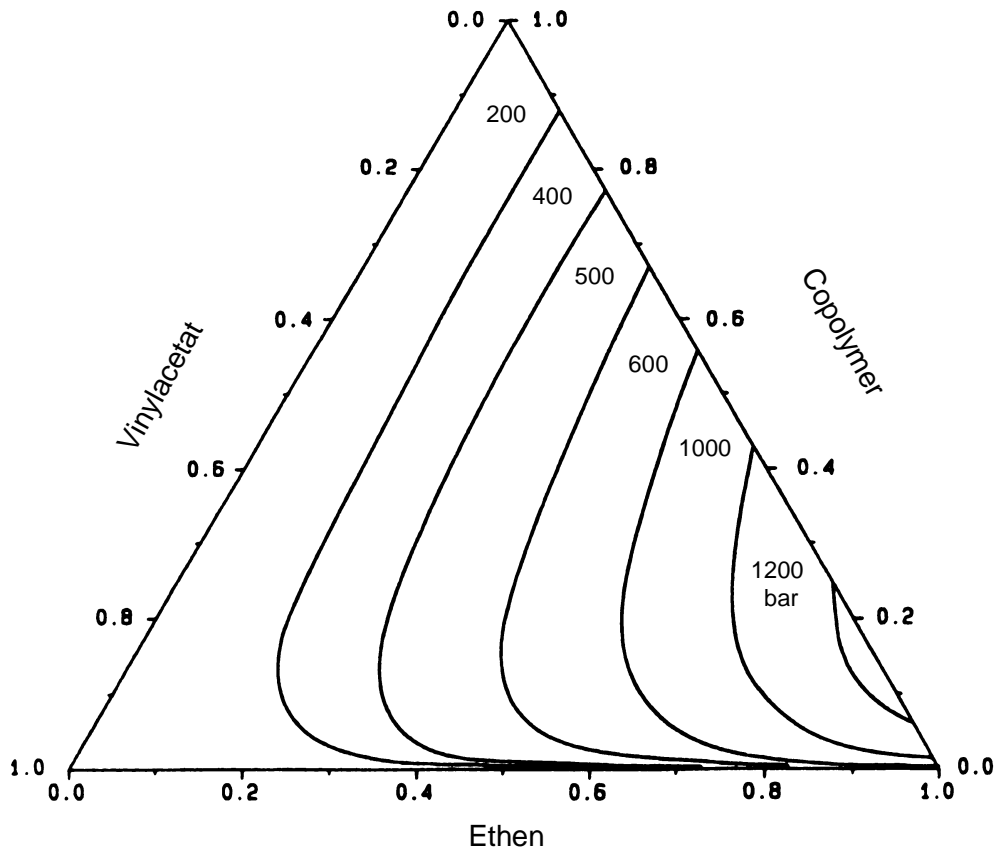


Abb. 2.8: Binodalkurven des Systems EVA-Copolymer/ VA/Ethen
 $T = 160 \text{ °C}$ [Nie91].

2.2.4 Quaternäre Systeme

Systeme, die vier Komponenten enthalten, werden als quaternäre Systeme bezeichnet. Die Copolymer-Ethen-Comonomer-Inertgas-Systeme, die in Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, können als quaternäre Systeme bezeichnet werden.

Der Zusatz einer vierten Komponente zu einer ternären Mischung kann sowohl zu einer Verbesserung der Mischbarkeit führen, als auch zu einer Verschlechterung [Kin99]. Eine Vorhersage des Einflusses einer vierten Komponente auf das Mischungsverhalten von quaternären Systemen ist nur bedingt möglich, denn die Regel von Prigogine ist nur für ternäre Systeme gültig. Lässt sich jedoch die Anzahl der Komponenten in quaternären Systemen durch geeignete Vereinfachungen reduzieren, so kann auch hier die Regel von Prigogine Anwendung finden.

In den im Rahmen dieser Arbeit relevanten Copolymer-Ethen-Comonomer-Inertgas-Systemen ist es möglich, das Ethen-Comonomer-Gemisch als Mischlösungsmittel zu betrachten und damit die Anzahl der Komponenten auf drei zu reduzieren.

Diese Vereinfachung ist jedoch nur dann zulässig, wenn das Entmischungsverhalten des quaternären Systems nicht auf Mischungslücken des binären Systems Ethen/Comonomer zurückzuführen ist.

Dejmek konnte die kritische Kurve des Ethen-Vinylacetat-Systems unter Anwendung der Methode von Grieves und Thodos [Gri60] berechnen. Aus dieser Arbeit geht hervor, daß bei Drücken, die deutlich über 100 bar liegen, keine Entmischung des Ethen-Vinylacetat-Systems auftritt [Dej95]. Die Vereinfachung, Ethen und Vinylacetat als Mischlösungsmittel zu betrachten, ist daher in dem Temperatur- und Druckbereich, in dem die Trübungsdrücke der im Rahmen dieser Arbeit relevanten Systeme liegen, zulässig.

Kunz [Kun83] konnte zeigen, daß im System Ethen/1-Hexen bei Drücken über 100 bar keine Entmischungen mehr auftreten. Daher kann auch das Gemisch Ethen/1-Hexen im untersuchten Druckbereich näherungsweise als Mischlösungsmittel behandelt werden.

Damit ist es möglich, mit Hilfe der Prigogineschen Regel qualitative Aussagen über den Einfluß von Inertgasen auf das Phasenverhalten der quasiquaternären Mischungen zu machen.

Der Zusatz der Inertgase zu quasiternären Copolymer-Ethen-Comonomer-Lösungen sollte der gleiche sein wie bei den binären Copolymer-Ethen-Lösungen, da der Löslichkeitsunterschied des Lösungsmittels oder Mischlösungsmittels und des Copolymers für die Inertgase qualitativ gleich ist.

2.3 Methoden zur experimentellen Bestimmung der Phasengrenzkurven von Polymerlösungen in überkritischen Gasen

Zur Beschreibung des Phasenverhaltens einer Polymerlösung in überkritischen Gasen sind, wie bereits unter Punkt (2.2.1) besprochen wurde, die Trübungskurve, die Schattenkurve sowie eine Schar von Koexistenzkurven nötig. Die Trübungskurve sowie die Koexistenzkurven sind direkt aus Messungen zugänglich, die Schattenkurve dagegen

kann nur durch Extrapolation des entsprechenden Astes der Koexistenzkurve auf den Entmischungsdruck erhalten werden [Fol95].

Zur experimentellen Ermittlung der Trübungsdrücke eignen sich kleinvolumige Hochdruckautoklaven mit veränderbarem Innenvolumen, die mit Sichtfenstern ausgestattet sind. Mit Hilfe dieser Apparate ist es möglich, den Systemdruck zu verändern und dabei die Mischung zu beobachten.

Die Bestimmung der Trübungsdrücke kann durch Messung der Intensität des an der Probe gestreuten Lichtes erfolgen oder durch einfache visuelle Beobachtung der Mischung, wenn der Unterschied der Lichtbrechungsindizes der koexistierenden Phasen groß genug ist.

Bei modernen Lichtstreuverfahren werden Systeme bekannter Polymerkonzentration mit dem Licht eines He-Ne-Lasers bestrahlt, wobei die Intensität des gestreuten Lichtanteils gemessen wird. Wird das System durch Druckabsenkung in den heterogenen Bereich gebracht, so wird dies am stark zunehmendem Streulichtanteil erkannt.

Ist die Meßzelle mit Saphirfenstern ausgestattet, so kann die Phasentrennung optisch verfolgt werden, entweder durch direkte Beobachtung, wenn die Anlage mit entsprechenden Schutzscheiben ausgestattet ist, oder mit Hilfe von Videokameras, mit deren Hilfe das Bild der Lösung auf einen Monitor abgebildet wird [Che92].

Die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen kann bestimmt werden, indem aus beiden Phasen des untersuchten Systems Proben genommen werden, die anschließend analysiert werden. Als Analysenmethode eignet sich eine Kombination aus Volumetrie, Gravimetrie und Gaschromatographie [Che93], [Dej95], [Spa81].

Werden Proben im gesamten Druckbereich und bei Systemen unterschiedlicher Polymerausgangskonzentration entnommen, so werden die Koexistenzkurven erhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Trübungsdrücke optisch bestimmt, da es sich hierbei um eine ausgereifte Methode handelt, die am Institut schon länger angewandt wurde, so daß entsprechende Erfahrung vorhanden war.

Die Bestimmung der Koexistenzkurven erfolgte durch Probenahme und anschließende Analyse der Probe.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte das Phasenverhalten von quasiquaternären Systemen aus einem Ethen-Vinylacetat-Copolymer (EVA) und einem Ethen-1-Hexen-Copolymer (EH), Ethen, dem entsprechenden Comonomer und einem Inertgas untersucht werden. Als Inertgase wurden Stickstoff, Kohlendioxid, Helium, n-Butan und Methan eingesetzt.

Insbesondere sollte der Einfluß der Inertgase auf das Phasenverhalten der copolymerhaltigen Systeme im heterogenen Bereich deutlich gemacht werden. Zu diesem Zweck sollten Koexistenzkurven der quasiquaternären Systeme sowie der quasibinären und quasiternären Untersysteme bestimmt werden. Die erhaltenen Meßwerte wurden mit berechneten Gleichgewichtsdaten, die mit Hilfe der **Statistical Associating Fluid Theory (SAFT)** [Fol96] modelliert wurden, verglichen. Damit sollte die Anwendbarkeit der SAFT-Zustandsgleichung bei der Modellierung des Phasenverhaltens der vorliegenden fluiden Polymermischungen überprüft werden.

3. Methoden zur Charakterisierung von Polymeren

Da synthetische Polymere meist nicht einheitlich vorliegen, sondern als polydisperse Verbindung, sind zu ihrer Charakterisierung die Molmassenverteilung sowie die mittleren Molmassen notwendig. Bei bekannter Molmassenverteilung lassen sich daraus Gewichtsmittel (M_w) sowie Zahlenmittel (M_n) berechnen [Eli73].

Auch aus Messungen des osmotischen Druckes, der von der Anzahl der gelösten Polymereteilchen beeinflusst wird, kann das Zahlenmittel erhalten werden. Lichtstreuungsexperimente führen zum Gewichtsmittel.

Weitere Mittelwerte sind das Zentrifugenmittel und das viskosimetrische Mittel, die jedoch in dieser Arbeit keine Anwendung finden.

Die mathematischen Beziehungen zwischen der Molmassenverteilung und den Mittelwerten werden von folgenden Gleichungen wiedergegeben [Bil77].

Für das zahlenmittlere Molekulargewicht gilt:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} N_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} N_i} = \sum_{i=1}^{i=\infty} x_i \cdot M_i \quad (3.1)$$

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht wird nach folgender Gleichung erhalten.

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} m_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} m_i} = \sum_{i=1}^{i=\infty} w_i \cdot M_i \quad (3.2)$$

m_i = Masse der Polymerkomponente i

M_i = Molmasse der Komponente i

N_i = Teilchenzahl der Komponente i

x_i = Molenbruch der Komponente i

w_i = Massenbruch der Komponente i

Zur Bestimmung der Molmassenverteilung der eingesetzten Polymeren wurde die Gelpermeationschromatographie eingesetzt. Die IR-Spektroskopie wurde zur Messung des Vinylacetatanteils des Ethen-Vinylacetat-Copolymers genutzt.

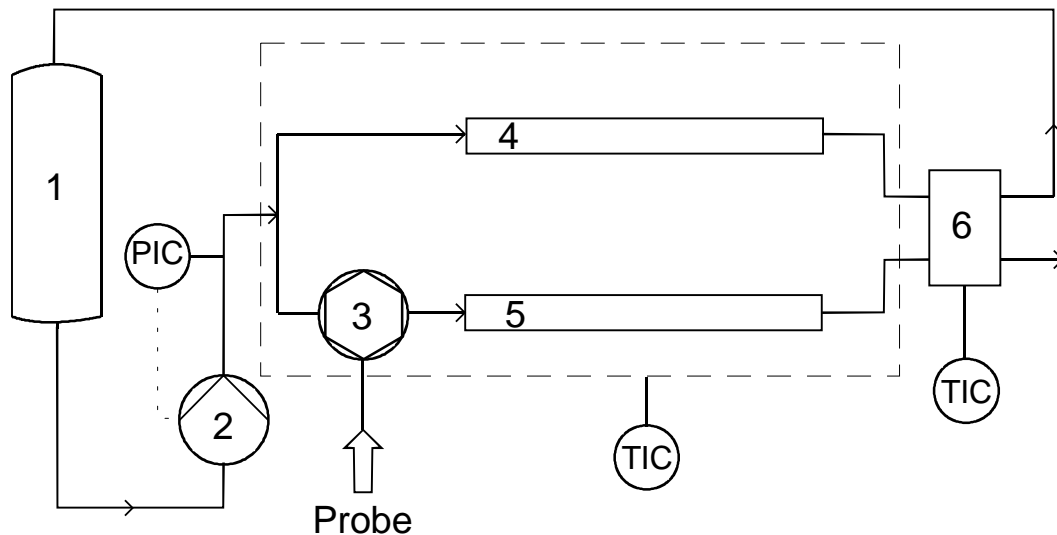
3.1 Die Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Gelpermeationschromatographie stellt eine Methode zur Bestimmung der Molmassenverteilung eines Polymers dar und wurde daher im Rahmen dieser Arbeit zur Charakterisierung der verwendeten Polymere und der erhaltenen Polymerfraktionen eingesetzt. Die Polymerteilchen werden bei diesem Verfahren nach ihrer Größe aufgetrennt und detektiert und somit kann eine Molmassenverteilung der Probe erhalten werden.

3.1.1 Funktionsweise und Aufbau einer GPC Apparatur

Das Trennprinzip der Gelpermeationschromatographie beruht darauf, daß eine Polymerlösung mit einem konstanten reinen Lösungsmittelstrom auf eine mit porösem Material gepackte Säule gegeben wird. Die kurzkettingen Polymermoleküle können in die Poren der stationären Phase diffundieren und werden wegen des größeren Lösungsmittelvolumens, in dem sie sich bewegen können, länger auf der Säule verweilen als große Polymerteilchen, die mit dem Lösungsmittelstrom direkt eluiert werden. Damit ist eine Trennung des Polymers nach der Teilchengröße möglich.

Der grundlegende Aufbau einer GPC Apparatur ist in Abbildung 3.1 wiedergegeben [Bil77]. Das reine Lösungsmittel wird einem Vorratstank (1) entnommen und mit einer Pumpe (2), die eine konstante Pumpleistung aufweist, auf die Säulen gegeben. Der Flüssigkeitsstrom wird zwischen Hauptsäule (5) und Referenzsäule (4), die sich beide in einem thermostatisierten Ofen befinden, aufgeteilt. Zwischen Pumpe und Hauptsäule befindet sich der Probenaufgeber (3). Nach den Säulen ist ein Refraktometer (6) als Detektor geschaltet.



- | | | |
|---------------------|---------------|-------------------|
| 1. Lösungsmittelank | 2. Pumpe | 3. Probenaufgeber |
| 4. Referenzsäule | 5. Hauptsäule | 6. Detektor |

Abb.3.1: Der grundlegende Aufbau einer GPC Apparatur

3.1.2 Die Meßdatenverarbeitung

Aus den Messungen wird ein Detektorsignal in Abhängigkeit vom Elutionsvolumen erhalten ($h(V)$). Zur Darstellungen der Molmassenverteilung wird eine Auftragung der differentiellen Molmassenverteilung $w(M)$ benötigt, die aus den von der GPC Apparatur erhaltenen Meßwerten berechnet werden kann [Bil77].

Zunächst muß über die Beziehung (2.3) das Detektorsignal in eine Konzentration ($c(V)$) umgerechnet werden. Für Refraktometer ist Gleichung (2.3) mit ausreichender Genauigkeit anwendbar, außer bei Polymeren geringer Molmassen.

$$h(V) = \frac{dc(V)}{dV} \quad (3.3)$$

Der Zusammenhang zwischen Molmasse und Elutionsvolumen wird aus einer Kalibrierung erhalten, in der Form $\log M = f(V)$. Diese Kalibrierkurve muß experimentell für jede einzelne Polymersorte bestimmt werden.

Als Standard finden hier zum einen Polymere mit einer engen Molmassenverteilung Anwendung, deren Molmasse am Peakmaximum eindeutig im Elugramm zugeordnet werden kann.

Zum anderen können auch Standards mit einer breiten Molmassenverteilung als Kalibrierstandard eingesetzt werden, von denen die mittleren Molmassen allerdings genau bekannt sein müssen. Die Kalibrierfunktion wird in diesem Falle an die mittleren Molmassen angepaßt. Diese Methode führt allerdings nicht zu der Genauigkeit wie sie mit eng verteilten Standards erreicht werden kann.

Stehen für ein Polymer keine Standards zur Verfügung, so wird die universelle Kalibrierung eingesetzt. Damit ist es möglich, ausgehend von einem Polymertyp z.B. einem Polystyrol, von dem geeignete Standards erhältlich sind, die Kalibrierkurve eines anderen Polymeren zu berechnen.

Hierzu wird ein Trennungsmechanismus, der nur nach dem Volumen der Partikel im Lösungsmittel trennt, zugrunde gelegt. Bei Gültigkeit der Einstein-Simha oder Flory-Fox Gleichungen führt eine Auftragung von $\log([\eta]M)$ gegen das Retentionsvolumen V_r zu einer Kalibrierkurve, die für alle Polymere gültig ist [Bil77]. η steht für die Grenzviskosität der eluierten Polymerlösung.

Unter Anwendung von Gleichung (3.4) ist man in der Lage, mit Hilfe von Viskositätsmessungen der eluierten Lösung aus der Kalibrierkurve von Polystyrolstandards die entsprechende Kalibrierkurve für andere Polymere zu berechnen [Daw75].

$$\log \frac{M_{ps}}{M_U} = \log \frac{[\mu_{ps}]}{[\mu_U]} \quad (3.4)$$

mit M_{ps} = Molmassen der Polystyrolstandards
 M_U = Molmassen des unbekanntes Polymeren
 $\eta_{ps/U}$ = Grenzviskositäten der Polymere

Die Berechnungen, die zur Ermittlung der Molmassenverteilung und der mittleren Molmassen nötig sind, können mit Hilfe von Rechnern durchgeführt werden, die direkt mit der GPC-Apparatur verbunden sind. Als Ergebnis werden die differentielle Molmassenverteilung und die mittleren Molmassen erhalten, wie sie auch in dieser Arbeit benutzt werden. Zur Kalibrierung der Anlage kam die Universelle Eichung mit Polystyrolstandards zur Anwendung. Daher ist die GPC-Apparatur, die im Rahmen dieser Arbeit benutzt wurde, zusätzlich mit einem kontinuierlich arbeitenden Viskosimeter als Detektor ausgestattet.

3.1.3 Beschreibung der Anlage und der Betriebsbedingungen

Bei der eingesetzten Gelpermeationschromatographie Apparatur handelte es sich um ein Gerät der Firma Waters Modell 150-C plus. Bei den Säulen handelte es sich um PSS Polefin linear XI Säulen mit den Maßen 8* 30 mm und einer Teilchengröße von 10 µm. Als Detektor wurde ein Differentialviscosimeter der Firma Viskotek Modell 150 R eingesetzt. Als Elutions und Lösungsmittel kam Tetrachlorbenzol (TCB) zum Einsatz. Die Säulentemperatur betrug 140 °C.

3.2 Die Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie wurde zur Bestimmung des Vinylacetatanteils im Ethen-Vinylacetat-Copolymer genutzt [Nie91].

Das Copolymer wurde als verdünnte Xylol Lösung auf reine KBr-Presslinge aufgebracht und anschließend das Lösungsmittel verdampft. Mit diesem Verfahren konnten sehr dünne Polymerfilme erzeugt werden, die zu scharfen Banden im Spektrum führten, was die Meßgenauigkeit erhöht.

Aus dem Spektrum wurden die Flächen der Integrale der CH und CO Banden ins Verhältnis gesetzt. Dieser Quotient ist ein Maß für den Vinylacetatgehalt des Copolymers.

Als Eichsubstanz kamen EVA-Copolymere mit bekanntem Vinylacetatgehalt zu Einsatz.

Nach Niezsporek [Nie91] erwiesen sich folgende Integrationsgrenzen als sinnvoll.

$$\text{CH: } 3040\text{-}2760 \text{ cm}^{-1}, \text{ CO: } 1790\text{-}1680 \text{ cm}^{-1}$$

Mit dieser Methode war es möglich, den Vinylacetatgehalt des eingesetzten Ethen-Vinylacetat-Copolymers zu bestimmen.

4. Modellierung des Phasenverhaltens von Polymerlösungen

Die Bedeutung des Phasenverhaltens von Polymerlösungen für die verschiedenen Bereiche der Polymerherstellung und -verarbeitung wurde bereits in Kapitel 1 deutlich gemacht. Der experimentelle Aufwand zur Bestimmung dieser Phasengleichgewichte ist jedoch erheblich, so daß es sinnvoll erscheint, mit physikalischen Modellen die Gleichgewichtsdaten von Polymerlösungen zu berechnen. Es wurden daher schon viele Versuche unternommen, geeignete Modelle zu erstellen, die es ermöglichen, die Gleichgewichtsdaten zu berechnen.

Im folgenden sollen die Grundlagen und die verschiedenen Ansätze, die zum Verständnis der in dieser Arbeit eingesetzten Modelle nötig sind, besprochen werden.

4.1 Thermodynamische Grundlagen

Für das chemische Potential eines reinen idealen Gase gilt [Doh94a]

$$\mu - \mu^0 = RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (4.1.1)$$

Um diese Beziehung auch auf reale Stoffe anwenden zu können, führte Lewis die Fugazität (f) ein.

$$\mu - \mu^0 = RT \ln \frac{f}{f^0} \quad (4.1.2)$$

Die Bezugsgrößen μ^0 und f^0 sind frei wählbar, müssen sich jedoch auf den gleichen Zustand beziehen.

Gleichung 4.1.2 ist für isotherme Zustandsänderungen fester, flüssiger und gasförmiger Komponenten gültig.

Soll der Ausdruck auch für Mischungen anwendbar sein, so muß die Fugazität des reinen Stoffes durch die Fugazität einer Komponente i der Mischung ersetzt werden.

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (4.1.3)$$

Die Fugazität kann als ein „korrigierter Druck“ angesehen werden, der den Nichtidealitäten eines Systems Rechnung trägt.

Der dimensionslose Ausdruck

$$\varphi_i = \frac{f_i}{p_i} \quad (4.1.4)$$

wird als Fugazitätskoeffizient der Komponente i bezeichnet, p_i ist der Partialdruck der Komponente i .

Lewis führte für das Verhältnis von Fugazität zu Standardfugazität den Ausdruck Aktivität (a) ein.

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (4.1.5)$$

Der Aktivitätskoeffizient gibt das Verhältnis zwischen Aktivität und Konzentration einer Komponente wieder.

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (4.1.6)$$

Stehen zwei Phasen im Gleichgewicht, so muß die Fugazität jeder Komponente in den beiden Phasen I und II gleich groß sein.

$$f_i^I = f_i^{II} \quad (4.1.7)$$

Für das chemische Potential einer Komponente (μ_i) gilt dann:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (4.1.8)$$

Weiterhin müssen im Gleichgewicht die Bedingungen für das thermische Gleichgewicht (4.1.9) sowie das mechanische Gleichgewicht (4.1.10) erfüllt sein.

$$T^I = T^{II} \quad (4.1.9)$$

$$p^I = p^{II} \quad (4.1.10)$$

Die Summen der Molenbrüche der einzelnen Komponenten in jeder Phase müssen gleich eins sein.

$$1 = \sum x_i \quad (4.1.11)$$

Die Gemeinsamkeit der verschiedenen Verfahren zur Modellierung von Phasengleichgewichten besteht darin, daß mit Hilfe iterativer Berechnungsmethoden die Variablen der Systeme so lange verändert werden, bis alle Gleichgewichtsbedingungen (4.1.7-11) erfüllt sind.

Das Ziel aller Modelle ist die Berechnung der Fugazitäten (f_i) der einzelnen Komponenten für alle Phasen des Systems.

Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten zur Berechnung der Phasengleichgewichtsdaten von polymerhaltigen Systemen.

Im Falle der G^E -Modelle wird die Freie Exzessenthalpie (G^E) ermittelt, woraus die Aktivitätskoeffizienten der Systeme berechnet werden können. Mit Hilfe der Aktivitätskoeffizienten lassen sich die Aktivitäten (a_i) und daraus die Fugazitäten (f_i) ermitteln [Doh94], [Pra99].

Bei der zweiten Art von Modellen wird mit Hilfe einer geeigneten Zustandsgleichung das molare Volumen des Systems in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Zusammensetzung berechnet. Daraus können über die Fugazitätskoeffizienten die Fugazitäten bestimmt werden [Bea49].

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(V_{m,i} - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (4.1.12)$$

Bei der Berechnung der Fugazitäten mit Hilfe von Zustandsgleichungen stellt das Auffinden von geeigneten Zustandsgleichungen das größte Problem dar. Die Berechnung der Fugazitätskoeffizienten durch Auswertung des Integrals (4.1.12) dagegen bereitet keine Schwierigkeiten.

4.2 G^E -Modelle

Eines der ersten Modelle zur Beschreibung von Polymerlösungen war die von Flory [Flo44] und Huggins [Hug42] entwickelte Flory-Huggins-Theorie, die wegen ihrer einfachen Handhabung auch heute noch verbreitet Anwendung findet. Sie kann jedoch

nicht bei allen Polymerlösungen mit befriedigenden Ergebnissen genutzt werden [Pra99]. Weitere G^E -Modelle wie das Modell von Wilson [Wil44], das NRTL-Modell [Ren68] oder die UNIQUAC-Gleichung [Abr75] lassen sich zur Berechnung des druckabhängigen Phasenverhaltens von Polymerlösungen nicht anwenden.

4.2.1 Die Flory-Huggins-Theorie

Flory und Huggins gelang es mit Hilfe statistischer Überlegungen, die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten der Polymerketten im Lösungsmittel zu berechnen und unter Einbeziehung der statistischen Thermodynamik daraus die Mischungsentropie zu bestimmen [Hug42], [Tap75].

Grundlage für diese Überlegungen ist die Beschreibung der Polymerlösung mit Hilfe eines starren Gittermodells. Das Polymer wird in einzelne Segmente von der Größe der Lösungsmittelteilchen unterteilt. Diese Segmente ● und die Lösungsmittelteilchen ○ können jeweils einen Gitterplatz einnehmen.

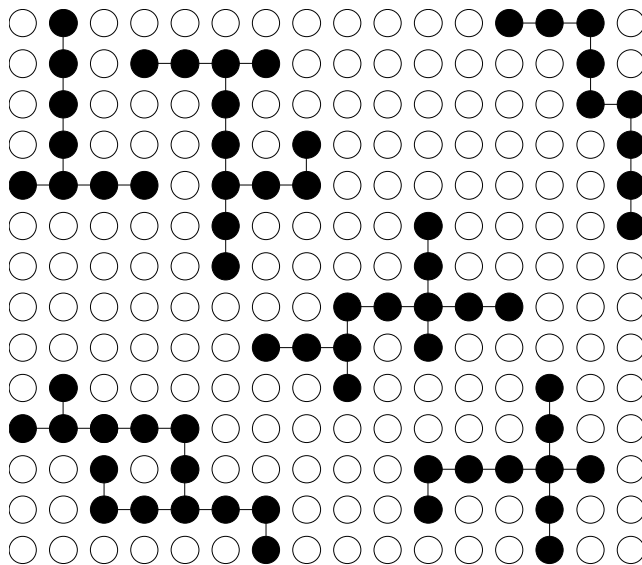


Abb. 4.1: Gittermodell nach Flory und Huggins

Flory und Huggins fanden nun einen Ausdruck für die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten von n_2 Polymerketten auf n_0 Gitterplätzen. Unter Berücksichtigung der statistischen Thermodynamik wird daraus die folgende Gleichung für die Mischungsentropie (ΔS_M) von n_2 amorphen Polymerketten mit n_1 Lösungsmittelteilchen erhalten.

$$\Delta S_M^{com} = -R(n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2) \quad (4.2.1)$$

R = Gaskonstante

Φ_1 = Volumenbruch des Lösungsmittels

Φ_2 = Volumenbruch des Polymers

n_1 = Anzahl der Lösungsmittelmoleküle

n_2 = Anzahl der Polymerketten

Dieser Ausdruck ist gültig für athermische Polymerlösungen ohne Volumenänderung beim Mischen.

In den Ausdruck für den Volumenbruch einer Komponente gehen neben den Teilchenzahlen n auch die Segmentzahlen m ein.

$$\Phi_i = \frac{n_i \cdot m_i}{\sum_j n_j \cdot m_j} \quad (4.2.2)$$

Um die Anwendbarkeit auch auf nicht athermische Polymerlösungen auszuweiten, wurde der Floryparameter χ eingeführt, der einen Ausdruck für die Unterschiede zwischen den intermolekularen Wechselwirkungen der reinen Komponenten und denen der Mischung darstellt.

Als Ausdruck für die Mischungsenthalpie gilt:

$$\Delta H_M = kT\chi\Phi_2n_1 \quad (4.2.3)$$

mit

k = Boltzmannkonstante

T = Temperatur

Φ_2 = Volumenbruch des Polymers

n_1 = Anzahl der Lösungsmittelmoleküle

Damit kann nun unter Einbeziehung der Mischungsentropie die Gibbsche Freie Mischungsenthalpie für nicht athermische Polymerlösungen berechnet werden.

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M = RT[x_1 \ln \Phi_1 + x_2 \ln \Phi_2 + \chi\Phi_1\Phi_2(x_1 + mx_2)] \quad (4.2.4)$$

Aus ΔG_M können die Aktivitätskoeffizienten bestimmt werden und mit deren Hilfe der osmotische Druck einer Polymerlösung sowie der Lösungsmitteldampfdruck. Im Gegenzug kann bei bekanntem osmotischem Druck oder Dampfdruck daraus der Floryparameter berechnet werden.

Die Flory-Huggins-Theorie eignet sich wie erwähnt auch zur Berechnung der Phasengleichgewichte von Polymerlösungen. Die Grundlagen sollen im folgenden besprochen werden.

Die Stabilitätsbedingung für ein System lautet

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \Phi^2} \right)_{T,p} > 0 \quad (4.2.5)$$

Ist diese Bedingung nicht im gesamten Konzentrationsbereich erfüllt, so tritt in bestimmten Bereichen eine Entmischung des Systems auf.

Am kritischen Punkt einer isobaren Phasengrenzkurve gilt:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \Phi_1^2} \right)_{T_c,p} = \left(\frac{\partial^3 \Delta G_M}{\partial \Phi_1^3} \right)_{T_c,p} = 0 \quad (4.2.6)$$

Mit ΔG_M nach Flory-Huggins (Gleichung 4.2.4) werden daraus folgende Bedingungen für den kritischen Punkt erhalten.

$$(\Phi_2)_c = \frac{1}{\sqrt{m} + 1} \quad (4.2.7)$$

$$(\chi)_c = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{m}} \right)^2 \quad (4.2.8)$$

Zur Berechnung der Phasengleichgewichte muß der Floryparameter hinreichend genau bekannt sein. Zum einen läßt er sich aus experimentell ermittelten Dampfdruckdaten oder osmotischen Drücken berechnen. Zum anderen wird zur Ermittlung der Floryparameter von Löslichkeitsparametern ausgegangen, die bereits tabelliert in der Literatur vorliegen [Tap75], [Rät76].

Zur Bestimmung der Gleichgewichtsdaten nach (4.1.8), (4.1.9) und (4.1.10) wird das chemische Potential der Komponenten mit Hilfe der Freien Enthalpie nach Flory und Huggins bestimmt.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j \neq i} \quad (4.2.9)$$

$$\frac{\mu_1 - \mu_1^0}{RT} = \ln \Phi_1 + \left(1 - \frac{1}{m^2} \right) \cdot \Phi_2 + \chi \cdot \Phi_2^2 \quad (4.2.10)$$

Gleichung 4.2.10 gilt für binäre Systeme, wobei μ_1^0 das chemische Potential der Komponente 1 bei Standardbedingungen darstellt.

Die Flory-Huggins-Theorie weist einige Schwächen auf, die ihre Anwendbarkeit einschränken. Für die Mischungsentropie nach Flory-Huggins wird meist ein zu großer Wert erhalten, da nicht alle Gitterplätze gleich gut für die verschiedenen Komponenten zugänglich sind. Das Innere eines Polymerknäuels ist für die Lösungsmittelteilchen schwerer zugänglich als der freie Raum zwischen den Polymerketten.

Zudem läßt das starre Gittermodell keine Exzessvolumina zu, die jedoch bei vielen Systemen auftreten und das Phasenverhalten entscheidend beeinflussen.

In der Praxis erweist es sich als günstig, halbempirische Flory-Parameter als Funktion der Konzentration, des Druckes, der Temperatur und der Kettenlänge der Polymere zu benutzen [Sol70]. Demnach werden die Abweichungen realer Systeme vom idealisierten System nach Flory mit Hilfe der Floryparameter berücksichtigt.

Polymere mit einer breiten Molmassenverteilung können mit Hilfe der Pseudokomponentenmethode beschrieben werden [Tap75]. Das Polymer wird bei dieser Methode in eine endliche Anzahl von Polymerteilchen mit diskreten Molmassen unterteilt, die in

ihrer Summe die Eigenschaften des Polymers wiedergeben. Zur Modellierung der Phasengleichgewichte ist es notwendig, für jede Pseudokomponente die mittlere Molmasse sowie einen Floryparameter zu bestimmen. Mit zunehmender Anzahl von Pseudokomponenten steigt die Genauigkeit der Ergebnisse, allerdings erhöht sich der Rechenaufwand überproportional, so daß das Polymer in der Praxis in nur drei bis fünf Pseudokomponenten aufgeteilt wird. Einer geschickten Auswahl der Pseudokomponenten kommt hier eine entscheidende Bedeutung zu.

Auf Grund der einfachen Handhabung findet die Flory-Huggins-Theorie trotz ihrer Unzulänglichkeiten noch verbreitet Anwendung, zum Beispiel zur Berechnung von Polymerfraktionierungen, die in der makromolekularen Chemie von großem Interesse sind.

Zur Beschreibung der Hochdruckphasengleichgewichte eignet sich die Flory-Huggins-Theorie nur sehr eingeschränkt, wie Spahl [Spa81] und Jungermann [Jun87] zeigen konnten.

4.3 Zustandsgleichungen zur Berechnung von Phasengleichgewichten

Zustandsgleichungen stellen eine mathematische Verknüpfung von Druck, Temperatur, Zusammensetzung und molarem Volumen eines Systems dar.

Bei der Berechnung der Fugazitäten der Komponenten eines Systems mit Hilfe von Zustandsgleichungen nach (4.1.12) kommt der Qualität der Zustandsgleichung eine sehr große Bedeutung zu.

Einfache kubische Zustandsgleichungen wie die van-der-Waals-Gleichung oder die Peng-Robinson-Gleichung sind nicht in der Lage, die Eigenschaften der Polymere zu beschreiben, da die Polymerketten zu komplex sind und daher die Abweichung von der Kugelsymmetrie zu groß ist. Diese Gleichungen ermöglichen es jedoch, mit geringem Rechenaufwand die pVT-Daten einfacher Systeme mit guter Genauigkeit zu modellieren. Aus diesem Grund wird die Peng-Robinson-Gleichung zur Berechnung der Druck-Dichte-Korrelationen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Inertgase eingesetzt.

Die Grundlage der Peng-Robinson-Gleichung ist die Van-der-Waals-Zustandsgleichung.

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (4.3.1)$$

Van der Waals erweiterte das ideale Gasgesetz um einen Parameter b , der das Eigenvolumen der Moleküle berücksichtigt, sowie um einen Parameter a , der intermolekulare attraktive Wechselwirkungen berücksichtigt. a und b sind stoffspezifische Größen, die aus Korrelationen der kritischen Daten erhalten werden können. Die druckexplizite Form der Gleichung läßt erkennen, daß sich die Van-der-Waals-Gleichung aus einem repulsiven Anteil und einem attraktiven Anteil zusammensetzt.

$$p = p_{\text{rep}} + p_{\text{att}} \quad (4.3.2)$$

Diese Aufteilung wurde von vielen Autoren für Zustandsgleichungen übernommen, so auch von Peng und Robinson. Bei der Peng-Robinson-Gleichung handelt es sich daher um eine Van-der-Waals-Typ-Zustandsgleichung [Doh94e]. Hier wurde der repulsive Term der Van-der-Waals-Gleichung beibehalten, der Attraktionsterm wurde durch eine temperaturabhängige modifizierte Form ersetzt [Pen76] .

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2vb - b^2} \quad (4.3.3)$$

mit

$$a(T) = a_c \cdot \left(1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2 \quad (4.3.4)$$

$$a_c = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad (4.3.5)$$

$$m = 0,37464 + 0,15226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (4.3.6)$$

T_c und p_c sind die kritischen Daten des untersuchten Stoffes, ω steht für den azentrischen Faktor nach Pitzer, der ein Maß für die Abweichung der Teilchengometrie von der Kugelsymmetrie darstellt [Pit55].

Mit diesem Modell ist es möglich, die Druck-Dichte-Korrelationen der eingesetzten Inertgase mit guter Genauigkeit zu berechnen.

Zur Modellierung des Verhaltens von polymerhaltigen Systemen werden jedoch komplexere Ansätze benötigt.

Es konnte gezeigt werden, daß die folgenden drei Ansätze zu Zustandsgleichungen führen, die sich zur Beschreibung von polymerhaltigen Systemen eignen [Fol95].

Gittermodelle, wie sie von Sanchez und Lacombe [San76] oder Koningsveld und Kleintjens [Kon87] vorgeschlagen werden, schließen an die Ansätze von Flory und Huggins an, lassen aber unbesetzte Gitterplätze zu und tragen damit Exzessvolumina beim Mischen Rechnung, die das Phasenverhalten von Polymerlösungen in überkritischen Gasen entscheidend beeinflussen. Allerdings führen diese Modelle nur bei flüssigkeitsähnlichen hohen Dichten zu brauchbaren Ergebnissen.

Ein weiteres Modell stellt die Freie-Volumen-Theorie von Prigogine dar, die von Flory und Patterson in eine praktisch anwendbare Form gebracht wurde [Pri59], [Flo64], [Pat70]. Dieser Ansatz berücksichtigt die Freien-Volumen-Effekte, die in dem Größenunterschied zwischen Polymerketten und Lösungsmittelteilchen begründet sind und in starker Weise das Phasenverhalten von Polymerlösungen in überkritischen Fluiden beeinflussen.

Das Modell basiert auf den grundlegenden Ansätzen von van der Waals, wonach die Struktur eines Fluids primär durch repulsive Kräfte auf molekularer Basis bestimmt wird. Mit der Annahme, daß die Moleküle einem homogenen isotropen Feld ausgesetzt sind, welches durch das attraktive intermolekulare Potential bestimmt wird, wird dem Einfluß der attraktiven Wechselwirkungen Rechnung getragen [Pra99a]. Aufbauend auf der Theorie von Prigogine [Pri57] entwickelten Flory und Patterson daraus eine Zustandsgleichung, die geeignet ist, das Verhalten von Polymerlösungen im Bereich hoher Dichten zu beschreiben. Im Bereich geringer Dichten ist die Theorie von Prigogine nicht mehr gültig und damit auch die daraus entwickelte Freie-Volumen-Theorie [Sco70].

Es konnte gezeigt werden, daß das Freie-Volumen-Modell geeignet ist, die druckabhängigen Phasengleichgewichte von Polyethen-Ethen-Systemen und Ethen-Vinylacetat-Copolymer-Ethen-Vinylacetat-Systemen zu modellieren [Woh83, Woh84, Rät82]. Allerdings war dies nur im Bereich hoher Drücke bei daraus resultierenden hohen Dichten möglich [Jun85, Jun87].

Die dritte Möglichkeit zur Beschreibung von Polymerlösungen ist die Modellierung mit Hilfe von Zustandsgleichungen, die sich von der Störungstheorie ableiten [Fol95].

Diese Modelle bieten den Vorteil, daß sie im gesamten Dichtebereich anwendbar sind. Außerdem können sehr komplexe Moleküle mit Hilfe dieser Ansätze beschrieben werden.

Den Ansätzen vom Typ der Störungstheorie ist gemein, daß sie aus zwei Termen aufgebaut sind, die als Referenzterm und Störungsterm bezeichnet werden. Der Referenzterm beschreibt ein hypothetisches Referenzfluid, mit dem Störungsterm werden die Abweichungen des realen Systems vom Referenzsystem berücksichtigt.

Bei der Wahl des Referenzfluids muß darauf geachtet werden, daß es gut mathematisch beschreibbar ist und die Eigenschaften des realen Fluids möglichst gut wiedergibt.

Als Referenzfluid hat sich das System harter Kugeln nach Zwanzig [Zwa54] als geeignet erwiesen. Das intermolekulare Potential wird hier durch das Hard-Sphere-Potential beschrieben, das in Abbildung 4.2a graphisch dargestellt ist. Ist der Abstand der Kugelmittelpunkte r_{KK} geringer als der Hartkugeldurchmesser σ , so tritt eine unendlich große Abstoßung zwischen den Kugeln auf. Ist er dagegen größer, so treten weder attraktive noch repulsive Kräfte auf.

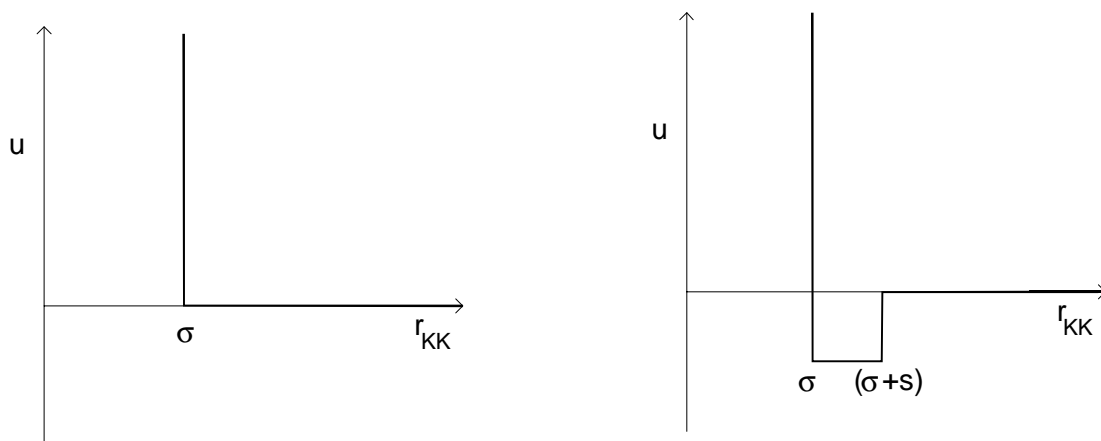


Abb. 4.2: a) Hartkugelpotential

b) Square-Well-Potential

Aus diesen Ansätzen wurde von Carnahan und Starling der folgende Ausdruck für den Kompressibilitätsfaktor eines Systems aus harten Kugeln erhalten [Car69].

$$Z_{cs} = \frac{1 + \eta + \eta^2 + \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (4.3.7)$$

Der Kugeldurchmesser σ geht über die reduzierte Dichte η in die Carnahan-Starling-Gleichung ein.

$$\eta = \frac{\pi}{6} \cdot \sigma^3 \cdot \frac{N}{V} \quad (4.3.8)$$

Mansoori gelang es, die Carnahan-Starling-Gleichung auf Mischungen von Hartkugelsystemen auszudehnen [Man71].

Um die Abweichung der Teilchensymmetrie von der Kugelgestalt bereits im Referenzfluid zu berücksichtigen, führte Boublik als Erweiterung einen entsprechenden Faktor ein, der diese Unterschiede berücksichtigt [Bou75].

Diese Erweiterung des Hartkugelmodells erwies sich zur Beschreibung von Polymeren als nicht ausreichend, da die Abweichungen der Polymerteilchengometrie von der Kugelsymmetrie zu groß sind und mittels eines Faktors nicht erfaßt werden können.

Um diese Ansätze dennoch auf Polymerlösungen anwenden zu können, werden in erweiterten Modellen die Polymerketten in einzelne sphärische Segmente unterteilt, die als System harter Kugeln behandelt werden.

Die Kombination des Hartkuglereferenzterms mit einem Störungsterm liefert Zustandsgleichungen, die nach Bestimmung systemspezifischer Parameter in der Lage sind, die Eigenschaften der realen Systeme zu beschreiben [Pra99b, Ree73].

Die wichtigsten Ansätze sind hier die Perturbed-Hard-Chain-Theorie (PHCT) [Ber75] sowie die Statistical-Associating-Fluid-Theorie (SAFT) [Cha89, Hua90]. Beiden Modellen ist gemein, daß sie im gesamten Dichtebereich benutzt werden können und in der Lage sind, die Komplexität der Polymermoleküle zu erfassen, was für die Anwendung bei Polymer-Ethen-Systemen unerläßlich ist.

4.3.1 Die Perturbed-Hard-Chain-Theorie

Die PHCT wurde von Prausnitz durch eine Verallgemeinerung der Theorie von Prigogine erhalten [Ver72, Ber75, Don78].

Grundlage dieses Ansatzes bildet die verallgemeinerte Van-der-Waals-Theorie, wonach die Zustandssumme eines reinen Stoffes aus n Molekülen durch folgenden Ausdruck wiedergegeben wird [Pri99c, Ver72].

$$Q = \frac{1}{n!} \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^n \left(\frac{V_f}{V} \right)^n \left(\exp \left(-\frac{E_0}{2kT} \right) \right)^n (q_{r,v})^n \quad (4.3.9)$$

Λ ist die De-Broglie-Wellenlänge, die nur von der Temperatur und der Molmasse abhängt, V ist das gesamte Volumen, V_f steht für das gesamte freie Volumen, E_0 beschreibt das Potentialfeld, das auf ein Molekül aufgrund der Anziehungskräfte aller anderen Moleküle wirkt. Die Größe $q_{r,v}$ steht für den Anteil der Zustandssumme, der auf Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade zurückgeht.

Da die Rotationsbewegungen und Schwingungen kettenförmiger Moleküle durch die Gegenwart benachbarter Moleküle behindert werden können, hängt $q_{r,v}$ nicht ausschließlich von der Temperatur ab, sondern auch von der Dichte. Prigogine unterteilt daher $q_{r,v}$ in Anteile für externe und interne Freiheitsgrade.

$$q_{r,v} = q_{r,v}^{(ext)} \cdot q_{r,v}^{(int)} \quad (4.3.10)$$

Der interne Anteil ist nur temperaturabhängig, der externe Anteil hängt ebenfalls von der Temperatur ab, ist aber in erster Linie dichteabhängig. Prigogine ging von der Annahme aus, daß die Gesamtzahl der externen Freiheitsgrade gleich der Summe aus den drei translatorischen Freiheitsgraden und äquivalenten translatorischen Freiheitsgraden ist, deren Anzahl mit der Molekülgröße zunimmt. Die Gesamtzahl der externen Freiheitsgrade beträgt $3c$, wobei c für kleine kugelförmige Moleküle gleich 1 ist und für komplexere Moleküle größer 1 ist [Doh94d].

Mit der Annahme, daß $q_{r,v}^{(ext)}$ proportional zu $(V_f/V)^{c-1}$ ist, ergibt sich für die Zustandssumme:

$$Q = \frac{1}{n!} \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^n \left(\frac{V_f}{V} \exp \left(-\frac{E_0}{2kT} \right) \right)^n \left(\frac{V_f}{V} \right)^{c-1} f(T) \quad (4.3.11)$$

Der letzte Term hängt nur von der Temperatur ab und hat wegen der Differentiation gemäß (4.3.12) keinen Einfluß mehr auf die Zustandsgleichung [Ber75, Don78, Doh94d].

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,n} \quad (4.3.12)$$

Donohue und Prausnitz [Don78] beschreiben V_f/V mit Hilfe der Carnahan-Starling-Gleichung und verwenden für die Attraktionskräfte ein Square-Well-Potential (Abb. 4.2b). Die resultierende Zustandsgleichung ist im Anhang wiedergegeben.

Das PHCT-Modell enthält drei stoffspezifische Parameter, eine charakteristische Temperatur, die von der Potentialtiefe des Square-Well-Potentials abhängt, ein charakteristisches Volumen, das mit der Segmentgröße korreliert und die Zahl der externen Freiheitsgrade c .

Die PHCT eignet sich zur Modellierung komplexer fluider Mischungen auch im Bereich hoher Drücke. Bei einfachen Systemen bieten sich jedoch gegenüber einfacheren Modellen keine Vorteile, wobei der Einsatz des PHCT-Modells immer mit einem erhöhten Rechenaufwand verbunden ist.

Die PHCT wurde von verschiedenen Autoren modifiziert. So geht die Perturbed-Soft-Chain-Theorie (PSCT) aus der PHCT hervor, indem im Störungsterm das Lennard-Jones-Potential zu Grunde gelegt wird [Mor87, Vim85].

4.3.2 Die SAFT-Zustandsgleichung

Die SAFT-Zustandsgleichung ermöglicht es, ausgehend von der Beschreibung molekularer Wechselwirkungen eines Systems die makroskopischen Zustandsgrößen zu berechnen.

Es ist damit möglich, die chemischen Potentiale oder Fugazitäten der einzelnen Komponenten eines Systems und somit auch die Phasengleichgewichte der entsprechenden Systeme zu modellieren [Hua90].

In diesem Modell werden neben der Größe und Gestalt der Moleküle auch Assoziatbildungen durch gerichtete Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen berücksichtigt. Außerdem gehen in das Modell ungerichtete Wechselwirkungen wie Dispersions- und Induktionswechselwirkungen ein.

Dem SAFT-Modell liegt ein Fluid zu Grunde, das aus gleich großen sphärischen Segmenten aufgebaut ist. Zwischen den Segmenten werden neben repulsiven und attraktiven Wechselwirkungen auch kovalente Bindungen sowie gerichtete polare Wechselwir-

kungen zugelassen. Die kovalenten Wechselwirkungen ermöglichen es, eine Kettenbildung der Segmente untereinander zu berücksichtigen. Die polaren Wechselwirkungen berücksichtigen das Auftreten kurzlebiger Cluster von Segmenten [Fol95].

Das SAFT-Modell zeichnet sich dadurch aus, daß im Gegensatz zu anderen Zustandsgleichungen auf Basis der Störungstheorie die Abweichungen der Gestalt der Teilchen von der Kugelsymmetrie sowie die Berücksichtigung von Assoziatbildungen bereits in den Referenzterm eingehen. Nur induktive und Dispersionswechselwirkungen müssen im Störungsterm berücksichtigt werden. Damit wird der Forderung nach einer möglichst exakten Beschreibung des Systems durch das Referenzfluid Rechnung getragen.

Zur Charakterisierung eines Reinstoffsystems, in dem keine Assoziatbildung auftritt, sind drei Reinstoffparameter nötig. Diese sollen im folgenden neben weiteren zum Verständnis des Modells nötigen Parametern vorgestellt werden.

Für die reduzierte Dichte (η) gilt folgende Beziehung

$$\eta = \frac{\pi N_A}{6} \rho m d^3 \quad (4.3.13)$$

Hier steht ρ für die molare Dichte, m für die Segmentzahl pro Molekül und d für den effektiven temperaturabhängigen Segmentdurchmesser. Die Segmentzahl (m) stellt den ersten Reinstoffparameter dar.

Ebenso gilt

$$\eta = \tau \rho m v^0 \quad (4.3.14)$$

mit $\tau = 0,74048$. v^0 steht für das molare Segmentvolumen in der dichtesten Anordnung. Durch Kombination von (4.3.13) und (4.3.14) wird der folgende Ausdruck erhalten.

$$v^0 = \frac{\pi N_A}{6\tau} d^3 \quad (4.3.15)$$

Als zweiter Reinstoffparameter wird das temperaturunabhängige molare Segmentvolumen eingeführt (v^{00}).

$$v^{00} = \frac{\pi N_A}{6\tau} \sigma^3 \quad (4.3.16)$$

Hier ist σ der temperaturunabhängige Segmentdurchmesser.

Die Temperaturabhängigkeit von d basiert auf der Näherung von Barker und Henderson [Bar67]. Chen und Kreglewski [Che77] erhielten die folgenden Ausdrücke für d und v^0 durch Lösen des Barker-Henderson-Integrals (4.3.19).

$$d = \sigma \left[1 - C \exp\left(\frac{-3u_0}{kT}\right) \right] \quad (4.3.17)$$

$$v^0 = v^{00} \left[1 - C \exp\left(\frac{-3u_0}{kT}\right) \right]^3 \quad (4.3.18)$$

$$d = \int_0^{\sigma} [1 - \exp(-u(r)/kT)] dr \quad (4.3.19)$$

Die Integrationskonstante C wird gleich 0,12 gesetzt. u^0/k ist ein temperaturunabhängiger Energieparameter, der die Potentialtiefe des Square-Well-Potentials (Abb. 4.2b), das die nicht gerichteten Segment-Segment-Wechselwirkungen beschreibt, wiedergibt. u^0/k ist der dritte Reinstoffparameter des SAFT-Modells.

Die Temperaturabhängigkeit von u wird durch folgenden Ausdruck wiedergegeben.

$$u = u^0 \left(1 + \frac{e}{kT} \right) \quad (4.3.20)$$

Für den Energieparameter gilt $e/k=10$.

Die SAFT-Zustandsgleichung kann in Form eines Ausdrucks für die residuale Helmholtz-Energie eines Systems dargestellt werden [Sta90].

Die residuale Helmholtz-Energie ergibt sich aus der Differenz zwischen der Helmholtz-Energie eines Systems und der Helmholtz-Energie bei idealem Verhalten des Systems bei gleicher Temperatur und Dichte.

$$a^{\text{res}} = a - a^{\text{id}} \quad (4.3.21)$$

$$a^{\text{res}} = a^{\text{seg}} + a^{\text{kette}} + a^{\text{ass}} \quad (4.3.22)$$

Die residuale Helmholtz-Energie (a^{res}) setzt sich aus drei Termen zusammen.

Der erste Term (a^{seg}) beschreibt die attraktiven und repulsiven Segment-Segment-Wechselwirkungen wie die Hard-Sphere- und Dispersionskräfte. In einem zweiten Term, dem Kettenterm a^{kette} , werden kovalente Wechselwirkungen zwischen den Segmenten berücksichtigt, die eine Kettenbildung zulassen. In den dritten Term gehen gerichtete polare Wechselwirkungen wie zum Beispiel Wasserstoffbrückenbindungen ein. Er wird daher als Assoziationsterm bezeichnet.

Da in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systemen keine gerichtete stark polare Wechselwirkungen auftreten, kann der Assoziationsterm vernachlässigt werden.

Für Reinstoffe kann der Beitrag der Helmholtz-Energie pro mol Moleküle, der auf Segment-Segment-Wechselwirkungen beruht, nach folgender Gleichung berechnet werden.

$$a^{\text{seg}} = m a_0^{\text{seg}} \quad (4.3.23)$$

m = Anzahl der Segmente pro Molekül

a_0^{seg} = Helmholtz-Energie pro mol Segmente

Die Helmholtz-Energie pro mol Segmente lässt sich in einen Hard-Sphere-Beitrag (a_0^{hs}) und einen Dispersionsbeitrag (a_0^{disp}) aufteilen.

$$a_0^{\text{seg}} = a_0^{\text{hs}} + a_0^{\text{disp}} \quad (4.3.24)$$

Der Hard-Sphere-Anteil wird mit Hilfe des Modells von Carnahan und Starling [Car69] durch den folgenden Ausdruck wiedergegeben.

$$\frac{a_0^{\text{hs}}}{RT} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta^2)} \quad (4.3.25)$$

Hier steht η für die reduzierte Dichte.

Der Dispersionsterm, der auch bei der Perturbed-Hard-Chain-Theorie Anwendung findet, wurde von Alder [Ald72] übernommen .

$$\frac{a_0^{disp}}{RT} = \sum_i \sum_j D_{ij} \left(\frac{u}{kT} \right)^i \left(\frac{n}{\tau} \right)^j \quad (4.3.26)$$

D_{ij} sind universelle Konstanten, die an pVT-Daten, innere Energien und den zweiten Virialkoeffizienten von Argon angepaßt wurden [Che77].

Den Ausdruck für den Kettenterm gibt die folgende Gleichung wieder [Cha90].

$$\frac{a^{kette}}{RT} = (1-m) \ln \frac{1 - \frac{1}{2}\eta}{(1-\eta^3)} \quad (4.3.27)$$

Die SAFT-Zustandsgleichung läßt sich auch als Summe von Kompressibilitätsfaktoren ausdrücken [Hua90]. Der Kompressibilitätsfaktor (Z) setzt sich analog zur Helmholtz-Energie aus einzelnen Termen zusammen, welche die verschiedenen Wechselwirkungen zwischen den Segmenten berücksichtigen.

Allgemein setzt sich der Kompressibilitätsfaktor aus einem idealen Anteil und einem residualen Anteil zusammen [Atk90b]. Der ideale Anteil gibt das Verhalten eines idealen Gases wieder, es gilt $Z^{id} = 1$. Der Residualanteil ist ein Maß für die Abweichung des Verhaltens des realen Systems vom idealen Gas.

$$Z = Z^{id} + Z^{res} = 1 + Z^{res} \quad (4.3.28)$$

Mit Hilfe der SAFT-Zustandsgleichung kann nun Z^{res} als Summe von Einzeltermen berechnet werden. Zunächst wird Z^{res} in einen Referenzterm Z^{ref} und einen Störungsterm Z^{pert} aufgeteilt.

$$Z^{res} = Z^{ref} + Z^{pert} \quad (4.3.29)$$

Im Referenzterm werden die Hard-Sphere-Wechselwirkungen, die kovalenten Wechselwirkungen und die assoziativen Wechselwirkungen berücksichtigt. In den Störungsterm gehen nur die Dispersionswechselwirkungen ein.

$$Z^{ref} = Z^{hs} + Z^{kette} + Z^{ass} \quad (4.3.30)$$

$$Z^{\text{pert}} = Z^{\text{disp}} \quad (4.3.31)$$

Auch hier wird der Assoziationsterm vernachlässigt, da in den betrachteten Systemen keine Assoziatbildung auftritt.

Für die einzelnen Terme gelten die folgenden Ausdrücke [Fol95].

$$Z^{\text{hs}} = m \left[\frac{4\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^3} \right] \quad (4.3.32)$$

$$Z^{\text{kette}} = (1-m) \frac{\frac{5}{2}\eta - \eta^2}{(1-\eta)\left(1 - \frac{1}{2}\eta\right)} \quad (4.3.33)$$

$$Z^{\text{disp}} = m \sum_i \sum_j \left[j D_{ij} \left(\frac{u}{kT} \right)^i \left(\frac{\eta}{\tau} \right)^j \right] \quad (4.3.34)$$

Im folgenden soll die Erweiterung der SAFT-Zustandsgleichung auf Mischungen vorgestellt werden [Hua91].

Der Referenzterm kann unter Berücksichtigung der Statistischen Thermodynamik auf Mischungen ausgedehnt werden. Die Ausdrücke für die Helmholtz-Energie sind im Anhang wiedergegeben.

Zur Berechnung des Dispersionsterms müssen für zwei Reinstoffparameter Mischungsregeln gefunden werden [Hua91].

Die mittlere Segmentzahl ergibt sich aus:

$$m = \sum_i \sum_j x_i x_j m_{ij} \quad (4.3.35)$$

mit

$$m_{ij} = \frac{1}{2}(m_i + m_j) \quad (4.3.36)$$

Zur Berechnung des mittleren Energieparameters (u/kT) existieren zwei mögliche Ansätze.

Wird die van der Waalssche Ein-Fluid-Theorie zu Grunde gelegt, wonach die Eigenschaften der Mischung durch die Eigenschaften eines hypothetischen reinen Fluids wiedergegeben werden, ergibt sich der folgende Ausdruck zur Mittelung des Energieparameters.

$$\frac{u}{kT} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{u_{ij}}{kT} \right) (v^0)_{ij}}{\sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j (v^0)_{ij}} \quad (4.3.37)$$

Die als Kreuzparameter bezeichneten Größen (u_{ij}) und $(v^0)_{ij}$ werden nach folgenden Formeln berechnet.

$$v_{ij}^0 = \left(\frac{1}{2} \left[(v^0)_i^{\frac{1}{3}} + (v^0)_j^{\frac{1}{3}} \right] \right)^3 \quad (4.3.38)$$

$$u_{ij} = (1 - k_{ij})(u_i \cdot u_j)^{\frac{1}{2}} \quad (4.2.39)$$

Die Größe k_{ij} wird als binärer Wechselwirkungsparameter bezeichnet und wird durch Anpassung an experimentelle Daten bestimmt. Es handelt sich dabei um einen empirischen Parameter, der die Abweichung der realen Systeme vom Modell berücksichtigt. Es muß für jedes Komponentenpaar ein k_{ij} angepaßt werden, wobei einer exakten Bestimmung der k_{ij} bei der Modellierung von Phasengleichgewichten eine entscheidende Bedeutung zukommt [Kin99].

Weichen die binären Wechselwirkungsparameter stark von null ab, so sind die Abweichungen des realen Systems vom Modell sehr groß und die Wahl des SAFT-Modells zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften des Systems muß überdacht werden.

Eine zweite Möglichkeit zur Mittelung des Energieparameters stellt eine Methode dar, die anstatt der Molenbrüche die Volumenbrüche (Φ_i) der Komponenten berücksichtigt.

$$\frac{u}{kT} = \sum_i \sum_j \Phi_i \Phi_j \left(\frac{u_{ij}}{kT} \right) \quad (4.3.40)$$

mit

$$\Phi_i = \frac{x_i m_i v_i^0}{\sum_j x_j m_j v_j^0} \quad (4.3.41)$$

Der Kreuzparameter u_{ij} wird nach Gleichung (4.3.39) bestimmt.

Es konnte gezeigt werden, daß die Volumenbruchmethode im Bereich des kritischen Punktes des Lösungsmittels Vorteile gegenüber den van der Waalsschen Mischungsregeln aufweist [Hua91]. Den weitaus größeren Einfluß hat jedoch die Wahl der binären Wechselwirkungsparameter, die an experimentelle Daten anzupassen sind [Kin99].

4.4 Vergleich der vorgestellten Modelle

Die vorgestellten G^E -Modelle zur Berechnung von Phasengleichgewichten sind für die untersuchten Ethen-Polymer-Mischungen nicht geeignet, da sie nur bei flüssigkeitsähnlichen Dichten mit Erfolg zur Anwendung kommen. Jedoch erstrecken sich die Entmischungserscheinungen dieser Systeme über einen weiten Dichtebereich.

Es kommt daher die Fugazitätskoeffizientenmethode zur Anwendung. Hierbei wird mit Hilfe einer Zustandsgleichung die Druck- und Temperaturabhängigkeit des molaren Volumens des Systems berechnet, woraus die Fugazitätskoeffizienten der einzelnen Komponenten folgen.

Die leicht anwendbaren kubischen Zustandsgleichungen sind nicht in der Lage, die pVT-Daten von polymerhaltigen Systemen mit guter Genauigkeit wiederzugeben, da die Komplexität der Molekülstruktur der Polymere nicht erfaßt werden kann.

Geeignete Modelle sind vom Typ der Störungstheorie wie die PHCT- und die SAFT-Zustandsgleichung. Das SAFT-Modell eignet sich besonders zur Modellierung von Copolymer-Ethen-Phasengleichgewichten, wie Kinzl in seiner Arbeit zeigen konnte [Kin99].

Daher findet die SAFT-Zustandsgleichung auch im Rahmen dieser Arbeit bei der Modellierung der Koexistenzkurven Anwendung.

5. Die Meßapparatur

Zur Messung der Koexistenzkurven stand ein thermostatisierbarer Autoklav mit Saphirfenstern und einem Druckkompensationssystem sowie ein Verdichter zur Kompression der Ethens zur Verfügung. Damit war es möglich, Trübungspunkte und Koexistenzkurven mit der selben Apparatur zu bestimmen. In Abbildung 5.2 ist die gesamte Anlage schematisch dargestellt, die einzelnen Baugruppen werden im Text ausführlich erläutert. Aus Gründen der Sicherheit sind alle Apparate mit Ausnahme der Kompressoren in einem Hochdrucklaboratorium der Technischen Universität Darmstadt untergebracht.

5.1 Der Autoklav

Das Kernstück der Hochdruckanlage stellt der Autoklav dar, der aus einem 1014 mm langen einwandigen Hochdruckrohr mit einem Innendurchmesser von 34 mm und einer Wandstärke von 43.6 mm besteht [Spa82]. Als Werkstoff diente ein 30CrMoV9 Stahl. Beide Öffnungen werden mit selbstdichtenden Pilzdornverschraubungen verschlossen (Abb. 5.1). Diese Konstruktion läßt einen maximalen Betriebsdruck von 2500 bar bei einer Temperatur von 250 °C zu.

Zur Thermostatisierung sind auf den Mantel des Hochdruckrohres drei Heizdrähte gewickelt. Gesteuert werden diese Heizdrähte über Regler der Firma Eurotherm, die mit drei Thermoelementen, welche ebenfalls im Mantel des Autoklaven befestigt sind, verbunden sind.

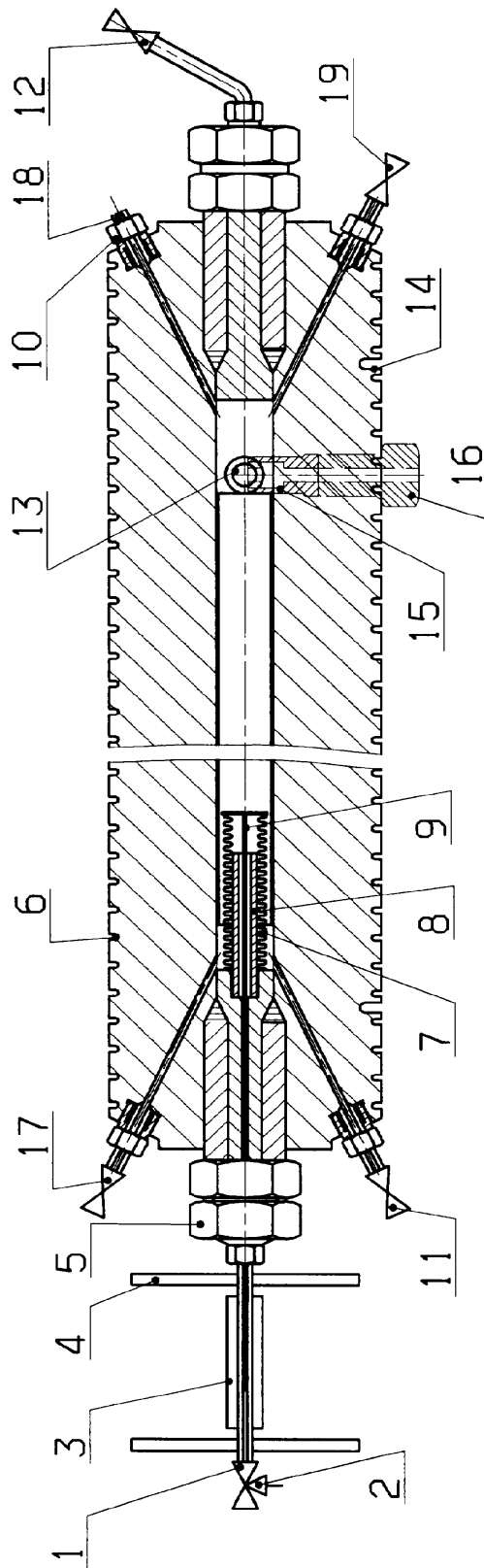
Der Innenraum des Autoklaven kann durch zwei Saphirfenster (15), die in zwei gegenüberliegenden Bohrungen im Mantel des Autoklaven angeordnet sind, beobachtet werden. Zur Beleuchtung des Autoklaveninnenraums ist vor einem der Fenster eine Halogenlampe angebracht.

An den Stirnseiten des Autoklaven befinden sich drei Bohrungen mit Hochdruckverschraubungen, an die Ventile (11,17,19) angeschlossen werden, die zum Befüllen des Autoklaven und zur Probenahme dienen.

Um die Homogenisierung der Mischung zu beschleunigen, ist der Autoklav mit einer elektrisch betriebenen Schwenkvorrichtung versehen.

Die Anlage ist aus sicherheitstechnischen Gründen mit einer Berstscheibe ausgestattet, die bei Drücken über 2500 bar anspricht.

Der große AUTOKLAV



- | | | | |
|-----|-----------------------|-----|---------------------|
| 1. | Nadelventil V4 | 13. | Fenster |
| 2. | Druckaufnehmer P14 | 14. | Temperaturmeßstelle |
| 3. | Meßspule | 15. | Saphirfenster |
| 4. | Aluminiumabschirmung | 16. | Fensterdruckschr. |
| 5. | Pilzdornverschraubung | 17. | Feindosierventil V7 |
| 6. | Nut für Heizleiter | 18. | Blindstopfen |
| | | 19. | Ventil V8 |
| 7. | Metallbalg | | |
| 8. | Balgführung | | |
| 9. | Edelstahldraht | | |
| 10. | Hochdruckverschraub. | | |
| 11. | Feindosierventil V5 | | |
| 12. | Feindosierventil V6 | | |

Abb.5.1: Der Autoklav

5.2 Das Hydrauliksystem

Das Hydrauliksystem dient dazu, den Druck im Autoklaven ändern zu können ohne die Zusammensetzung der Mischung zu verändern, außerdem ermöglicht es eine Probenahme bei konstantem Druck im Autoklaven.

An der Stirnseite eines Pilzdorns ist ein Metallbalg (7) angelötet, in den durch eine Bohrung im Pilzdorn Isododekan gepumpt werden kann (Abb. 5.1). Zur Förderung des Isododecans wird eine Hochdruckpumpe (5, Abb. 5.2) der Firma Orlita verwendet, die es erlaubt, Drücke bis zu 2500 bar aufzubauen. Die Pumpe ist über Hochdruckrohre mit dem Metallbalg und einem Hochdruckmanometer der Firma Heisse verbunden. Mit Hilfe der Ventile (9,10) kann der Isododecanfluß in den Balg geregelt werden. Die Pumpe benötigt einen Vordruck von 5 bar, der mit Stickstoff erzeugt wird, welcher einer Stahlflasche (7) entnommen wird und über einen Druckminderer auf das Isododecan im Vorratsgefäß (6) drückt.

An die Stirnseite im Inneren des Metallbalgs ist ein Metallstab (9, Abb. 5.1) gelötet, der durch eine Bohrung im Pilzdorn in ein Hochdruckrohr ragt. Dieses Hochdruckrohr befindet sich in einer Kupferspule (3), deren Induktivität von der Stellung des Metallstabes und damit von der Balgstellung im Autoklaven abhängt. Aus der Differenzmessung mit einer Reverenzspule, die eine konstante Induktivität aufweist, kann die Position des Metallbalgs im Autoklaven ermittelt werden. Damit können Überdehnungen und zu starke Stauchungen, die zu Schäden am Balg führen, vermieden werden.

Zur Druckkompensation während der Probenahme wird ein Zweipunktregler benutzt, an dem mit Hilfe eines Potentiometers der Solldruck vorgegeben werden kann. Zwischen Pumpe und Metallbalg befindet sich ein pneumatisch gesteuertes Hochdruckventil (9), das bei Druckabfall im Autoklaven öffnet und bei erreichtem Solldruck wieder schließt. Gesteuert wird das pneumatische Ventil durch den Zweipunktregler, der ein Magnetventil schaltet. Ein elektronischer Druckaufnehmer, der zwischen Metallbalg und pneumatischen Ventil an die Hochdruckleitung angeschlossen ist, gibt den Druck, der im Autoklaven herrscht, an den Zweipunktregler. Mit dieser Vorrichtung ist es möglich, den Druck im Autoklaven auch während der Probenahme konstant zu halten, um das eingestellte Phasengleichgewicht nicht zu stören.

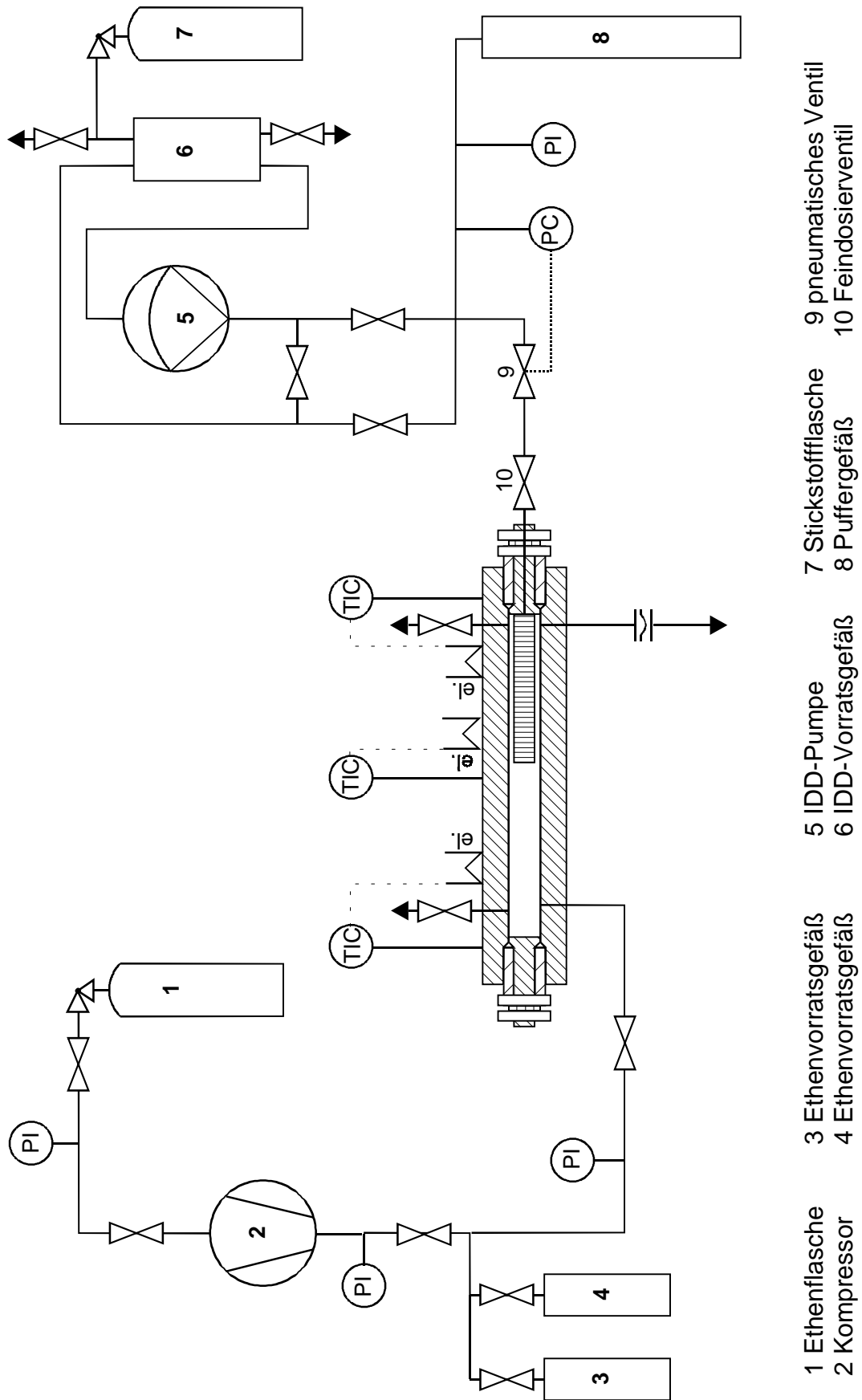


Abb. 5.2: Die Hochdruckapparatur

5.3 Der Kompressionsteil

Der Kompressionsteil zur Verdichtung der Ethens ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Das Ethen wird handelsüblichen Stahlflaschen (1) entnommen und über eine Molekularsiebschüttung (KC-Trockenperlen AF125) der Firma Engelhard zur Entfernung von Wasserspuren und eine Kupferoxidkatalysatorschüttung der Firma BASF geleitet, um den Sauerstoffgehalt zu senken. Mit einem zweistufigen Membrankompressor (2) wird das Ethen auf bis zu 2500 bar verdichtet und über Hochdruckrohre in zwei Vorratsgefäße (3, 4) geleitet. Das Eindosieren des Ethens in den Autoklaven erfolgt aus den Vorratsgefäßen, die mit einem Hochdruckmanometer der Firma Heisse verbunden sind, das den Ethendruck wiedergibt.

6. Durchführung der Messungen

Der Versuchsablauf gliedert sich in fünf Teile. Zunächst muß die Mischung im Autoklaven angesetzt werden. Im zweiten Schritt werden die gewünschten Druck- und Temperaturbedingungen eingestellt und die Mischung homogenisiert. Daran schließt sich die Messung des Trübungsdruckes und die Probenahme an. Anschließend muß die entnommene Probe noch analysiert werden.

6.1 Ansetzen der Mischung

Beim Ansetzen der Mischung muß zuerst aus vorangegangenen Messungen die Gesamtmenge des Ansatzes abgeschätzt werden. Der Ansatz ist so zu wählen, daß bei der angestrebten Temperatur ein Druck erreicht wird, der 200-300 bar über dem erwarteten Trübungsdruck liegt.

Nun wird die entsprechende Menge Polymer mit etwa 50 Stahlkugeln, die zur besseren Durchmischung dienen, in den Autoklaven gegeben. Dazu wird etwa ein Gramm 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol (BHT) als Inhibitor gegeben, der eine radikalische Polymerisation während der Messungen verhindern soll. Nachdem der Autoklav mit dem Pilzdorn fest verschlossen wurde, muß er mehrmals gründlich evakuiert und mit Ethen gespült werden, um Sauerstoff, der eine Polymerisation des Ethens initiieren kann, zu entfernen.

6.1.1 Das Eindosieren der flüssigen Komponenten

Die flüssigen Komponenten Vinylacetat und 1-Hexen werden mit Hilfe einer Glasbürette, die über eines der Hochdruckventile mit dem Autoklaven verbunden ist, in den evakuierten Autoklaven eindosiert. Das entsprechende Volumen kann aus der Flüssigkeitsdichte, die vom Hersteller angegeben wird, und der einzudosierenden Masse berechnet werden.

6.1.2 Das Eindosieren der gasförmigen Komponenten

Die Inertgase Helium, Stickstoff, Methan und Kohlendioxid werden mit Hilfe einer zu diesem Zweck gebauten Gasbefüllungsapparatur (GBA) (Abb. 6.1) in den Autoklaven eindosiert.

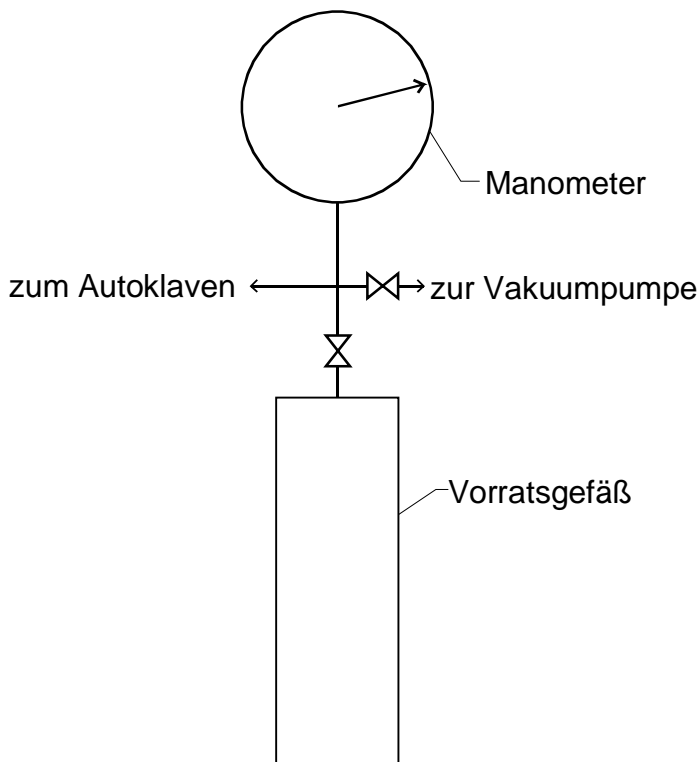


Abb. 6.1: Die Gasbefüllungsapparatur (GBA)

Dazu wird das Vorratsgefäß mit maximal 120 bar Inertgas befüllt und an die GBA über Hochdruckverschraubungen angeschlossen. Die GBA wird über ein Feindosierventil mit dem Autoklaven verbunden. Nach mehrmaligem Evakuieren und spülen der GBA mit Ethen wird das Ventil zum Vorratsgefäß geöffnet. Der sich einstellende Inertgasdruck kann am Manometer abgelesen werden. Mit Hilfe der Peng-Robinson-Gleichung [Pen76] wird die Dichte (ρ) des Gases bei dem gegebenen Druck berechnet. Daraus läßt

sich bei bekanntem Volumen ($V = 1043 \text{ ml}$) der GBA und des Vorratsgefäßes die enthaltene Gasmasse berechnen ($m = \rho V$). Durch Subtrahieren der einzudosierenden Gasmenge wird die Gasmasse erhalten, die sich nach dem Befüllen des Autoklaven noch in der GBA befinden muß. Mit der Peng Robinson Gleichung, die in Kapitel 4.3 ausführlicher behandelt wird, kann nun aus der zugehörigen Dichte der Druck berechnet werden, der sich nach dem Befüllen in der GBA einstellen muß.

Es wird nun so viel Inertgas in den Autoklaven eindosiert, bis der berechnete Druck in der GBA erreicht ist. Dabei ist zu beachten, daß der Druck im Autoklaven immer unterhalb des Druckes in der GBA liegt. Ist das Eindosieren nicht mit einer Vorratsgefäßfüllung möglich, weil der Druck im Autoklaven zu groß wird, so muß das Gefäß erneut mit Inertgas gefüllt und der beschriebene Vorgang so oft wiederholt werden, bis die entsprechende Gasmenge in den Autoklaven eindosiert ist

Das n-Butan wird in flüssiger Form in den Autoklaven dosiert, was auf Grund des geringen Dampfdruckes von n-Butan möglich ist. Um dies zu erreichen wird, eine 500 g Butangasflasche in einem Wasserbad auf etwa $50 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und anschließend mit dem Ventil nach unten senkrecht auf einer Waage angebracht. Über eine Schlauchverbindung, die zuvor mit Ethen gespült wurde, kann nun die gewünschte Butanmenge in den Autoklaven dosiert werden. Die eingefüllte Menge läßt sich an der Präzisionswaage ablesen.

Das Ethen wird in ähnlicher Weise in den Autoklaven eindosiert wie die Inertgase. Mit Hilfe von Druck-Dichte-Korrelationen kann die Dichte des Ethens bei dem Druck bestimmt werden, der in den Vorratsgefäßen und dem Leitungssystem herrscht [Ang74]. Mit dem bekannten Volumen der Gefäße und der Zuleitungen ($V = 920 \text{ ml}$) kann auch hier die Ethenmenge berechnet werden, die sich in den Vorratsgefäßen befindet. Nun wird, wie bereits bei den Inertgasen gezeigt, der angestrebte Druck in den Gefäßen nach dem Befüllen berechnet und dann mit Hilfe eines Feindosierventiles solange Ethen in den Autoklaven geleitet, bis der berechnete Druck in den Vorratsgefäßen erreicht ist. Gleichen sich die Druckniveaus in den Vorratsgefäßen und im Autoklaven an, so sind die Vorratsgefäße erneut mit Ethen zu befüllen und der gesamte Vorgang wird so oft wiederholt, bis sich die gewünschte Menge Ethen im Autoklaven befindet. Es genügt meist, die Vorratsgefäße dreimal zu befüllen.

6.2 Homogenisierung und Thermostatisierung der Mischung

Sind alle Komponenten in den Autoklaven eindosiert, so wird die Meßtemperatur am Thermostaten eingestellt und mit dem Aufheizen begonnen. Zur besseren Durchmischung wird die Schwenkung angestellt. Die Dauer zur Homogenisierung ist abhängig von der Polymerkonzentration und liegt bei ein bis drei Tagen.

Ist die Mischung homogen, so sind durch die beleuchteten Saphirfenster keine Schlieren mehr zu erkennen. Zeigen sich doch noch Schlieren in der Mischung, so muß weiter homogenisiert werden.

6.3 Bestimmung des Trübungsdruckes

Ist die Mischung homogen, so kann der Trübungsdruck des Systems bestimmt werden. Dazu wird der Druck im Autoklaven durch Ablassen von Isododekan aus dem Balg schrittweise abgesenkt und dabei durch die Saphirfenster die Mischung beobachtet. Am Trübungspunkt tritt eine Verdunklung auf, was auf die Bildung einer fein verteilten zweiten Phase in der Mischung zurückzuführen ist.

Um die Phasenzusammensetzung im heterogenen Bereich zu bestimmen, wird der Druck mit Hilfe des Metallbalgs auf etwa 20 bar unter den Trübungsdruck abgesenkt und der Autoklav über Nacht in eine senkrechte Position gebracht, so daß sich die beiden koexistierenden Phasen trennen.

6.4 Probenahme

Haben sich die beiden Phasen getrennt, was nach 18 h auch bei Mischungen mit hohem Polymeranteil der Fall ist, so können aus beiden Phasen Proben genommen werden.

Um bei konstantem Druck zu arbeiten, wird die Druckkompensationsvorrichtung eingesetzt. Zur Probenahme wird ein Probengefäß, wie es in Abbildung 6.2 dargestellt ist, mit der Hochdruckverschraubung am beheizten Ventil (18, Abb.5.1) befestigt. Anschließend wird das Probengefäß über den zweiten Anschluß mit der Vakuumpumpe verbunden und evakuiert. Ist ein entsprechendes Vakuum erreicht, so wird das Probengefäß in flüssigem Stickstoff gekühlt.

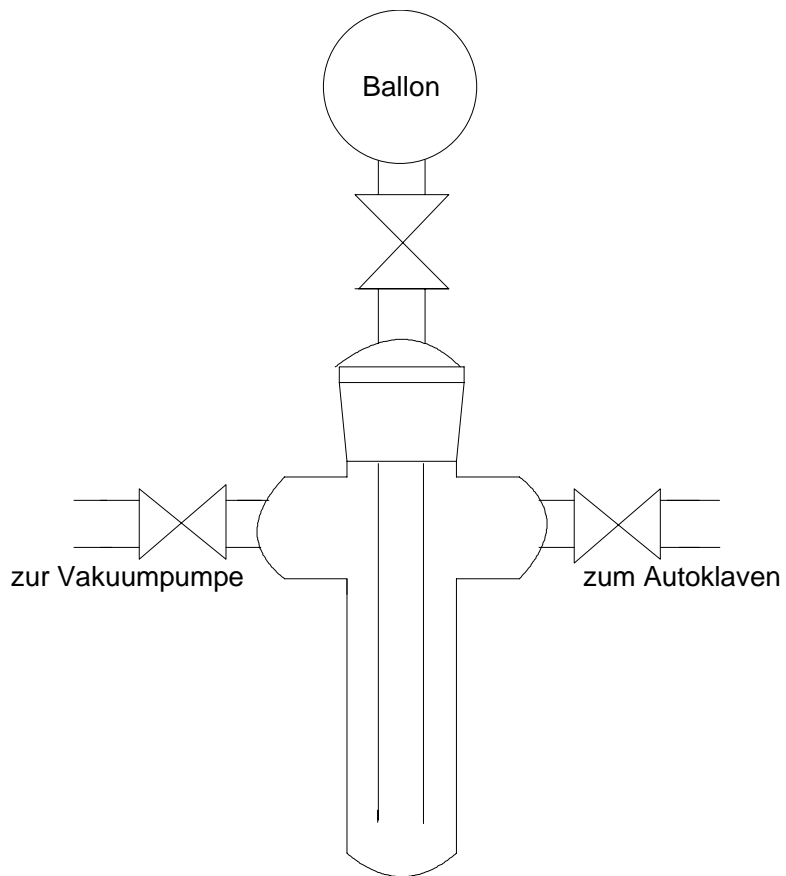


Abb. 6.2: Das Probengefäß

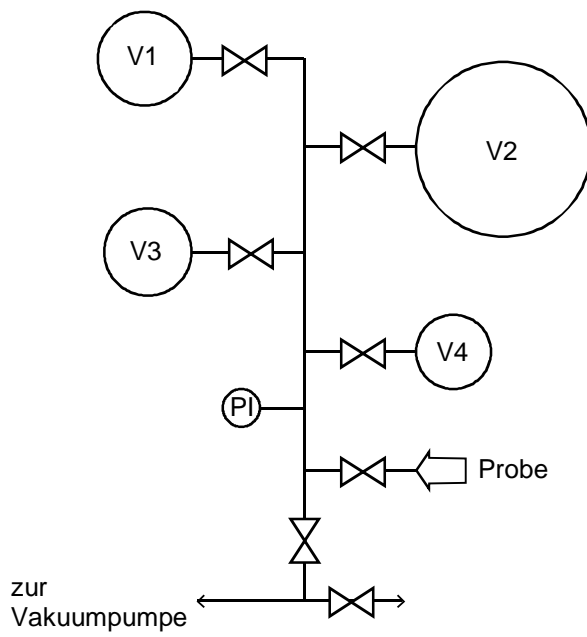


Abb.6.3: Die Vakuumapparatur

Zur Probenahme muß nun die Verbindung zur Vakuumpumpe geschlossen werden, danach werden durch vorsichtiges Öffnen des Ventils (18) etwa 2 g Mischung aus dem Autoklaven entnommen, die im gekühlten Probengefäß sofort kondensieren. Nachdem das Probengefäß mit einer Schlauchklemme verschlossen wurde, wird die Verbindung zum Autoklaven gelöst und das Gefäß unter Stickstoffkühlung an die Vakuumanlage (Abb.6.3) angeschlossen.

6.5 Probenanalyse

Enthält die Probe kein Comonomer, so wird die Analyse wie folgt durchgeführt.

Es werden ein bis zwei der zuvor evakuierten Glasgefäße (V1-4) der Vakuumanlage (Abb. 6.3) geöffnet und anschließend die Stickstoffkühlung der Probe entfernt. Die kondensierte Gasphase der Probe verdampft nun und expandiert in die Glasgefäße. Ist das gesamte Gas verdampft, was an einem konstanten Druck in der Vakuumanlage zu erkennen ist, wird der genaue Druck an einem elektronischen Druckaufnehmer, der mit den Glasgefäßen verbunden ist, abgelesen. Mit dessen Hilfe kann nun über das ideale Gasgesetz (Gleichung 6.1) die Stoffmenge der Gasphase berechnet werden. Der maximale Druck in der Vakuumanlage sollte nicht mehr als 0,5 bar betragen, um Fehler, die auf Abweichungen vom idealen Gasverhalten zurückzuführen sind, zu vermeiden. Steigt der Druck weiter an, so werden weitere evakuierte Glasgefäße geöffnet.

$$n = \frac{pV}{RT} \quad (6.1)$$

Die Inertgaskonzentration in der Gasmischung wird mit einem Gaschromatographen der Firma DANI Modell 8521-a, dessen Probenaufgabesystem so modifiziert wurde, daß auch Gasproben unter Vakuum aufgegeben werden können, bestimmt. Die Inertgaskonzentrationen können mit einer Eichkurve ermittelt werden, die für jedes der Inertgase zu bestimmen ist. Die Eichkurven für die eingesetzten Inertgase sind im Anhang wiedergegeben ebenso die Betriebsparameter des Gaschromatographen.

Mit Hilfe des so erhaltenen Molenbruchs der Inertgase und der gesamten Gasmenge (n) können nun die Massen des Inertgases und des Ethens, die in der Probe enthalten sind, berechnet werden.

$$m_{\text{Inertgas}} = x_{\text{Inertgas}} \cdot M_{\text{Inertgas}} \cdot n \quad (6.2)$$

$$m_{\text{Ethen}} = (1 - x_{\text{Inertgas}}) \cdot M_{\text{Ethen}} \cdot n \quad (6.3)$$

Die Polymermasse in der Probe wird durch Differenzwägungen des Probengefäßes vor und nach der Probenahme bestimmt.

Ist in der Mischung auch Comonomer enthalten, so muß die Analyse etwas modifiziert werden. Nachdem das Probengefäß von dem Autoklaven getrennt wurde wird es mit der zuvor evakuierten Vakuumapparatur verbunden. Zwischen Probengefäß und Vakuumapparatur ist eine Kühlfalle mit einer Toluolschmelze von -94 °C geschaltet. Nun wird die Stickstoffkühlung des Probengefäßes entfernt. Verdampftes Comonomer wird in der Kühlfalle wieder auskondensiert und gelangt somit nicht in die Vakuumapparatur. Die Gasanalyse erfolgt, wie bereits beschrieben, mit Hilfe des Gaschromatographen.

Der Comonomer- und der Polymeranteil der Probe wird gravimetrisch bestimmt. Zu diesem Zweck wird das Probengefäß (m_1) und die Kühlfalle (m_{K1}) vor der Probenahme gewogen. Nachdem die gasförmigen Probenbestandteile im Zuge der Probenanalyse abgetrennt wurden wird das Probengefäß, das noch den Polymeranteil und den Comonomeranteil der Probe enthält ein weiteres mal gewogen (m_2). Ebenso die Kühlfalle aus der Toluolschmelze (m_{K2}).

Nun wird das Probengefäß unter Vakuum im Wasserbad auf 60 °C erhitzt, bis alles Comonomer aus dem Polymer ausgegast ist. Anschließend wird es ein weiteres mal gewogen (m_3). Aus der Differenz der ersten und letzten Wägung wird die Polymermenge erhalten, die Comonomermenge ergibt sich aus der Differenz der zweiten und letzten Wägung des Probengefäßes, sowie der Comonomermenge die sich in der Kühlfalle befindet.

$$m(\text{Polymer}) = m_3 - m_1 \quad (6.4)$$

$$m(\text{Comonomer}) = m_2 - m_3 + m_{K2} - m_{K1} \quad (6.5)$$

Vom Polymeranteil der Proben kann mit Hilfe einer GPC Apparatur (Abschn. 3.1) der Firma Waters eine Molmassenverteilung bestimmt werden, aus der die mittleren Molmassen berechnet werden. Durch den Vergleich der einzelnen Proben, die bei verschiedenen Drücken entnommen wurden, läßt sich die Fraktionierung des Polymeren zeigen

Wurden aus beiden Phasen Proben genommen, so wird durch Ablassen von Isododekan aus dem Metallbalg ein geringerer Druck eingestellt und für einige Stunden die Schwenkung angestellt, damit sich das neue Gleichgewicht schnell einstellen kann. Zur Phasentrennung wird der Autoklav über Nacht in eine senkrechte Position gebracht. Dieser Ablauf wird so oft wiederholt bis die Polymerkonzentration in der Gelphase zwischen 50 und 60 Gew.% liegt. Bei höheren Polymeranteilen ist die Probenahme aufgrund der hohen Viskosität der Mischung erschwert, so daß keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden können.

Nach Beenden einer Meßreihe wird der Autoklav entleert und durch mehrmaliges Spülen mit Xylol gründlich gereinigt. Nach dem Abkühlen steht der Autoklav für die nächste Messung zur Verfügung.

7. Fehlerbetrachtung

Die erhaltenen Meßergebnisse sind mit Fehlern behaftet, die auf unterschiedliche Fehlerquellen zurückzuführen sind.

Dies sind Fehler beim Eindosieren der einzelnen Komponenten in den Autoklaven, außerdem sind die angegebenen Systemdrücke und Temperaturen mit Fehlern behaftet. Zudem sind Fehler bei der Probenahme und Probenanalyse zu berücksichtigen. Weiterhin können Abweichungen von der Gleichgewichtszusammensetzung auftreten, wenn nicht genügend Zeit zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes zur Verfügung stand, auch müssen mögliche chemische Veränderungen der hoch reaktiven Mischung berücksichtigt werden.

Die Fehlerquellen sollen im Folgenden einzeln besprochen werden.

Beim Eindosieren der Komponenten in den Autoklaven sind alle Stoffmengen mit Meßfehlern behaftet. Der Wägefehler ist auf Grund der großen Polymermenge vernachlässigbar gering. Um die Fehler beim Zudosieren der gasförmigen Komponenten zu minimieren, mußten Temperatureffekte, die beim Komprimieren und Entspannen der Gase auftreten, berücksichtigt werden. Es mußten daher entsprechend lange Standzeiten beim Eindosieren der Gase eingehalten werden, um Temperaturgradienten zwischen den Gasbehältern und der Umgebung auszuschließen. Die Ungenauigkeit der Massen der einge-

setzten Flüssigkeiten sind auf Ablesefehler der Bürette von bis zu 0,5 ml zurückzuführen.

Das Heise-Präzisionsmanometer, das zur Bestimmung des Systemdruckes eingesetzt wurde, weist nach Herstellerangaben einen relativen Fehler von maximal 0,1 % auf. Der absolute Fehler der Ni/CrNi- Thermoelemente, die zur Thermostatisierung des Autoklaven verwendet wurden, liegt nach Angaben des Herstellers (Rössel) bei 0,5 °C. Allerdings muß auch ein Temperaturgradient entlang der Längsachse des Autoklaven berücksichtigt werden, der auf Grund des großen Länge zu Durchmesserverhältnisses bis zu 1 °C betragen kann [Nie91].

Eine weitere Fehlerquelle sind chemische Veränderungen des Systems im Autoklaven während der Messungen. Hier können Polymerisationen der eingesetzten Komponenten auftreten, insbesondere bei hohen Temperaturen und bei Anwesenheit von Sauerstoffspuren in der Mischung. Außerdem kann es zu Zersetzungserscheinungen des Polymers kommen.

Aus diesem Grund wurde die maximale Systemtemperatur auf 160 °C beschränkt und es wurden zu jedem Ansatz 1 g Inhibitor zugefügt. Bei Systemen mit hohem VA Gehalt wurde die Versuchsdauer auf wenige Tage beschränkt, da hier mit einer Polymerisation von Teilen des VA gerechnet werden mußte. Verunreinigungen des Ethens durch Sauerstoff, der eine Polymerisation initiieren kann, konnten von einer Kupferoxidkatalysatorschüttung beseitigt werden, Sauerstoffspuren im Autoklaven wurden durch Evakuieren und mehrmaliges Spülen mit Ethen vermieden.

Nach einer Standzeit von einer Woche bei 160 °C konnten weder optisch noch durch GPC Untersuchungen Veränderungen der Komponenten des Systems festgestellt werden.

Abweichungen der gemessenen Zusammensetzung von der Gleichgewichtszusammensetzung, die durch unzureichende Gleichgewichtseinstellung bedingt sind, können nach Wind mehrere Gewichtsprozent betragen, vor allem im Bereich der hochviskosen Gelphase [Win87].

Um zu gewährleisten, daß der thermodynamische Gleichgewichtszustand bei der Probenahme erreicht war, wurde das System vor jeder Messung für 24 h bei den gewünschten Druck- und Temperaturbedingungen belassen, so daß sich das neue Gleich-

gewicht einstellen konnte und eine ausreichende Trennung der Mischung in zwei Phasen sichergestellt war. In eigenen Messungen konnte gezeigt werden, daß der Gleichgewichtszustand nach 24 h in jedem Falle erreicht war.

Ungenauigkeiten bei der Probenahme sind auf Druckstöße zurückzuführen, die durch verstopfte Rohrleitungen bedingt sind. Zur Vermeidung wurden alle Rohrleitungen und Ventile, die der Probenahme dienten, auf eine Temperatur von 140 °C geheizt. Damit konnten Unregelmäßigkeiten bei der Probenahme vermieden werden. Außerdem wurden keine Proben bei Polymerkonzentrationen von über 60 Gew.% genommen, da die hohe Viskosität der Schmelze auch hier zu einem Verstopfen der Rohrleitungen und Ventile führte und somit die Meßergebnisse stark verfälschte.

Um Fehler bei der Probenanalyse zu minimieren, wurde eine Probenmenge von etwa 1g entnommen, bei den Proben aus der Solphase, die einen sehr geringen Polymeranteil aufwiesen, wurde die entnommene Probenmenge noch erhöht. Weiterhin war darauf zu achten, daß die Vakuumapparatur keine Undichtigkeiten aufwies, da einströmende Luft die Messungen erheblich verfälschte.

Das Erwärmen der Probe an der Vakuumapparatur mußte langsam erfolgen, um Druckstöße bedingt durch Siedeverzüge zu vermeiden. Außerdem mußte auf einen konstanten Druck in der Vakuumapparatur nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur geachtet werden, damit sichergestellt war, daß alle gasförmigen Komponenten in die Vakuumapparatur übergegangen waren. Bei der Analyse mit dem Gaschromatographen war ebenfalls auf vollständige Dichtigkeit aller Komponenten zu achten insbesondere auf das im Vakuum betriebene Probenaufgabesystem, da auch hier Luftspuren zu Ungenauigkeiten der Analyse führten.

Die Reproduzierbarkeit der Koexistenzdaten lag bei der polymerreichen Gelphase bei 1 Gew.%, bei der Solphase bei 0,4 Gew.%.

8. Ergebnisse

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse dargestellt, die im Rahmen dieser Arbeit erhalten wurden. Es wurden Koexistenzkurven für die Systeme EVA-Copolymer/Ethen/VA/Inertgas sowie für die Systeme EH-Copolymer/Ethen/1-Hexen/Inertgas aufgenommen. Als Inertgase kamen Stickstoff, Helium, Kohlendioxid, Methan und n-Butan zum Einsatz. Außerdem wurden die quasibinären und quasiternären Untersysteme untersucht, um den Einfluß der zusätzlichen Komponenten vergleichend aufzeigen zu können.

Für ausgewählte charakteristische Systeme wurden die Koexistenzdaten mit Hilfe der SAFT modelliert.

8.1 Experimentelle Ergebnisse

Die Koexistenzkurven sind in isothermen Darstellungen des Druckes gegen die Konzentration einer Komponente aufgetragen. Zur exakten Beschreibung eines Systems mit n Komponenten sind für $n-1$ Komponenten die Koexistenzkurven anzugeben.

8.1.1 Charakterisierung der eingesetzten Copolymere

In den Tabellen 8.1 und 8.2 sind die charakteristischen Daten der eingesetzten Copolymere wiedergegeben. Die Molmassenverteilungen, welche mit Hilfe einer GPC-Apparatur bestimmt wurden, finden sich im Anhang.

EVA-Copolymer

M_N [g/mol]:	61900
M_W [g/mol]:	167000
Uneinheitlichkeit [-]:	2,70
VA-Anteil [Gew.%]	27,5

Tab.8.1: Charakteristische Daten des EVA-Copolymers

EH-Copolymer

M_N [g/mol]:	60000
M_W [g/mol]:	129000
Uneinheitlichkeit [-]:	2,15
1-Hexen-Anteil [Gew.%]:	16,1

Tab.8.2: Charakteristische Daten des EH-Copolymers**8.1.2 Koexistenzkurven der Lösungen des EVA-Copolymers**

In den folgenden Grafiken wird der Einfluß von Vinylacetat und der verschiedenen Inertgasen auf den Verlauf der Koexistenzkurven der Lösungen des Ethen-Vinylacetat-Copolymers deutlich gemacht.

8.1.2.1 Das quasibinäre System EVA-Copolymer/Ethen

Abbildung 8.1.1 gibt das isotherme Phasendiagramm des Systems Ethen-Vinylacetat-Copolymer/Ethen bei 160 °C wieder. Die Trübungskurve wurde der Arbeit von Kinzl entnommen [Kin99]. Im Diagramm sind neben der Trübungskurve auch drei Koexistenzkurven sowie die Schattenkurve zu erkennen. Die Koexistenzkurven wurden für Ausgangspolymerkonzentrationen von 10 Gew.%, 20 Gew.% und 28 Gew.% aufgenommen. Es ist deutlich die Abhängigkeit des Verlaufs der Koexistenzkurven von der Polymerausgangskonzentration zu erkennen, was für polymerhaltige Systeme charakteristisch ist. Die Schattenkurve konnte durch Extrapolation der Koexistenzkurven auf das Niveau der Trübungsdrücke bestimmt werden. Der Schnittpunkt von Trübungskurve und Schattenkurve stellt den kritischen Punkt des Systems dar, an dem die koexistierenden Phasen die gleiche Zusammensetzung aufweisen.

Die Fraktionierung des Polymers mit zunehmender Entmischung des Systems ist in Abbildung 8.1.2 deutlich zu erkennen. Hier ist das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Polymerproben, die bei unterschiedlichen Drücken einer EVA-Ethen-Mischung mit einer EVA-Ausgangskonzentration von 10 Gew.% entnommen wurden, gegen den Druck aufgetragen.

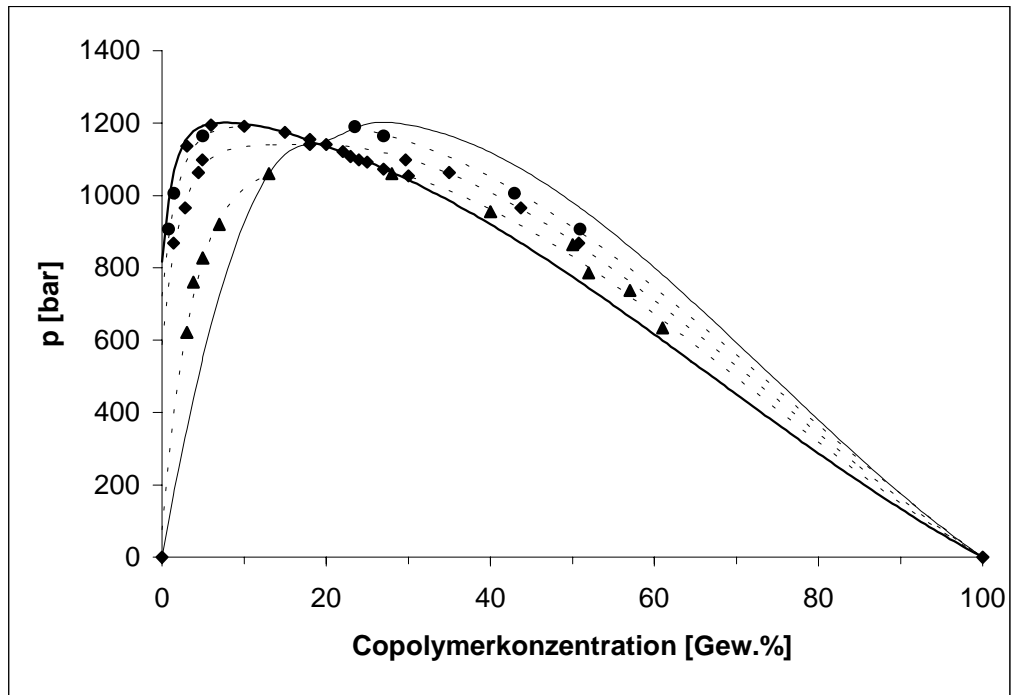


Abb. 8.1.1: Isothermes Phasendiagramm des Systems EVA-Copolymer/Ethen.
 $T = 160 \text{ } ^\circ\text{C}$

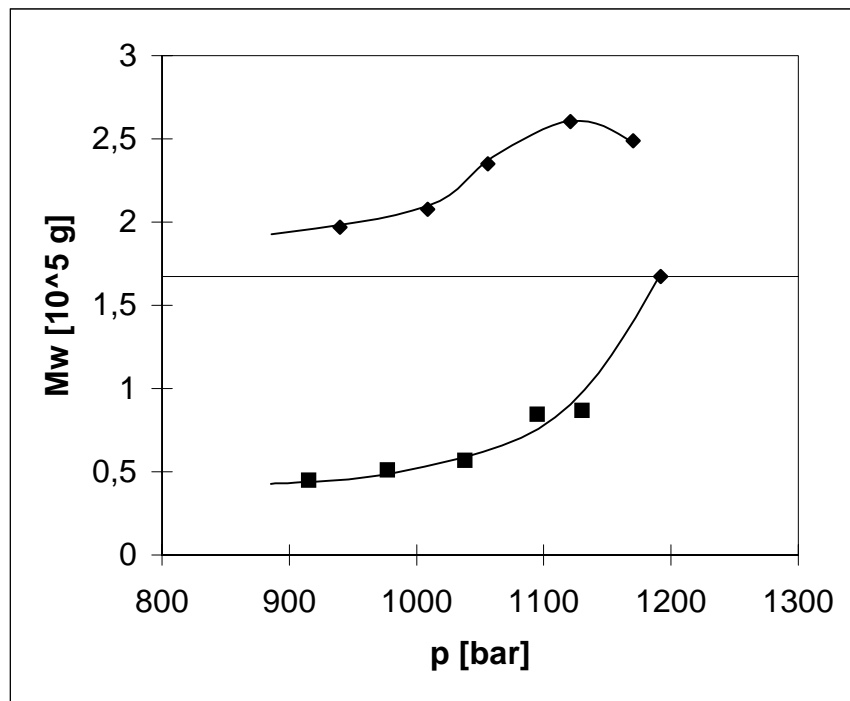


Abb. 8.1.2: Druckabhängigkeit der gewichtsmittleren Molmasse des Polymeranteils einer EVA-Ethen-Mischung im heterogenen Bereich. Ausgangskonzentration $w(\text{EVA}) = 10 \text{ Gew.}\%$, $T = 160 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Der Ast im Bereich höherer Molmassen gibt das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Polymeranteils der Gelphase wieder, der Ast im Bereich geringerer Massen steht für den Polymeranteil der Solphase.

Wie am Verlauf des oberen Astes zu erkennen ist, nimmt die gewichtsmittlere Molmasse des in der Gelphase gelösten Polymers mit fallendem Druck zunächst zu, um sich bei Drücken unter 1120 bar dem Wert des Ausgangspolymers anzunähern.

In der polymerarmen Phase fällt die mittlere Molmasse des gelösten Polymers mit abnehmendem Druck und fortschreitender Entmischung kontinuierlich ab.

Diese Beobachtungen bestätigen die in Kapitel 2.2.1 vorgestellten Fraktionierungseffekte, die auf die Polydispersität des Polymers zurückzuführen sind.

Mit fortschreitender Entmischung des Systems reichern sich die Polymermoleküle hoher Molmassen in der Gelphase an, die Solphase dagegen enthält überwiegend Polymerketten mit geringer Molmasse. Das Absinken der mittleren Molmasse des Polymeranteils in der Gelphase auf den Ausgangswert bei geringen Drücken ist dadurch bedingt, daß sich unter diesen Bedingungen praktisch das gesamte vorgelegte Polymer in dieser Phase anreichert.

8.1.2.2 Das quasiternäre System EVA-Copolymer/Vinylacetat/Ethen

Der Einfluß von Vinylacetat auf das Phasenverhalten der quasiternären Mischung EVA-Copolymer/Vinylacetat/Ethen ist in den folgenden Grafiken zu erkennen.

Abbildung 8.1.3 zeigt die Polymeranteile der koexistierenden Phasen einer vinylacetathaltigen Lösung und einer vinylacetatfreien Ethen-Copolymer-Lösung. Der Ausgangscopolymeranteil in allen Systemen beträgt 15 Gew.%, die Temperatur liegt bei 160 °C.

Die Cosolvenseigenschaften des Comonomers Vinylacetat sind in Abbildung 8.1.3 deutlich zu erkennen. Der Zusatz von Vinylacetat führt zu einer Absenkung des Trübungsdruckes und einer Verschiebung der Koexistenzkurven zu geringeren Drücken hin. Die An- bzw. Abreicherung der einzelnen Komponenten in beiden Phasen findet erst bei deutlich geringeren Drücken statt als im Falle des vinylacetatfreien Systems.

In Abbildung 8.1.4 ist eine isotherme Darstellung der Ethen- und Vinylacetatkonzentrationen in den koexistierenden Phasen der Mischung mit einem Ethen/VA-Ausgangsverhältnis von 50/50 gegeben. Die Zunahme der Konzentrationen beider Komponenten in der Solphase sowie die Abnahme in der Gelphase sind deutlich zu er-

kennen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit konnte keine Veränderung des Ethen/VA-Verhältnisses gefunden werden.

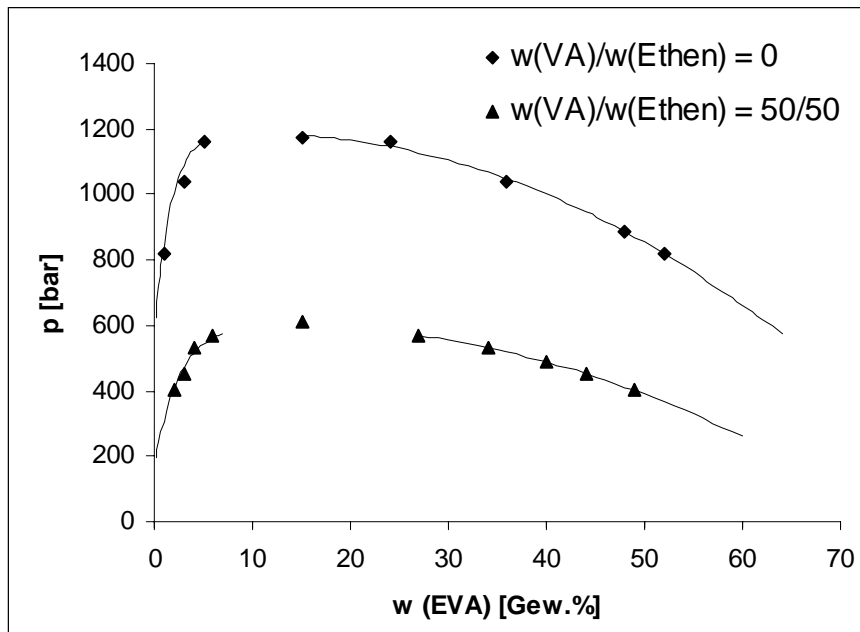


Abb. 8.1.3: Der Einfluß von Vinylacetat auf den Verlauf der Koexistenzkurven des Systems EVA/VA/Ethen. Ausgangskonzentration $w(\text{EVA}) = 15 \text{ Gew.}\%$, $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$

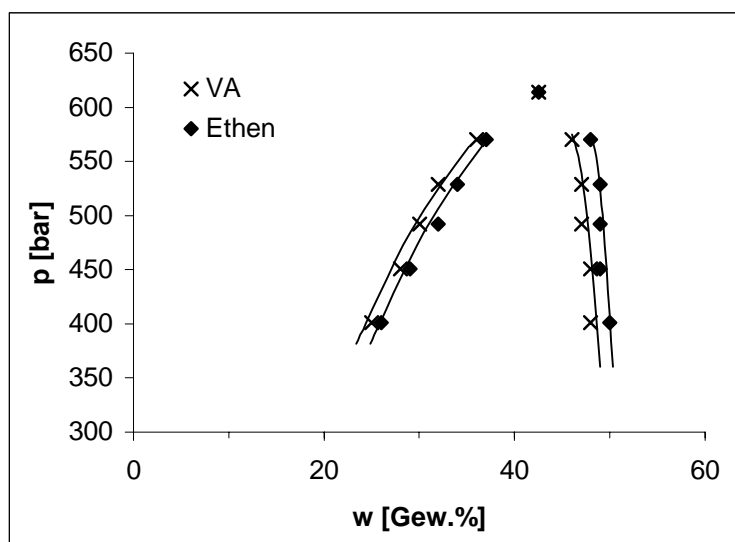


Abb. 8.1.4: Der Vinylacetat- und Ethengehalt der koexistierenden Phasen einer EVA-VA-Ethen-Mischung., Ausgangszusammensetzung: $w(\text{EVA}) = 15 \text{ Gew.}\%$, $w(\text{VA})/w(\text{Ethen}) = 50/50$, $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$

8.1.2.3 Die Systeme EVA/Ethen/Methan und EVA/Ethen/VA/Methan

In der folgenden Abbildung wird der Einfluß des Inertgases Methan auf das Phasenverhalten des quasiternären Systems EVA/Ethen/Methan aufgezeigt. Dargestellt sind die Koexistenzkurven von Mischungen mit unterschiedlichem Methangehalt. Die Ausgangspolymerkonzentration liegt bei 15 Gew.%, die Temperatur beträgt 160 °C.

Die Wirkung von Methan als Antisolvens ist hier deutlich zu erkennen, denn mit zunehmendem Methangehalt findet eine Phasentrennung bereits bei deutlich höheren Drücken statt.

Die Anreicherung des Polymers in der Gelphase ist bei größerem Methananteil bereits bei höheren Drücken zu beobachten. Die Mischung mit 5 Gew.% Methan weist bei Drücken unterhalb 1100 bar einen Polymeranteil von über 40 Gew.% in der Gelphase auf. Enthält die Mischung 15 Gew.% Methan, so wird bereits bei Drücken von 1350 bar ein Polymeranteil von 40 Gew.% in der Gelphase erreicht.

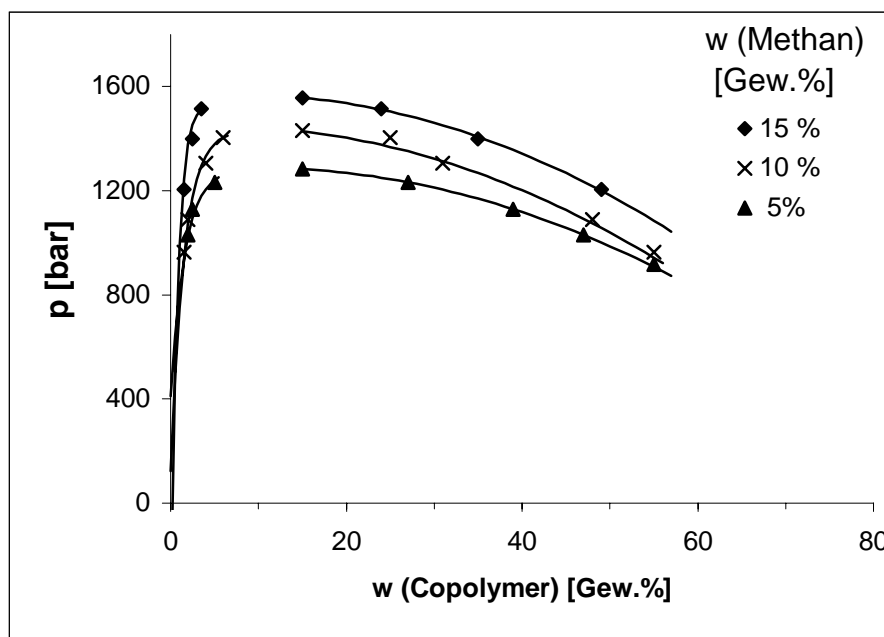


Abb. 8.1.5: Koexistenzkurven des Systems EVA/Ethen/Methan.

Ausgangskonzentration $w(\text{EVA}) = 15$ Gew.%, $T = 160$ °C

Die Methananteile der koexistierenden Phasen der Mischungen aus 8.1.5 sind in der folgenden Abbildung dargestellt. Die Zunahme des Methananteils in der Solphase sowie die Abnahme in der Gelphase sind hier deutlich zu erkennen.

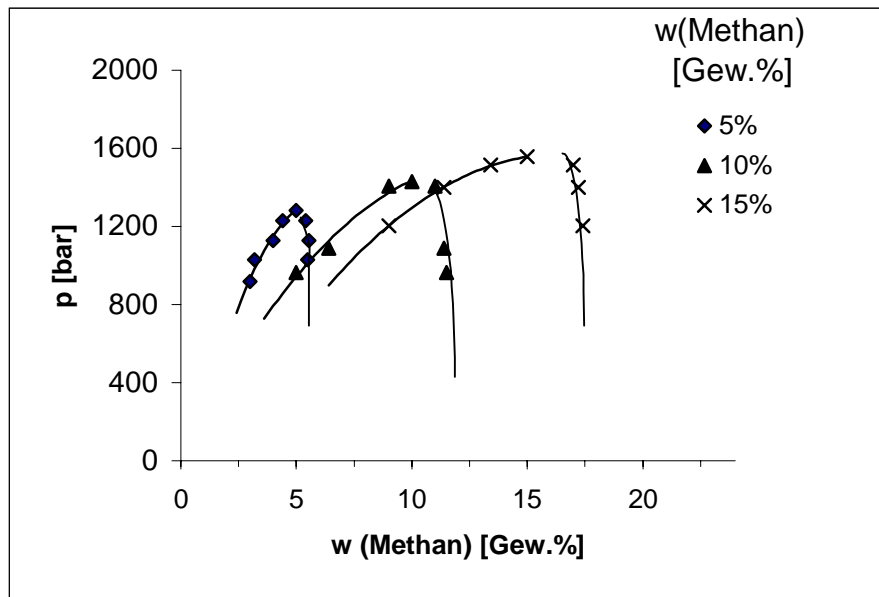


Abb. 8.1.6: Die Methananteile der koexistierenden Phasen verschiedener EVA/Ethen/Methan-Mischungen. $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, Ausgangskonzentration $w(\text{EVA}) = 15 \text{ Gew.}\%$.

Um das Verhältnis der Lösungsmittelkomponenten Methan und Ethen bei fortschreitender Entmischung darstellen zu können, wurde in der folgenden Grafik die Darstellung der Phasenzusammensetzungen in einem Dreiecksdiagramm gewählt. Aufgetragen ist hier die Projektion der Koexistenzkurven von drei verschiedenen Systemen in die Ebene eines Dreiecksdiagramms. Es wurden die Mischungen mit einer Ausgangskonzentration von 5, 10 und 15 Gew.% Methan gewählt, die Copolymerkonzentration lag jeweils bei 15 Gew.%. Die Punkte, welche die Zusammensetzung der homogenen Mischung wiedergeben, stellen die Trübungspunkte bei den entsprechenden Trübungsdrücken dar. Die zusätzlichen Meßwerte auf den dargestellten Geraden geben die experimentell bestimmten Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen bei Drücken unterhalb der Trübungsdrücke wieder. Jede Gerade repräsentiert beide Äste der entsprechenden Koexistenzkurve.

Es wird deutlich, daß bei allen untersuchten EVA-Ethen-Methan-Mischungen das Verhältnis der Methan- zur Ethenkonzentration im experimentell zugänglichen Druckbereich konstant bleibt.

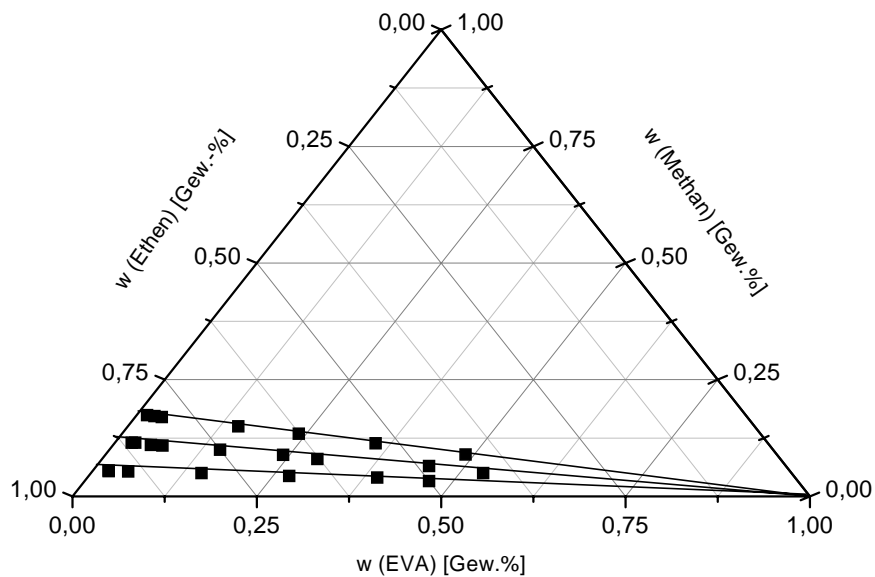


Abb. 8.1.7: Darstellung der Phasenzusammensetzungen der EVA-Ethen-Methan-Mischungen bei Methan Ausgangskonzentrationen von 5, 10 und 15 Gew.% im Dreiecksdiagramm.

Ausgangskonzentration $w(\text{EVA}) = 15$ Gew.%, $T = 160$ °C.

In Abbildung 8.1.8 ist das isotherme Zustandsdiagramm einer EVA-Ethen-Methan-Mischung mit einer Methan-Ausgangskonzentration von 10 Gew.% wiedergegeben ($T = 160$ °C). Die Trübungskurve wurde von Kinzl [Kin99] übernommen. Die Koexistenzkurven wurden für Ausgangspolymerkonzentrationen von 6 und 15 Gew.% EVA aufgenommen, die Schattenkurve wurde wie bei Abbildung 8.1.1 durch Extrapolation erhalten.

Beim Vergleich mit Abbildung 8.1.1 wird deutlich, daß der Zusatz von Methan zu einem Ansteigen aller Trübungsdrücke führt. Zudem finden sich die Koexistenzkurven und die Schattenkurve in einem höheren Druckbereich. Die kritische Polymerkonzentration liegt hier bei etwa 10 Gew.%, bei der methanfreien Lösung dagegen bei über 20 Gew.%.

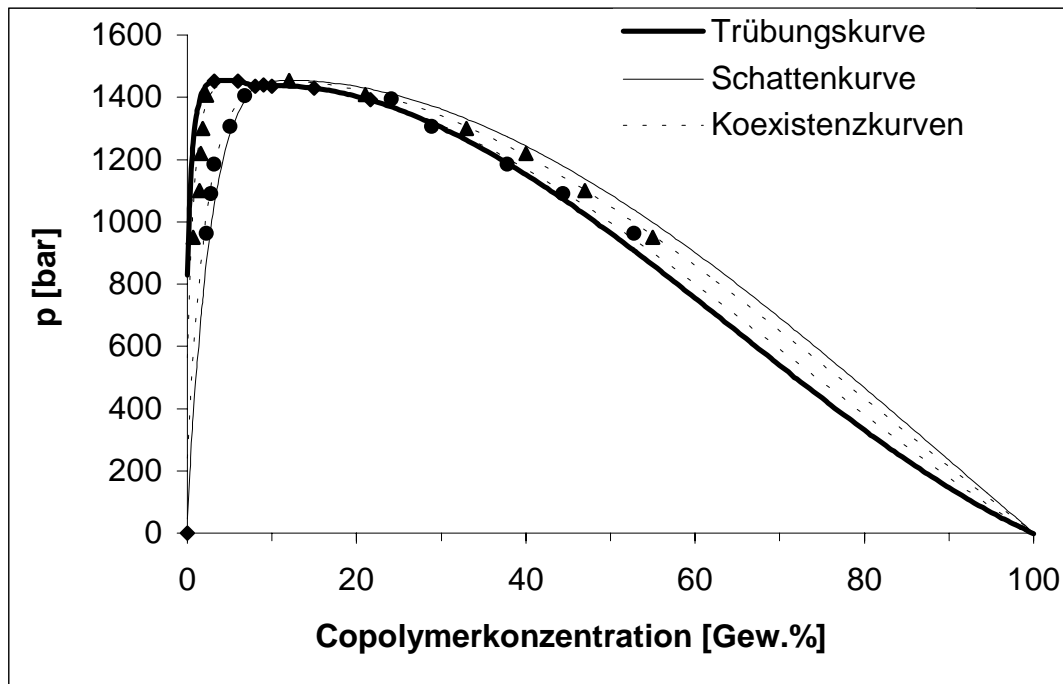


Abb. 8.1.8: Isothermes Phasendiagramm einer EVA-Ethen-Methan-Mischung.
 $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, Ausgangskonzentrationen: $w(\text{EVA}) = 15 \text{ Gew.}\%$,
 $w(\text{Methan}) = 10 \text{ Gew.}\%$

Der Zusatz von Vinylacetat zu EVA-Ethen-Methan-Mischungen führt wie im Falle der methanfreien Systeme zu einer Verbesserung der Mischbarkeit und damit zu einer Verschiebung der Koexistenzkurven zu geringeren Drücken hin.

Dies wird in Abbildung 8.1.9 deutlich. Hier sind Koexistenzkurven von EVA-Ethen-VA-Methan-Mischungen mit unterschiedlichem VA/Ethen-Verhältnis wiedergegeben. Die Ausgangspolymerkonzentration liegt bei 15 Gew.%, die Temperatur beträgt $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Zudem ist zu erkennen, daß die kritische Polymerkonzentration mit steigendem Vinylacetatanteil zunimmt. Bei sehr geringem Vinylacetatgehalt (VA/Ethen = 25/75) ist die untersuchte Mischung, die einen Polymeranteil von 15 Gew.% aufweist, überkritisch. Der Trübungspunkt (15 Gew.% Polymer) liegt auf dem Ast der Koexistenzkurve, der die Gelphase beschreibt. Bei hohem Vinylacetatanteil (VA/Ethen = 75/25) dagegen beginnt am Trübungspunkt der Kurvenzug, der die Solphase beschreibt.

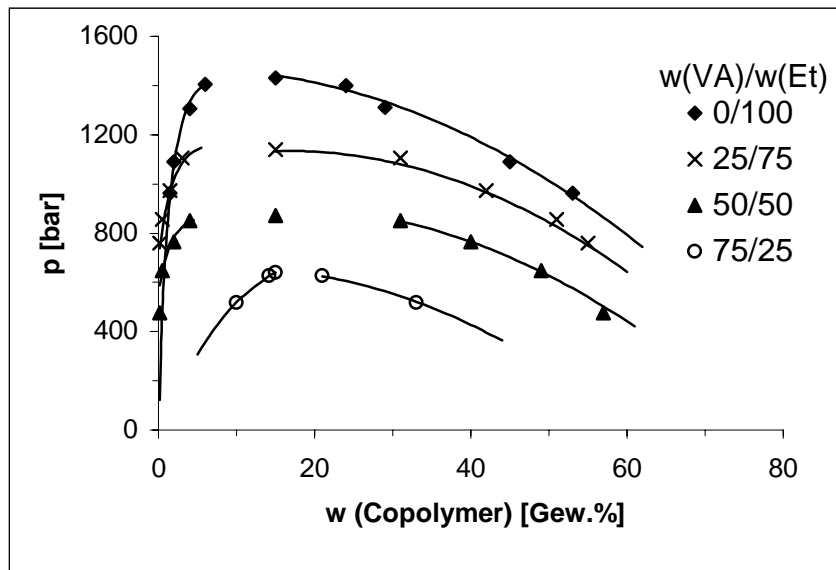


Abb. 8.1.9: Koexistenzkurven von EVA / Ethen / VA / Methan- Mischungen bei verschiedenen VA / Ethen-Verhältnissen. Ausgangskonzentrationen: $w(\text{EVA}) = 15 \text{ Gew.}\%$, $w(\text{Methan}) = 10 \text{ Gew.}\%$, $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$

Es konnte gezeigt werden, daß die Verhältnisse zwischen den Konzentrationen von Ethen, Vinylacetat und Methan im untersuchten Druckbereich bei fortschreitender Entmischung konstant bleiben.

8.1.2.4 Die Systeme EVA/Ethen/Stickstoff und EVA/Ethen/VA/Stickstoff

In der folgenden Abbildung sind die Koexistenzkurven einer EVA-Ethen-Stickstoff-Mischung und einer EVA-Ethen-VA-Stickstoff-Mischung wiedergegeben. Zum Vergleich wurde auch die Koexistenzkurve der binären EVA-Ethen-Mischung mit in die Abbildung aufgenommen. Die Copolymerkonzentration beträgt in jedem der Systeme 15 Gew.%, die Stickstoffkonzentration 10 Gew.%. Im Falle der vinylacetathaltigen Mischung liegt das VA/Ethen-Verhältnis bei 50/50.

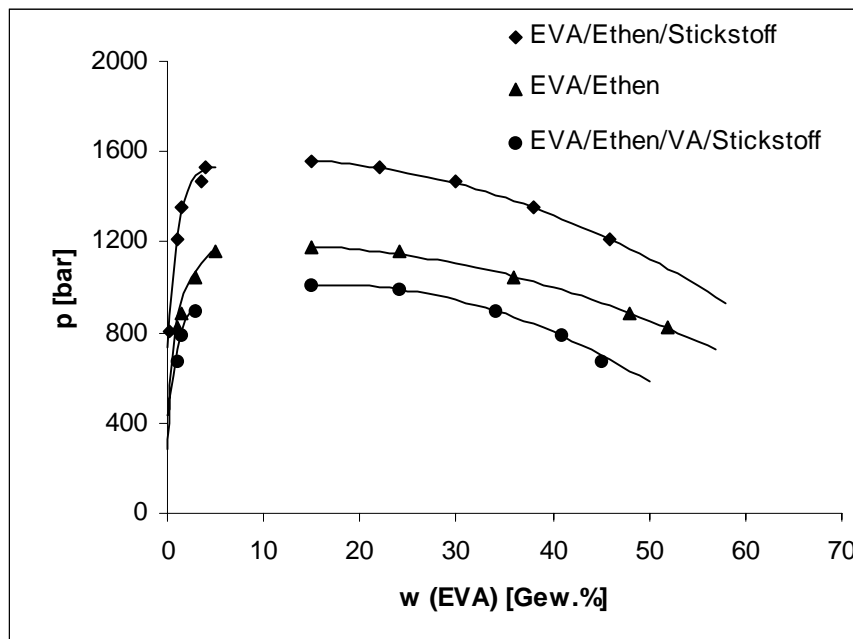


Abb.8.1.10: Koexistenzkurven der Systeme EVA/Ethen, EVA/Ethen/Stickstoff und EVA/Ethen/VA/ Stickstoff.

Ausgangskonzentrationen: $w(\text{EVA}) = 15 \text{ Gew.}\%$,

$w(\text{Stickstoff}) = 10 \text{ Gew.}\%$, $w(\text{VA})/w(\text{Ethen}) = 50/50$, $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$.

Am ternären System EVA/Ethen/Stickstoff ist deutlich zu erkennen, daß Stickstoff analog zum Methan die Mischbarkeit der Komponenten verringert. Die Phasentrennung findet hier bei Drücken statt, die um 400 bar höher liegen als beim binären System EVA/Ethen.

Im Falle der stickstoffhaltigen Mischung weist die Gelphase bei einem Druck von 1460 bar einen Polymeranteil von 30 Gew.% auf, in der binären Mischung wird dieser Wert erst bei Drücken unterhalb von 1100 bar erreicht.

Der Zusatz von Vinylacetat zu der EVA-Ethen-Stickstoff-Mischung führt wie im Falle des binären Systems EVA/Ethen zu einer verbesserten Mischbarkeit. Im Vergleich mit der stickstoffhaltigen Lösung findet ein Phasenzersfall erst bei Drücken statt, die um mehr als 500 bar tiefer liegen. Vinylacetat stellt auch bei Anwesenheit von Stickstoff ein Cosolvens dar.

8.1.2.5 Die Systeme EVA/Ethen/Helium und EVA/Ethen/VA/Helium

Der Einfluß von Helium auf das Phasenverhalten der EVA-Ethen- und EVA-Ethen-VA-Mischungen ist in Abbildung 8.1.11 zu erkennen. Hier sind Koexistenzkurven der quaternären und -quaternären Systeme bei einer Temperatur von $160 \text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt. Der

Ausgangspolymergehalt beträgt 15 Gew.% bei einem Heliumanteil von 1 Gew.%. Im Falle des vinylacetathaltigen Systems liegt das VA/Ethen-Verhältnis bei 50/50.

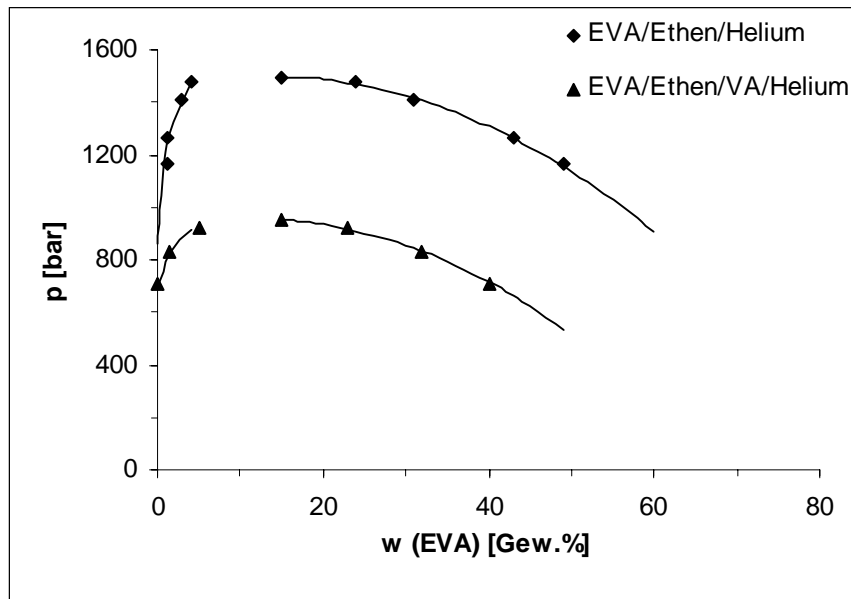


Abb. 8.1.11: Koexistenzkurven der Systeme EVA/Ethen/Helium und EVA/Ethen/VA/Helium. Ausgangskonzentrationen:
 $w(\text{EVA}) = 15$ Gew.%, $w(\text{Helium}) = 1$ Gew.%, $w(\text{VA})/w(\text{Ethen}) = 50/50$,
 $T = 160$ °C.

Helium stellt das stärkste Antisolvens unter den untersuchten Inertgasen dar. Der Zusatz von 1 Gew.% Helium zu einer quasibinären Mischung mit 15 Gew.% EVA führt zu einer Entmischung des Systems bei Drücken., die um 500 bar über den Entmischungsdrukken des binären Systems EVA/Ethen liegen und 100 bar über den Entmischungsdrukken des stickstoffhaltigen Systems. Eine Polymerkonzentration in der Gelphase von 30 Gew.% wird bereits bei Drücken oberhalb von 1400 bar erreicht.

Systeme mit noch höheren Heliumanteilen konnten aus apparativen Gründen nicht untersucht werden. Die Antisolvenseigenschaften des Heliums konnten jedoch bereits bei den Mischungen mit einem Heliumgehalt von 1 Gew.% deutlich beobachtet werden

8.1.2.6 Die Systeme EVA/Ethen/Kohlendioxid und EVA/Ethen/VA/Kohlendioxid

In der folgenden Abbildung sind die Koexistenzkurven der kohlendioxidhaltigen Systeme wiedergegeben. Die Ausgangspolymerkonzentration liegt bei 15 Gew.%, die Temperatur beträgt 160 °C. Wie hier deutlich zu erkennen ist, stellt Kohlendioxid ein

schwaches Antisolvens dar. Die Phasentrennung erfolgt bei Drücken, die nur 25 bar über den Entmischungsdrukken der binären Mischung EVA/Ethen liegen. Auch im Verlauf der Koexistenzkurven ist nur ein sehr geringer Konzentrationsunterschied zu erkennen, der sich mit fortschreitender Entmischung verringert.

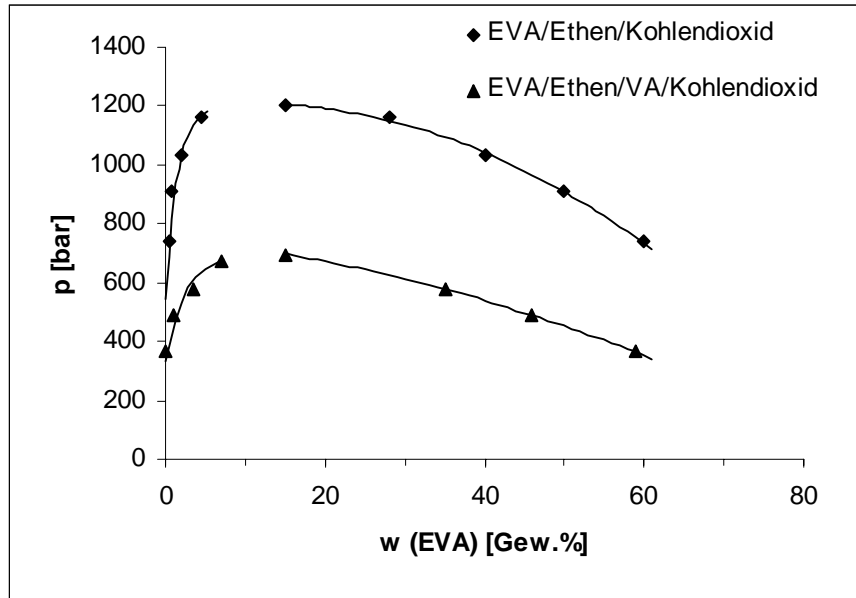


Abb.8.1.12: Koexistenzkurven der Systeme EVA/Ethen/Kohlendioxid und EVA/Ethen/VA/Kohlendioxid. Ausgangskonzentrationen: $w(\text{EVA}) = 15$ Gew.%, $w(\text{CO}_2) = 10$ Gew.%, $w(\text{VA})/w(\text{Ethen}) = 50/50$, $T = 160$ °C.

Der Zusatz von Vinylacetat führt auch im Falle des kohlendioxidhaltigen Systems zu einer verbesserten Löslichkeit des Polymers. Die Phasentrennung findet hier erst bei Drücken unterhalb von 700 bar statt, beim System EVA/Ethen/Kohlendioxid wird der zweiphasige Bereich bereits bei 1200 bar erreicht (Abb. 8.1.12).

Eine Veränderung der Lösungsmittelzusammensetzung bei fortschreitender Entmischung konnte auch hier nicht beobachtet werden.

8.1.2.7 Die Systeme EVA/Ethen/n-Butan und EVA/Ethen/VA/n-Butan

Wie aus Abbildung 8.1.13 hervorgeht, stellt n-Butan als einziges der untersuchten Inertgase ein Cosolvens für die Systeme EVA/Ethen und EVA/Ethen/VA dar. Der Zusatz von n-Butan führt zu einer verbesserten Löslichkeit und damit zu einer Verschiebung der Koexistenzkurven in den Bereich geringerer Drücke. Im Vergleich mit der binären EVA-Ethen-Mischung setzt beim Zusatz von 10 Gew.% n-Butan eine Entmischung erst bei Drücken ein, die um 100 bar niedriger liegen.

In der Gelphase wird bei dem butanhaltigen System eine Polymerkonzentration von 30 Gew.% erst bei Drücken unter 1000 bar erreicht. Im Falle der butanfreien Mischung ist die Polymerkonzentration bereits bei 1100 bar größer als 30 Gew.%.

Wird dem EVA-Ethen-n-Butan-System Vinylacetat zugesetzt, so kann eine weitere Zunahme der Mischbarkeit der Komponenten beobachtet werden, verbunden mit einer Verschiebung der Koexistenzkurve auf ein Druckniveau, das um 600 bar tiefer liegt als bei dem System EVA/Ethen/n-Butan.

Das Verhältnis der leichter flüchtigen Komponenten zueinander ändert sich mit abnehmendem Druck und fortschreitender Entmischung der Systeme nicht.

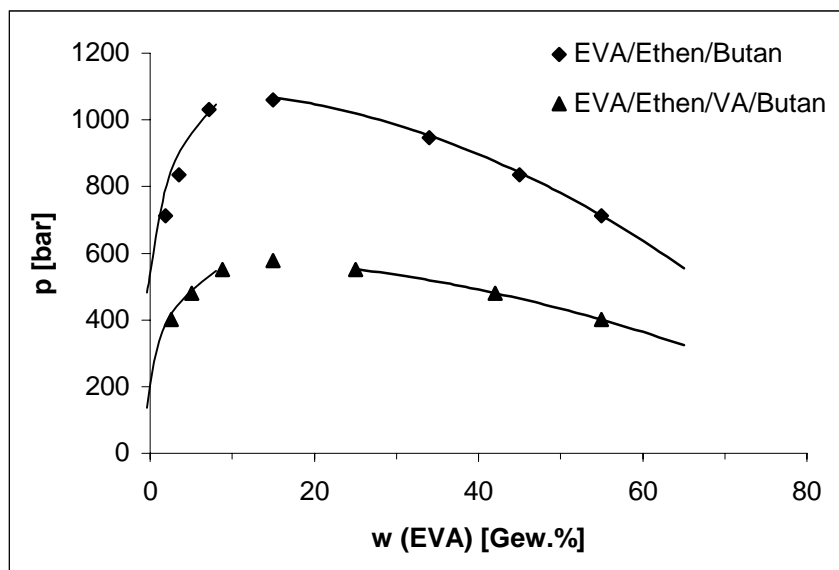


Abb. 8.1.13: Koexistenzkurven der Systeme EVA/Ethen/n-Butan und EVA/Ethen/VA/n-Butan. Ausgangskonzentrationen: $w(\text{EVA}) = 15 \text{ Gew.}\%$, $w(\text{Butan}) = 10 \text{ Gew.}\%$, $w(\text{VA})/w(\text{Ethen}) = 50/50$, $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$.

8.1.2.8 Zusammenfassender Überblick über die Systeme EVA/Ethen/Inertgas und EVA/Ethen/VA

In der folgenden Abbildung sind Koexistenzkurven der untersuchten EVA-Ethen-Inertgas-Systeme bei einer Temperatur von $160 \text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt. Die Ausgangscopolymerkonzentration liegt bei 15 Gew.%, der Inertgasanteil bei 10 Gew.% mit Ausnahme von Helium ($w(\text{He}) = 1 \text{ Gew.}\%$). Wie in dieser Abbildung deutlich zu erkennen ist, stellt Helium ein starkes Antisolvens für die untersuchten Systeme dar, gefolgt von Stickstoff und Methan. Kohlendioxid übt nur einen schwachen Antisolvenseffekt aus.

N-Butan dagegen verbessert die Mischbarkeit der Komponenten und stellt daher als einziges der untersuchten Inertgase ein Cosolvens für die EVA-Ethen-Mischungen dar.

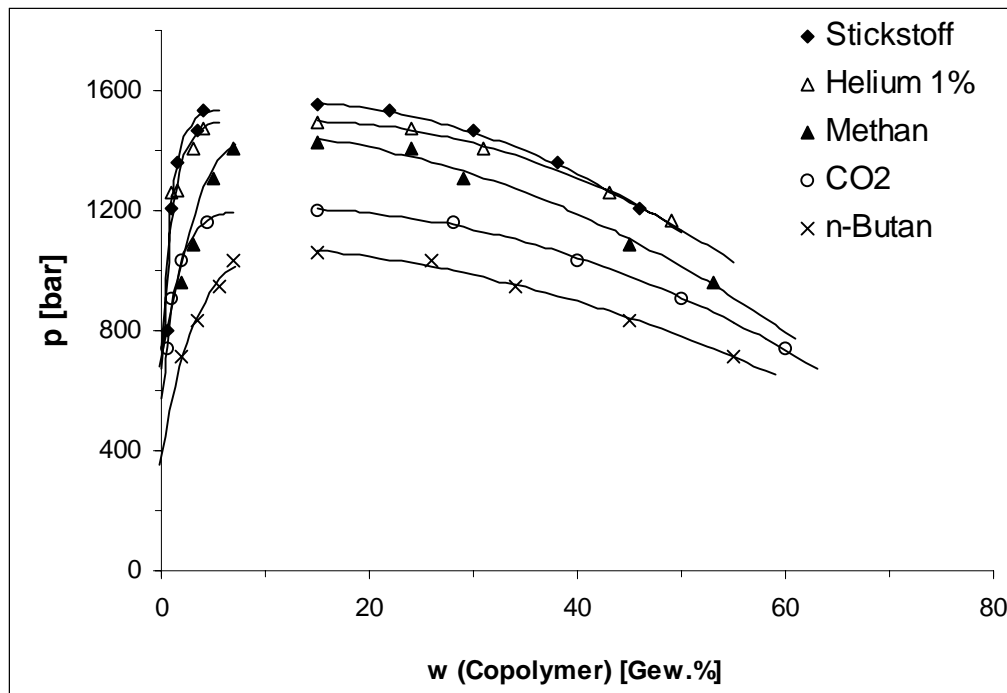


Abb. 8.1.14: Koexistenzkurven der Systeme EVA/Ethen/Inertgas und EVA/VA/Ethen. Ausgangskonzentrationen: $w(\text{EVA}) = 15 \text{ Gew.}\%$, $w(\text{Inertgas}) = 10 \text{ Gew.}\%$, $w(\text{Helium}) = 1 \text{ Gew.}\%$, $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$.

8.1.3 Koexistenzkurven der Lösungen des Ethen-1-Hexen-Copolymers

Im folgenden Abschnitt sollen die Einflüsse des Comonomers 1-Hexen und der verschiedenen Inertgase auf den Verlauf der Koexistenzkurven der EH-Copolymer-Ethen-Mischungen aufgezeigt werden. Wie im Falle der Lösungen des EVA-Copolymers werden isotherme Darstellungen zur Beschreibung der koexistierenden Phasen genutzt.

8.1.3.1 Die Systeme EH-Copolymer/Ethen und EH-Copolymer/Ethen/1-Hexen

Der Einfluß des Comonomers 1-Hexen auf das Entmischungsverhalten des Systems EH-Copolymer/Ethen wird in Abbildung 8.1.15 deutlich. Hier sind die Koexistenzkurven eines comonomerhaltigen und eines comonomerfreien Systems nebeneinander dar-

gestellt. Die Copolymerkonzentration beträgt 15 Gew.%, das Verhältnis von Comonomer zu Ethen liegt bei 50/50, die Temperatur bei 160°C.

Wie im Falle des EVA-Copolymers bewirkt der Zusatz des Comonomers eine Verbesserung der Mischbarkeit der Komponenten, womit eine Verschiebung des Trübungspunktes und der Koexistenzkurven zu geringeren Drücken hin verbunden ist. In der Gelphase wird eine Copolymerkonzentration von 30 Gew.% erst bei Drücken unterhalb 550 bar überschritten, im Falle des binären Gemisches wird diese Polymerkonzentration bereits bei 1250 bar erreicht. In der polymerarmen Phase wird bei Drücken unter 400 bar noch ein Copolymeranteil von mehr als 1 Gew.% gefunden, im hexenfreien System dagegen liegt der Polymeranteil in der Solphase bei Drücken unterhalb von 800 bar bereits unterhalb der Nachweisgrenze.

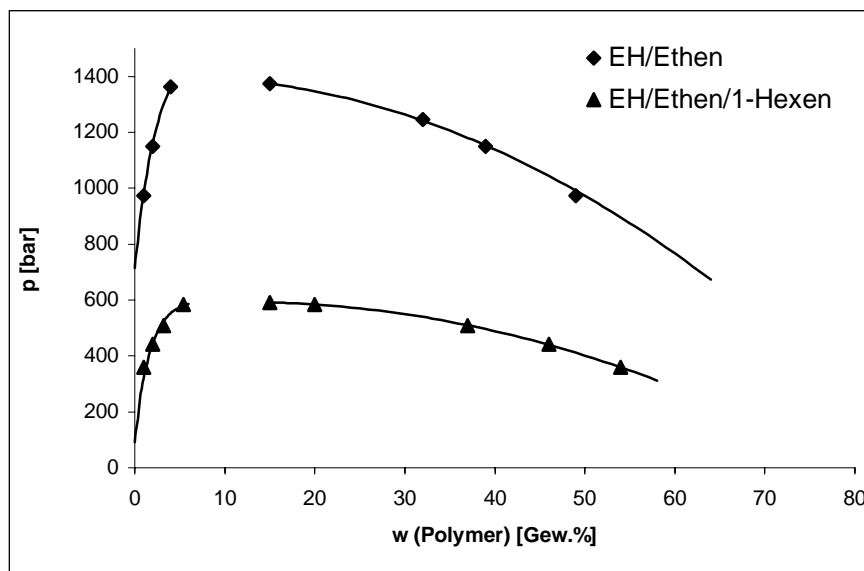


Abb. 8.1.15: Koexistenzkurven der Systeme EH-Copolymer/Ethen und EH-Copolymer/Ethen/1-Hexen. Ausgangszusammensetzung: $w(\text{EH}) = 15 \text{ Gew.}\%$, $w(1\text{-Hexen})/w(\text{Ethen}) = 50/50$, $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Darstellung der Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen des quasiternären Systems im Dreiecksdiagramm in Abbildung 8.1.16 zeigt, daß sich das Verhältnis der Comonomere zueinander bei fortschreitender Entmischung des Systems nicht ändert. Das Ethen-1-Hexen-Gemisch kann daher im untersuchten Druckbereich als Mischlösungsmittel konstanter Zusammensetzung aufgefaßt werden.

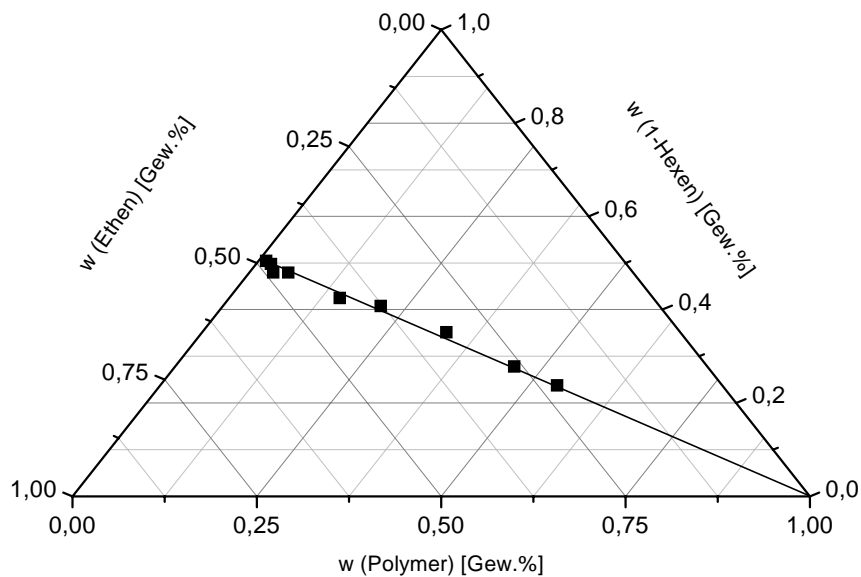


Abb. 8.1.16: Dreiecksdiagramm eines EH-Ethen-1-Hexen-Systems

Ausgangszusammensetzung: $w(\text{EH}) = 15 \text{ Gew.}\%$,

$w(1\text{-Hexen})/w(\text{Ethen}) = 50/50$, $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$

8.1.3.2 Die Systeme EH-Copolymer/Ethen/Inertgas

Der Einfluß der verschiedenen Inertgase auf das Phasenverhalten der EH-Copolymer-Ethen-Mischung ist in den folgenden Grafiken dargestellt. Hier kamen die Inertgase zum Einsatz, die bereits im Zusammenhang mit den EVA-haltigen Systemen behandelt wurden. Die Polymerkonzentration lag bei 15 Gew.%, der Inertgasanteil betrug 10 Gew.%, außer im Falle des Heliums. Hier wurde lediglich 1 Gew.% zugesetzt. Die Messungen wurden bei einer konstanten Temperatur von 160 °C durchgeführt.

In Abbildung 8.1.17 sind Koexistenzkurven der Systeme wiedergegeben, welche die Inertgase Stickstoff, Helium und Methan enthalten. Außerdem wurden die Kurven der inertgasfreien Mischungen EH/Ethen und EH/1-Hexen/Ethen zum Vergleich mit dargestellt.

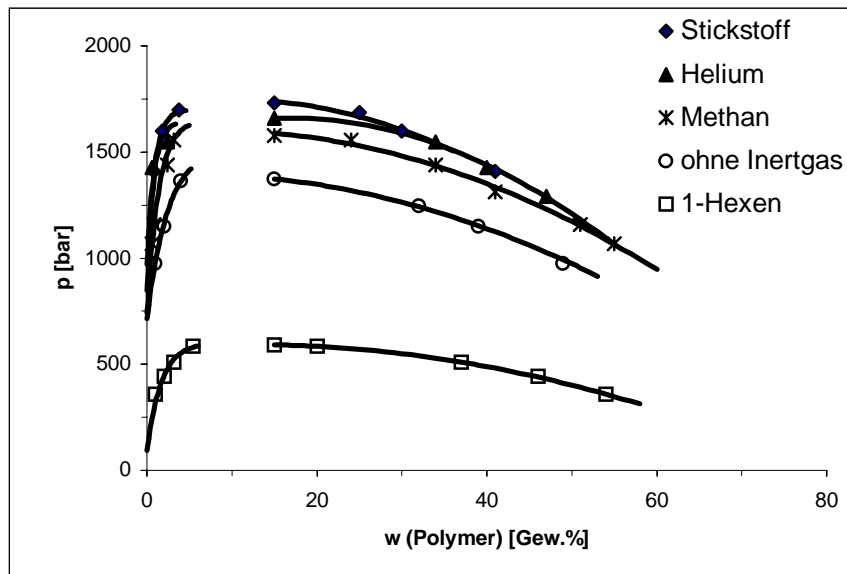


Abb. 8.1.17: Koexistenzkurven der Systeme EH/Ethen/Inertgas und EH/1-Hexen/Ethen. $T = 160\text{ °C}$,
Ausgangskonzentrationen: $w(\text{EH}) = 15\text{ Gew.}\%$,
 $w(\text{Inertgas}) = 10\text{ Gew.}\%$, $w(\text{Helium}) = 1\text{ Gew.}\%$
 $w(1\text{-Hexen})/w(\text{Ethen}) = 50/50$

Beim Zusatz der Inertgase werden dieselben Effekte beobachtet wie bei den Lösungen des EVA-Copolymers. Die zugesetzten Inertgase verschlechtern auch hier die Mischbarkeit der Systeme. Den stärksten Antisolvenseffekt übt Helium aus gefolgt von Stickstoff und Methan.

Die Koexistenzkurven der kohlendioxid- und n-butanhaltigen Systeme sind in Abbildung 8.1.18 wiedergegeben. Zum Vergleich wurde auch hier die Kurve des binären Systems EVA/Ethen mit in die Grafik aufgenommen.

Kohlendioxid übt wie im Falle des EVA-haltigen Systems einen schwachen Antisolvenseffekt aus, n-Butan dagegen stellt auch hier als einziges der untersuchten Inertgase ein Cosolvens dar.

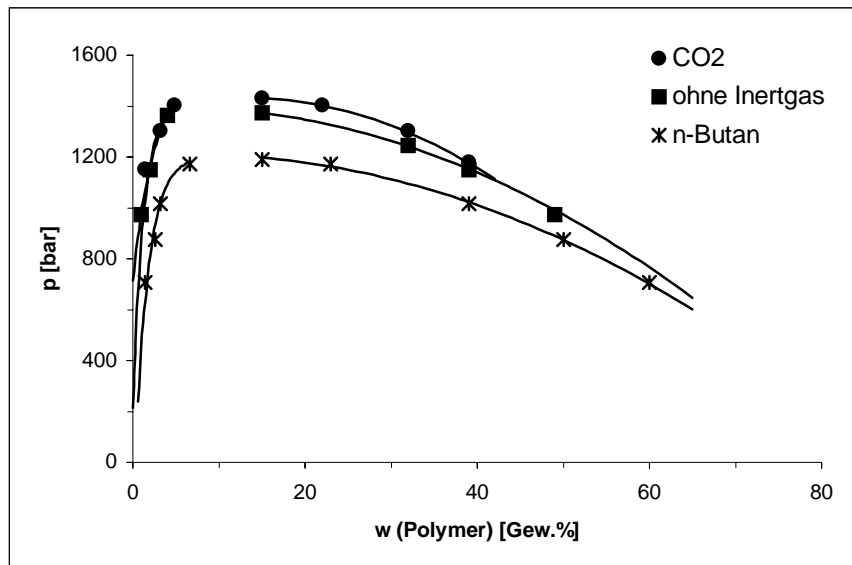


Abb. 8.1.18: Koexistenzkurven der Systeme EH/Ethen/Inertgas.
Ausgangskonzentrationen: $w(\text{EH}) = 15 \text{ Gew.}\%$,
 $w(\text{Inertgas}) = 10 \text{ Gew.}\%$, $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$

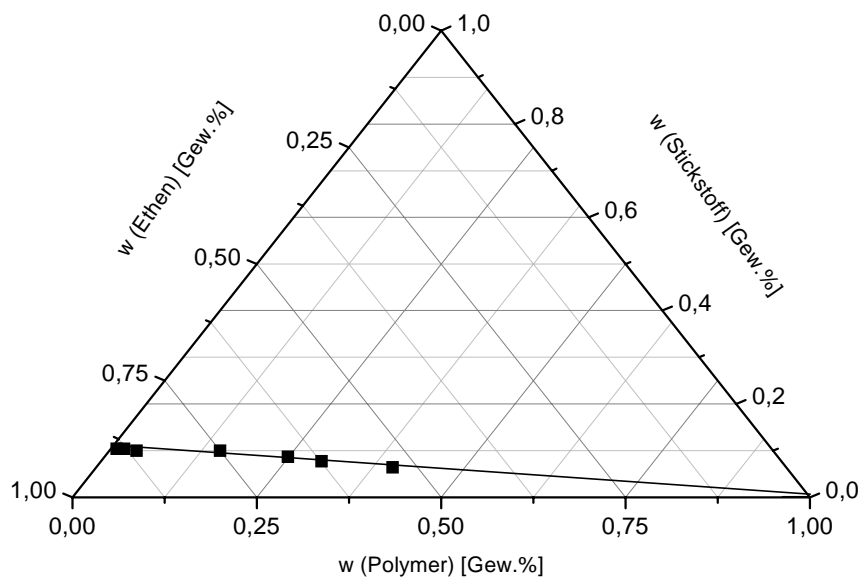


Abb. 8.1.19: Dreiecksdiagramm des Systems EH/Ethen/Stickstoff.
Ausgangskonzentrationen: $w(\text{EH}) = 15 \text{ Gew.}\%$,
 $w(\text{Stickstoff}) = 10 \text{ Gew.}\%$, $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$

Das Verhältnis von Inertgas zu Ethen ändert sich im untersuchten Druckbereich nicht, wie für das System EH/Ethen/Stickstoff exemplarisch anhand eines Dreiecksdiagramms

(Abb. 8.19) deutlich gemacht wird. Die übrigen inertgashaltigen Systeme verhalten sich analog. Aus diesem Grund können auch im Falle der Lösungen des EH-Copolymers die Ethen-Inertgas-Gemische als Mischlösungsmittel aufgefaßt werden.

8.2 Ergebnisse der Modellierung

Zur Modellierung der Phasengleichgewichte der Copolymer-Comonomer-Inertgas-Systeme war es nötig, Modelle zu verwenden, die sowohl die stark unterschiedlichen Eigenschaften von Polymer und Lösungsmittel berücksichtigen, als auch den breiten Dichtebereich, in dem Entmischungserscheinungen der untersuchten Systeme auftreten. Ansätze, die diese Bedingungen erfüllen, wurden auf der Basis der Störungstheorie entwickelt (PSCT, SAFT), wobei mit der von Radosz aufgestellten SAFT-Zustandsgleichung bei den untersuchten Systemen die besten Ergebnisse zu erwarten sind [Kin99, Fo96]. Daher wurde dieses Modell für die Rechnungen eingesetzt.

Im folgenden Abschnitt soll zunächst die Berechnungsmethode erläutert werden. Danach werden die modellierten Gleichgewichtsdaten vorgestellt und mit den experimentellen Werten verglichen. Abschließend soll eine Bewertung der Modellierung erfolgen.

8.2.1 Modellierung der Phasengleichgewichte mit dem Programm SAFT 1

Die Berechnung der Phasengleichgewichte der Polymerlösungen erfolgte mit dem von Radosz entwickelten Fortran90-Programm SAFT 1 [Fol96].

Die Modellierung der Koexistenzkurven wurde als isotherme und isobare Flash-Rechnung durchgeführt [Che93a]. Dazu wird ein einphasiges System vorgegeben, dessen Zustand für einen konstanten Druck und eine konstante Temperatur berechnet wird. Das Programm nutzt ein iteratives Verfahren zur Lösung der Gleichgewichtsbedingungen, die in Kapitel 4 besprochen wurden. Abbildung 8.2.1 gibt einen vereinfachten Programmablaufplan von SAFT 1 wieder. Wie zu erkennen ist, läßt sich das Programm in drei Abschnitte gliedern: den Eingabeteil, die Iterationsschleife sowie den Ausgabeteil.

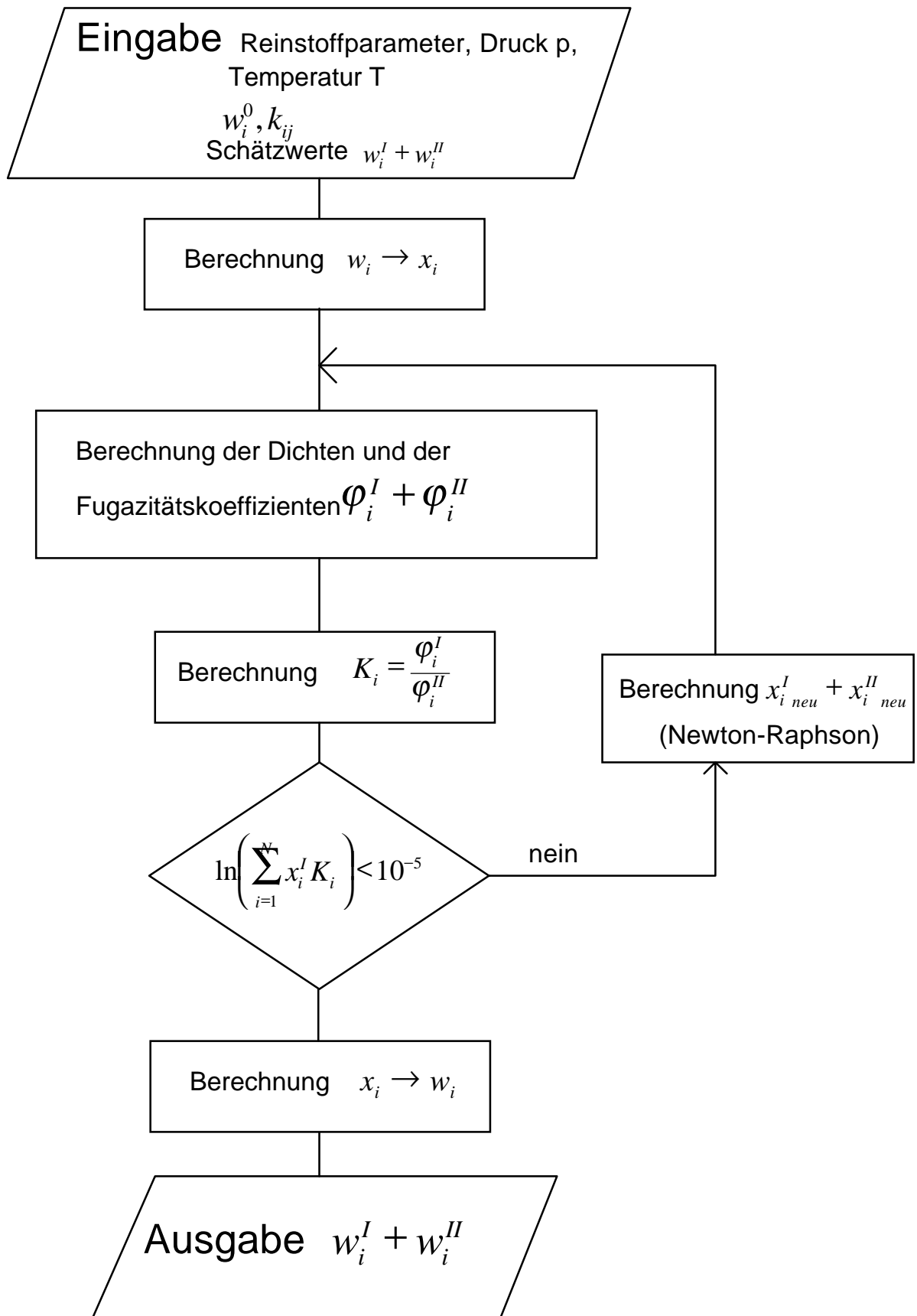


Abb. 8.2.1: Vereinfachter Programmablaufplan von SAFT1

Im Eingabeteil müssen alle Massenbrüche sowie Druck und Temperatur vorgegeben werden. Außerdem müssen für alle Komponenten die Reinstoffparameter des SAFT-Modells und die binären Wechselwirkungsparameter vorgegeben werden. Für die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen sind Schätzwerte anzugeben.

Als erstes erfolgt eine Umrechnung der Massenbrüche in Molenbrüche.

Im anschließenden Iterationsteil werden die Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen berechnet, indem die Fugazitätskoeffizienten aller Komponenten in beiden Phasen mit Hilfe der in Kapitel 4 vorgestellten Methoden ermittelt werden.

Sind alle Fugazitätskoeffizienten bestimmt, so können die Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten (K_i) für alle Komponenten berechnet werden.

$$K_i = \frac{\varphi_i^I}{\varphi_i^{II}} \quad (8.2.1)$$

Ist Ungleichung (8.2.2), die das Aufgehen der Stoffbilanz gewährleistet, erfüllt, werden die berechneten Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen nach Umrechnung der Molenbrüche in Massenbrüche ausgegeben. Außerdem wird der entsprechende Druck und die Temperatur mit angegeben.

Ist die Bedingung nicht erfüllt, werden nach den Regeln der Newton-Raphson-Iteration neue Werte für die Zusammensetzung der beiden Phasen berechnet, und die Iterationschleife wird abermals durchlaufen [Cot85].

$$\ln \left(\sum_{i=1}^N x_i^I \cdot K_i \right) < 10^{-5} \quad (8.2.2)$$

Da das Entmischungsverhalten von Polymerlösungen sehr stark von der Polydispersität des Polymers beeinflusst wird muß dies auch bei den Modellrechnungen berücksichtigt werden. Hier kommt die Pseudokomponentenmethode zur Anwendung, wobei das Polymer in mehrere Pseudokomponenten eingeteilt wird. Es handelt sich hierbei um Modellsubstanzen mit diskreten Molmassen, die in ihrer Summe die Eigenschaften des Polymers wiedergeben. Der Auswahl der Pseudokomponenten kommt bei den Modellierungen eine entscheidende Bedeutung zu, da die Qualität der Ergebnisse sehr stark von einer exakten Wiedergabe der Polymereigenschaften durch die Pseudokomponenten abhängt. Je größer die Anzahl der gewählten Pseudokomponenten ist, desto genauer

können die Systemeigenschaften wiedergegeben werden, allerdings steigt auch der Rechenaufwand mit steigender Anzahl exponentiell an [Doh94b].

Die Einteilung in Pseudokomponenten erfolgte nach der Methode von Laguerre und Gauss, mit deren Hilfe eine integrale Funktion durch eine endliche Anzahl gewichteter Funktionswerte wiedergegeben werden kann [Cot85].

Dazu war es nötig, die experimentell bestimmten Molmassenverteilungen der Polymere, die im Anhang wiedergegeben sind, durch eine Schultz-Funktion (8.2.1) auszudrücken [Sch40]. Dies war durch Anpassung der drei Parameter A , β und Γ an die experimentellen Daten möglich [Kin99].

$$F(M/(g/mol)) = \frac{(M/(g/mol))^{A-1}}{\beta^A \Gamma} \exp\left(-\frac{M/(g/mol)}{\beta}\right) \quad (8.2.1)$$

Die Normierung ist durch folgende Gleichung gegeben.

$$\int_0^{\infty} F(M/(g/mol)) d(M/(g/mol)) = 1 \quad (8.2.2)$$

Die Berechnung der Pseudokomponenten erfolgte mit Hilfe des Programmes CONTHERM, in das die Laguerre-Gauss-Methode implementiert ist [Cot85]. Damit besteht die Möglichkeit, nach Vorgabe der drei Parameter der Schultz-Funktion das Polymer in eine beliebige Anzahl von Pseudokomponenten einzuteilen. Um den Rechenaufwand auf ein vertretbares Maß zu reduzieren, wurden die Modellrechnungen mit SAFT 1 für vier Pseudokomponenten durchgeführt.

Mit Hilfe des vorgestellten Verfahrens konnten die Gleichgewichtsdaten der untersuchten Systeme erstmals unter Berücksichtigung der Polydispersität der Polymere berechnet werden.

Die benötigten Reinstoffparameter der eingesetzten Komponenten sind in Tabelle 8.2.1 zusammengefaßt. Sie wurden der angegebenen Literaturstelle entnommen.

Die Reinstoffparameter der Polymerfraktionen wurden nach Folie [Fol96] bestimmt. Für das temperaturunabhängige Segmentvolumen und den Energieparameter wurden die folgenden konstanten Werte eingesetzt: $V^{00} = 12 \text{ ml/mol}$ und $u^0/k = 210 \text{ K}$. Die

Segmentzahl wurde nach folgender Formel für jede Pseudokomponente aus dem zahlenmittleren Molekulargewicht der Polymerpseudokomponenten berechnet.

$$m = 0,05096 \frac{M_N}{g/mol} \quad (8.2.3)$$

Komponente	V_m^{00} [ml/mol]	m [-]	u^0/k [K]
VA-Copolymer	12,000	Gleichung 8.2.3	210,00
H-Copolymer	12,000	Gleichung 8.2.3	210,00
Vinylacetat	6,948	5,723	191,93
1-Hexen	12,999	4,508	204,71
Ethen	18,157	1,464	212,06
Stickstoff	19,457	1	123,53
Kohlendioxid	13,578	1,417	216,08
n-Butan	12,599	3,458	195,11

Tabelle 8.2.1: Die SAFT-Reinstoffparameter [Hua90]

Die Reinstoffparameter müssen für alle Pseudokomponenten im Eingabeteil von SAFT 1 vorgegeben werden.

Die binären Wechselwirkungsparameter k_{ij} der untersuchen Systeme wurden von Kinzl [Kin99] durch Anpassung an experimentell ermittelte Trübungsdruckdaten erhalten. Das Ziel der Anpassung war, das Minimum der Fehlerfunktion (8.2.4) zu ermitteln.

$$FF = \sum_i^N \left(\frac{p_{\text{exp}}^i - p_{\text{ber}}^i}{p_{\text{exp}}^i} \right)^2 \quad (8.2.4)$$

Hier steht p_{exp} für die experimentell bestimmten Trübungsdrücke und p_{ber} für die modellierten Daten.

Durch Variation der Wechselwirkungsparameter konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, daß die von Kinzl bestimmten Wechselwirkungsparameter zu den exaktesten Ergebnissen führen. Auch wenn die Berechnungen mit Hilfe der Pseudokomponentenmethode durchgeführt werden.

Die Wechselwirkungsparameter zwischen den Pseudokomponenten wurden gleich null gesetzt, da auch hier bei Variation der Parameter keine Verbesserung der Ergebnisse beobachtet werden konnte. Die Variation der Wechselwirkungsparameter zwischen den Pseudokomponenten führten nur zur einer Parallelverschiebung der Koexistenzkurve entlang der y-Achse, was in Abbildung 8.2.2 deutlich wird. Bei geeigneter Wahl der Wechselwirkungsparameter ist es möglich die Abweichungen von den experimentellen Werten im Bereich niedriger Drücke bei fortgeschrittener Entmischung zu verringern, allerdings führt dies zu größeren Ungenauigkeiten im Bereich des Entmischungsdrukkes.

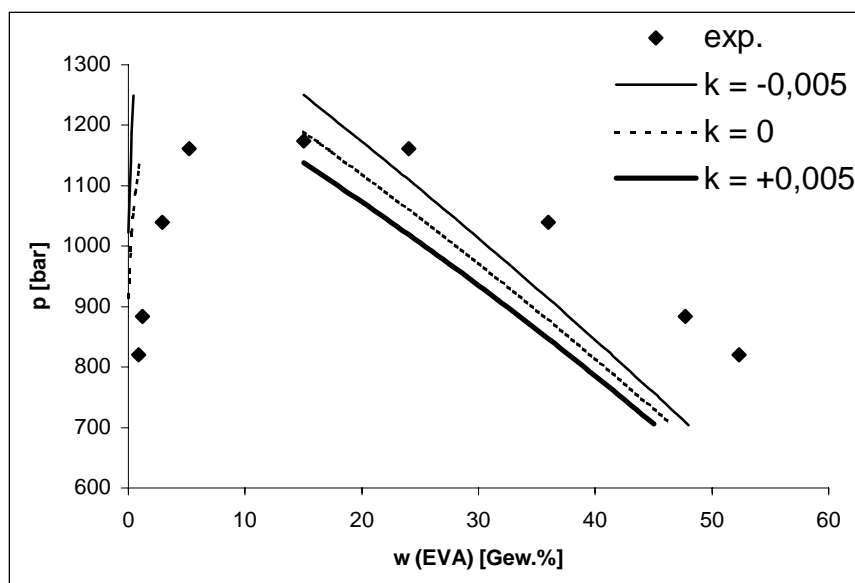


Abb. 8.2.2 Einfluß der Wechselwirkungsparameter (k) zwischen den Polymerpseudokomponenten auf den Verlauf der Koexistenzkurven des Systems EVA /Ethen. Ausgangskonzentration $w(\text{EVA}) = 15 \text{ Gew.}\%$, $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$

Die Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungsparameter kann durch ein Polynom zweiter Ordnung beschrieben werden.

$$k_{ij} = C_1 + C_2(T/K) + C_3(T/K)^2 \quad (8.2.4)$$

Die Konstanten C_1 - C_3 sind in der folgenden Tabelle für alle k_{ij} wiedergegeben. EVA und EH stehen hier für alle Pseudokomponenten der Copolymere.

	C1	C2	C3
$k_{\text{EVA-Ethen}}$	0,0080	0,0002151	-0,00000019
$k_{\text{EVA-VA}}$	0,04108	-0,0000840	0
$k_{\text{EVA-Stickstoff}}$	-0,45816	0,0020308	-0,00000201
$k_{\text{EVA-CO}_2}$	-0,00479	0,0001572	0
$k_{\text{EVA-n-Butan}}$	0,20908	-0,0004248	0
$k_{\text{VA-Ethen}}$	-0,02215	0,0004079	0
$k_{\text{VA-Stickstoff}}$	0,16203	0	0
$k_{\text{VA-CO}_2}$	0,20104	0	0
$k_{\text{VA-n-Butan}}$	0,31266	0	0
$k_{\text{EH-Ethen}}$	-0,02087	0,0003340	-0,00000032
$k_{\text{EH-1-Hexen}}$	0,01971	-0,0000177	0
$k_{\text{EH-Stickstoff}}$	0,33352	-0,0015481	0,000001963
$k_{\text{EH-n-Butan}}$	0,68872	-0,0030116	0,000003700
$k_{\text{1-Hexen-Ethen}}$	0,01421	-0,0000443	0
$k_{\text{1-Hexen-Stickstoff}}$	-0,27562	0,0001210	0
$k_{\text{1-Hexen-n-Butan}}$	0,3629	0	0
$k_{\text{Ethen-Stickstoff}}$	0	0	0
$k_{\text{Ethen-CO}_2}$	0	0	0
$k_{\text{Ethen-n-Butan}}$	0,17481	0	0

Tab. 8.2.2: Die Konstanten zur Berechnung der binären Wechselwirkungsparameter k_{ij} als Funktion der Temperatur [Kin99].

8.2.2 Modellierte Daten der Lösungen des EVA-Copolymers

In den folgenden Grafiken stellen die Linien die berechneten Werte dar, die Punkte geben die experimentell bestimmten Gleichgewichtsdaten wieder.

8.2.2.1 Das System EVA/Ethen

In Abbildung 8.2.2 sind die modellierten Koexistenzkurven des quasibinären Systems EVA/Ethen von Mischungen mit verschiedenen EVA-Ausgangskonzentrationen dargestellt.

Wie aus dieser Abbildung hervorgeht wird die Entmischung der Systeme im experimentell gefundenen Druckbereich von dem Modell qualitativ erfaßt. Ein Vergleich mit den Arbeiten von Kinzl, Nieszporek und Wind zeigt die Überlegenheit des SAFT-Modells gegenüber der PSCT [Kin99, Nie91, Win92].

Allerdings liegt die Mischungslücke bei zu geringen Polymerkonzentrationen. Dies wurde bereits von Kinzl für den Verlauf der modellierten Trübungskurven gefunden [Kin99].

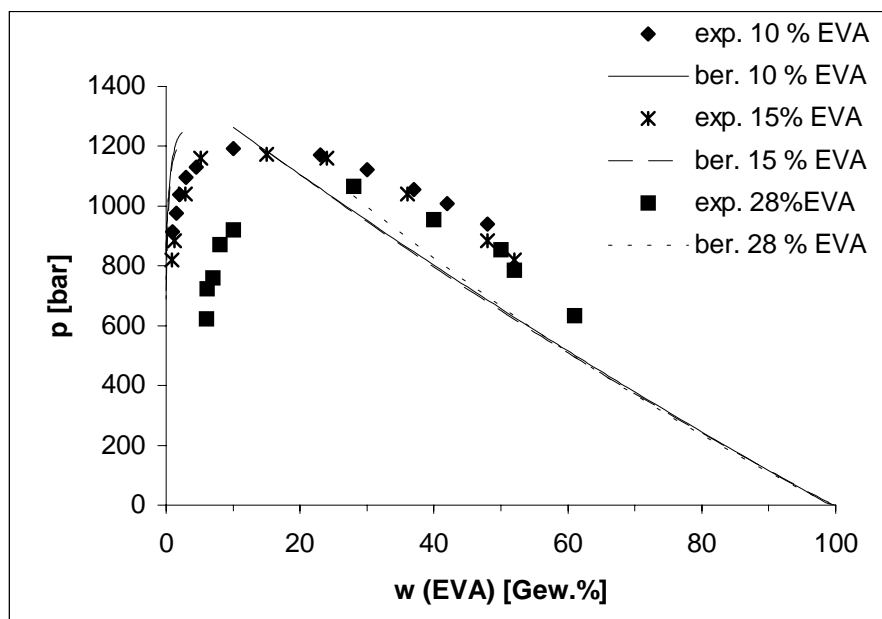


Abb. 8.2.3: Modellierte Koexistenzkurven der Systeme EVA / Ethen bei variablen EVA Ausgangskonzentrationen. $T = 160 \text{ °C}$

Außerdem wird der Einfluß der Polydispersität auf den Verlauf der Koexistenzkurven nur unzureichend wiedergegeben (Abb. 8.2.3). Wie aus dieser Abbildung hervorgeht, hat die Polymerausgangskonzentration einen sehr geringen Einfluß auf den Verlauf der berechneten Koexistenzkurven. Im Experiment wurde jedoch eine deutliche Abhängigkeit von der Polymerausgangskonzentration gefunden, was auf Grund der Polydispersität des Polymers zu erwarten war.

8.2.2.2 Das System EVA/VA/Ethen

Der Einfluß des Comonomers Vinylacetat als Cosolvens auf das Phasenverhalten der quasiternären Mischung EVA/VA/Ethen wird gemäß Abbildung 8.2.4 durch die model-

lierten Daten ebenfalls qualitativ richtig wiedergegeben, allerdings liegt auch hier die Mischungslücke im Bereich zu geringer Polymerkonzentrationen.

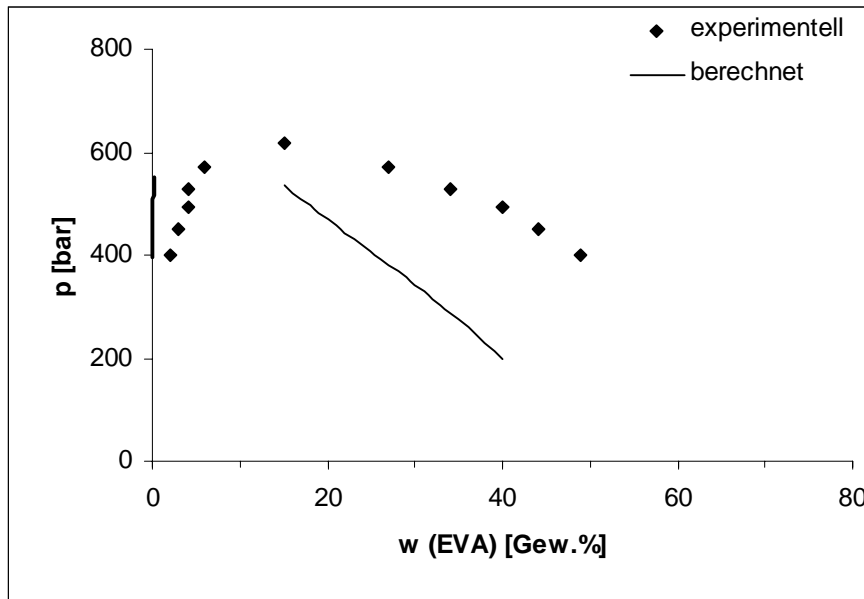


Abb. 8.2.4: Modellierte Koexistenzkurven des Systems EVA/VA/Ethen. Ausgangszusammensetzung: $w(\text{EVA}) = 15$ Gew.%, $w(\text{Ethen})/w(\text{VA}) = 50/50$, $T = 160$ °C.

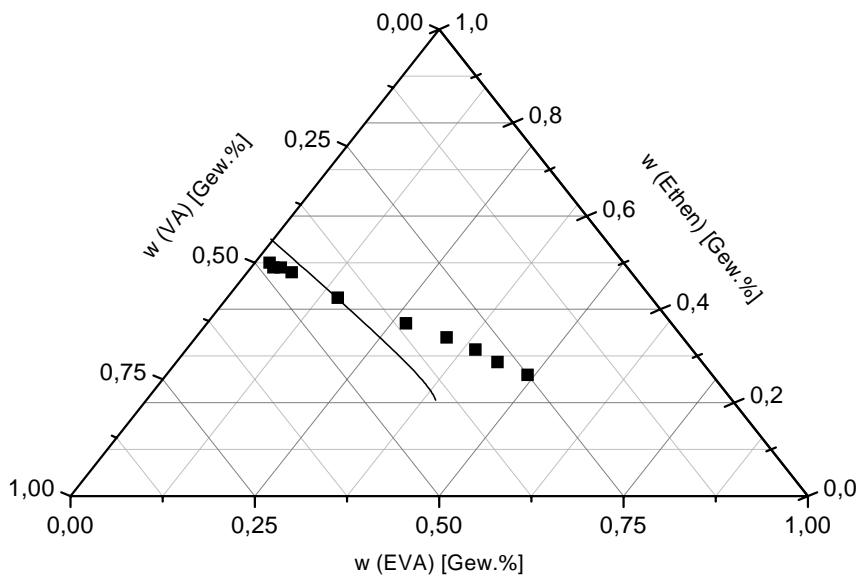


Abb. 8.2.5: Modellierte Phasenzusammensetzungen des Systems EVA/VA/Ethen. Ausgangszusammensetzung: $w(\text{EVA}) = 15$ Gew.%, $w(\text{Ethen})/w(\text{VA}) = 50/50$, $T = 160$ °C.

Bei Drücken unter 150 bar tritt eine Entmischung des Ethen-Vinylacetat-Lösungsmittelgemisches auf, so daß hier ein Dreiphasengleichgewicht vorliegt [Nie91], das durch das Fortran90-Programm SAFT 1 nicht erfaßt werden kann. Es fehlen daher die modellierten Daten für den Druckbereich unter 150 bar.

Wie im Dreiecksdiagramm 8.2.5 deutlich wird, weisen die modellierten Daten auf eine deutliche Anreicherung des Vinylacetats in der polymerreichen Phase mit abnehmendem Druck hin, was experimentell allerdings nicht bestätigt werden konnte.

8.2.2.3 Die Systeme EVA/Ethen/Inertgas

Wie aus Abbildung 8.2.6 hervorgeht, wird die Eigenschaft des Inertgases Stickstoff als Antisolvens durch die berechneten Werte sehr gut wiedergegeben. Die Entmischung des Systems findet bereits bei höheren Drücken statt und damit ist die Koexistenzkurve zu einem höheren Druckniveau hin verschoben.

Im Vergleich zu den experimentellen Werten liegt die Mischungslücke bei etwas zu geringen Polymeranteilen, wie es von den bereits besprochenen Systemen bekannt ist.

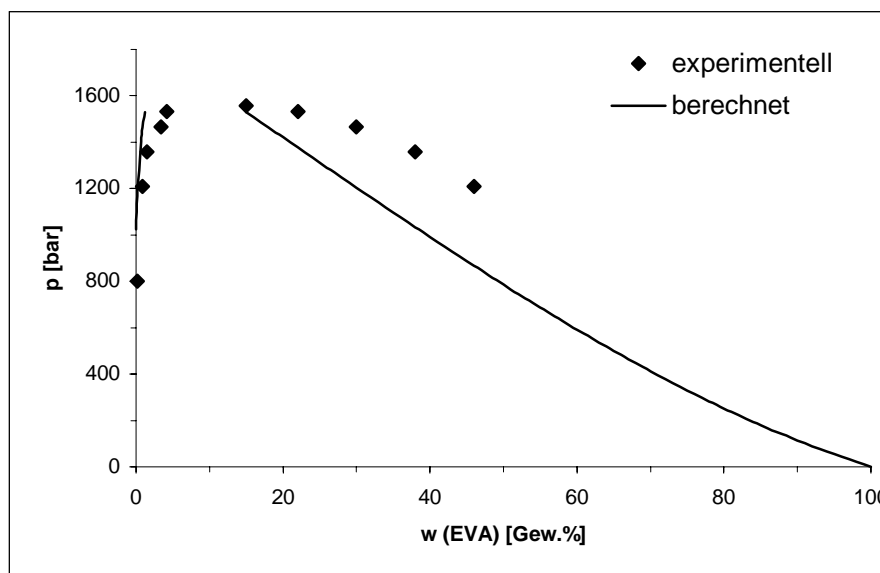


Abb. 8.2.6: Modellierter Koexistenzkurve des Systems EVA/Ethen/Stickstoff. Ausgangskonzentrationen: $w(\text{EVA}) = 15 \text{ Gew.}\%$, $w(\text{Stickstoff}) = 10 \text{ Gew.}\%$, $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$.

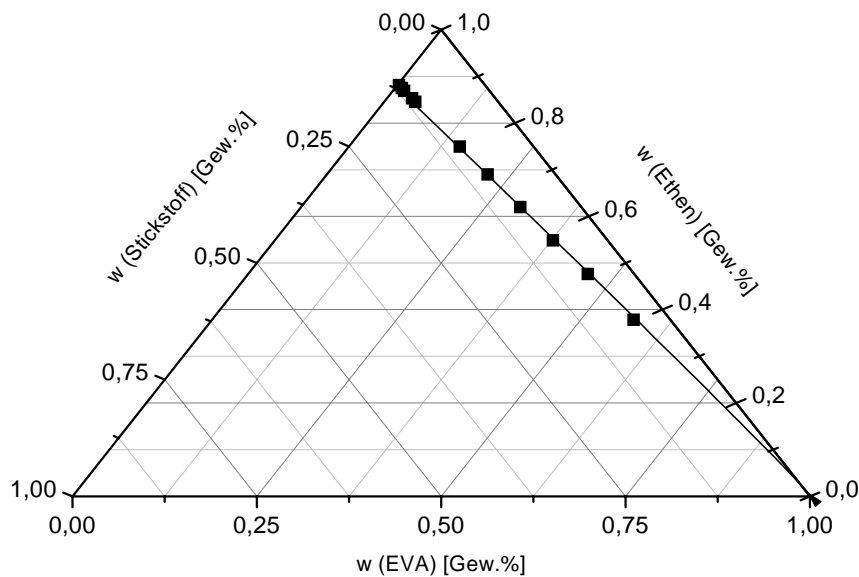


Abb. 8.2.7: Modellierte Phasenzusammensetzungen des Systems EVA/Ethen/Stickstoff. Ausgangskonzentrationen: $w(\text{EVA}) = 15 \text{ Gew.}\%$, $w(\text{Stickstoff}) = 10 \text{ Gew.}\%$, $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Darstellung der berechneten Werte neben den experimentell bestimmten Daten im Dreiecksdiagramm (Abb. 8.2.7) verdeutlicht die gute Übereinstimmung der berechneten und experimentell bestimmten Gleichgewichtsdaten. Der Verlauf der Kurve deutet auf eine leichte Verschiebung des Verhältnisses von Ethen/Stickstoff zu Gunsten des Ethens in der Gelphase hin. Der Druckbereich, in dem dies deutlich wird, konnte experimentell jedoch nicht erreicht werden, da wegen der stark fortgeschrittenen Entmischung des Systems der Polymeranteil in der Gelphase sehr groß war. Damit war eine Probenahme auf Grund der hohen Viskosität dieser Phase nicht mehr möglich.

Der Einfluß des Kohlendioxids wird durch das SAFT-Modell ebenfalls richtig erfaßt, was in Abbildung 8.2.8 deutlich wird. Die Mischbarkeit der Systemkomponenten ist auf Grund des schwachen Antisolvenseffektes des Kohlendioxids im Vergleich zu der inertgasfreien Mischung leicht verschlechtert.

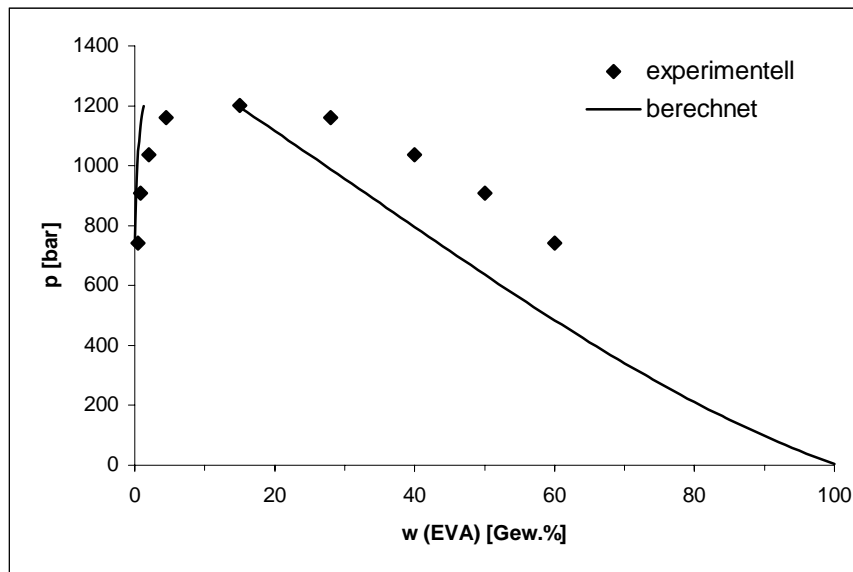


Abb. 8.2.8: Modellierte Koexistenzkurve des Systems EVA/Ethen/Kohlendioxid. Ausgangskonzentrationen: $w(\text{EVA}) = 15 \text{ Gew.}\%$, $w(\text{CO}_2) = 10 \text{ Gew.}\%$, $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$.

Auch bei diesem System ist die Mischungslücke im Falle der modellierten Werte zu geringeren Polymeranteilen hin verschoben. Die berechneten Werte für die Polymeranteile in beiden Phase sind geringer als die experimentell gefundenen.

Das Verhältnis von Ethen zu Kohlendioxid ist über den gesamten Druckbereich in beiden Phasen konstant. Dieses Verhalten wurde auch im Experiment gefunden.

Im Falle der n-Butan enthaltenden Mischung wird der Einfluß des Inertgases durch das Modell ebenfalls richtig beschrieben (Abb. 8.2.9). Die Koexistenzkurven sind wie der Trübungspunkt zu geringeren Drücken hin verschoben, da n-Butan als Cosolvens wirkt und daher die Mischbarkeit der Komponenten verbessert.

Aus Abbildung 8.2.10 geht hervor, daß sich das Verhältnis von Ethen zu n-Butan in der Gelphase zu Gunsten des Butans verschiebt. Allerdings ist diese Verschiebung erst bei stark fortgeschrittener Entmischung deutlich ausgeprägt, so daß sie experimentell nicht bestätigt werden konnte.

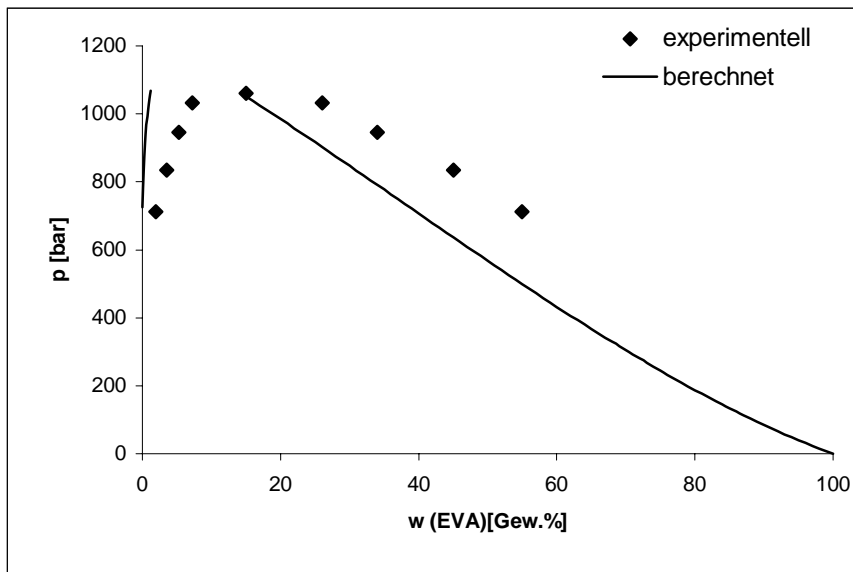


Abb. 8.2.9: Modellerte Koexistenzkurve des Systems EVA/Ethen/n-Butan. Ausgangskonzentrationen: $w(\text{EVA}) = 15 \text{ Gew.}\%$, $w(\text{n-Butan}) = 10 \text{ Gew.}\%$, $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$.

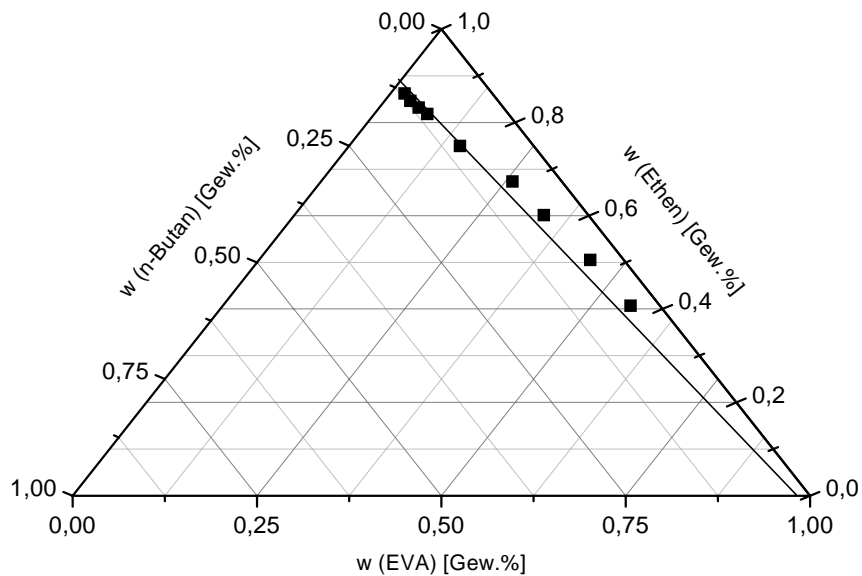


Abb. 8.2.10: Modellerte Phasenzusammensetzungen des Systems EVA/Ethen/n-Butan. Ausgangskonzentrationen: $w(\text{EVA}) = 15 \text{ Gew.}\%$, $w(\text{n-Butan}) = 10 \text{ Gew.}\%$, $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$.

8.2.3 Modellierete Daten der Lösungen des EH-Copolymers

Im folgenden Abschnitt werden die mit Hilfe der SAFT-Zustandsgleichung modellierten Koexistenzdaten der Systeme, die das EH-Copolymer enthalten, vorgestellt und mit den experimentellen Daten verglichen. Auch hier geben die Linien die berechneten Werte wieder und die Punkte stehen für experimentell ermittelte Daten.

8.2.3.1 Das System EH/Ethen

Abbildung 8.2.11 zeigt die berechnete Koexistenzkurve des Systems EH-Copolymer/Ethen mit einem Ausgangspolymeranteil von 15 Gew.% bei einer konstanten Temperatur von 160 °C. Wie hier deutlich wird, ist das Modell in der Lage, die Entmischung des Systems im experimentell bestimmten Druckbereich zu beschreiben. Allerdings liegt die Mischungslücke wie im Falle der Lösungen des EVA-Copolymers bei zu geringen Polymeranteilen. Die berechneten Polymergehalte der beiden koexistierenden Phasen sind im gesamten Druckbereich geringer als die experimentell bestimmten.

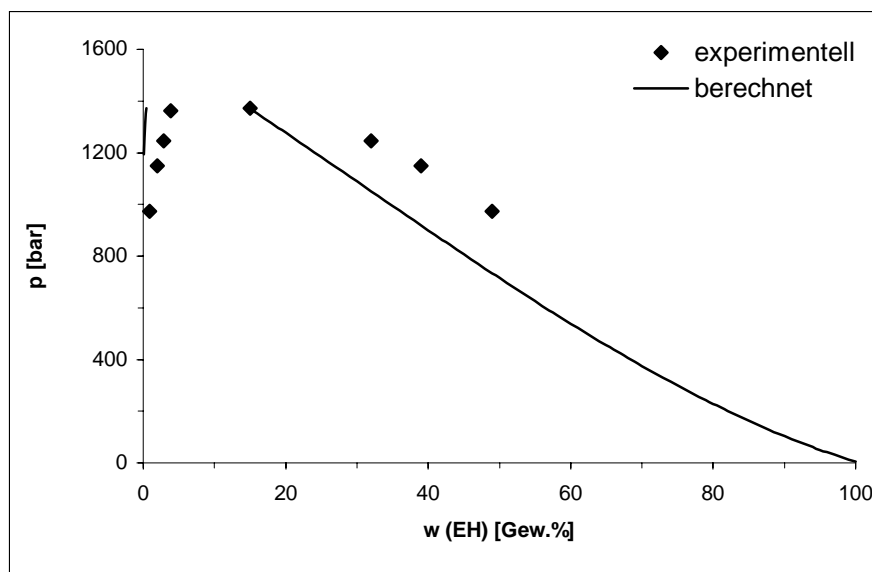


Abb. 8.2.11: Modellierete Koexistenzkurve des Systems EH-Copolymer/Ethen. Ausgangskonzentration $w(\text{EH}) = 15$ Gew.%, $T = 160$ °C.

8.2.3.2 Das System EH/1-Hexen/Ethen

Bei der Entmischung des hexenhaltigen Systems tritt bei Drücken unter 100 bar eine dritte Phase auf [Kun83], die mit Hilfe des Programms SAFT 1 nicht erfaßt werden kann. Daher wurden für den Druckbereich unter 100 bar keine Berechnungen durchgeführt.

Der Einfluß des 1-Hexens kann durch das SAFT-Modell richtig wiedergegeben werden (Abb. 8.2.12).

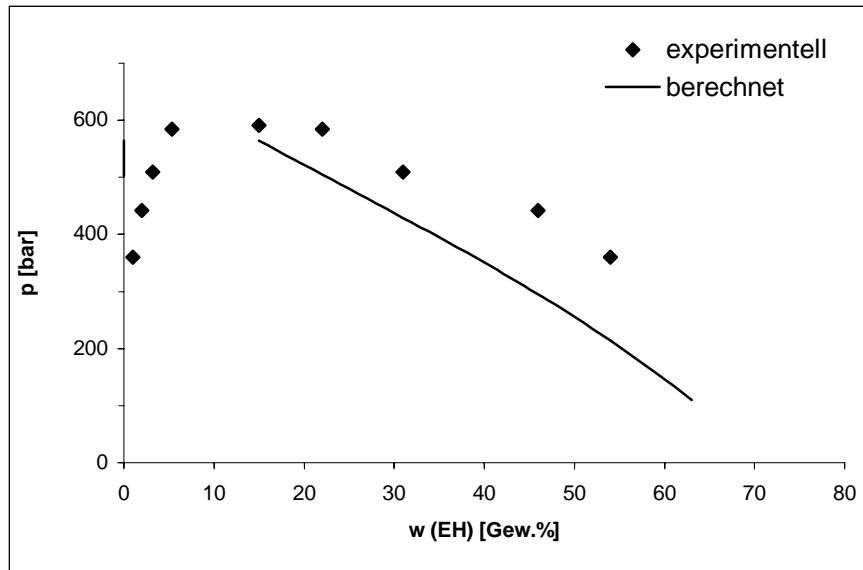


Abb. 8.2.12: Modellierte Koexistenzkurve des Systems EH-Copolymer/1-Hexen/Ethen. Ausgangszusammensetzung: $w(\text{EH}) = 15 \text{ Gew.}\%$, $w(1\text{-Hexen})/w(\text{Ethen}) = 50/50$, $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$.

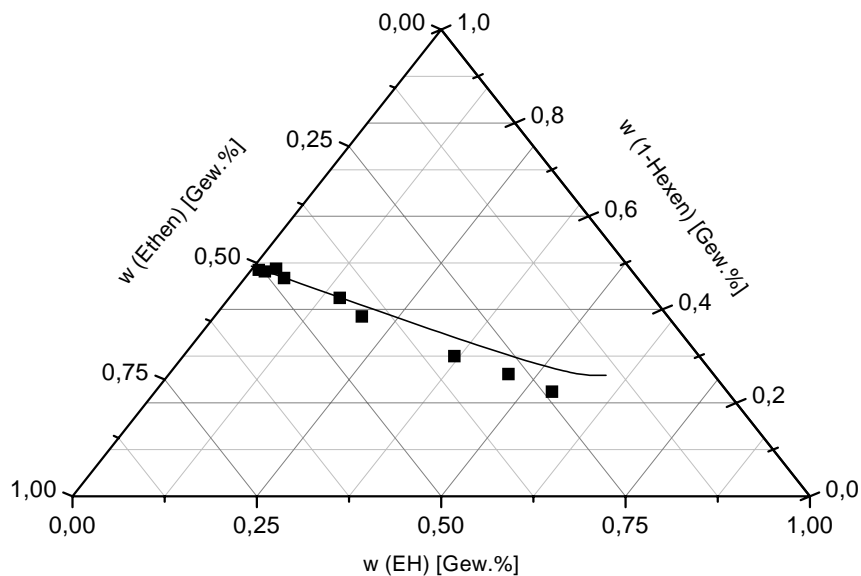


Abb. 8.2.13: Modellierte Phasenzusammensetzungen des Systems EH/1-Hexen/Ethen. Ausgangszusammensetzung: $w(\text{EH}) = 15 \text{ Gew.}\%$, $w(\text{EH})/w(\text{Ethen}) = 50/50$, $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$.

Bei den modellierten Daten wird im Vergleich mit dem quasibinären System eine Verschiebung der Koexistenzkurve zu geringeren Drücken hin beobachtet, was mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt. Wie im Falle der quasibinären Mischung liegt auch hier die modellierte Mischungslücke bei zu geringen Polymerkonzentrationen. Der Polymeranteil in der Solphase, der durch die Modellierung erhalten wurde, fällt deutlich zu gering aus. Auch der Anteil in der Gelphase liegt unterhalb der experimentell bestimmten Werte.

An der Auftragung der Koexistenzdaten im Dreiecksdiagramm (Abb. 8.2.13) ist zu erkennen, daß die berechneten Daten auf eine leichte Anreicherung des 1-Hexens in der Gelphase hindeuten. Dies konnte experimentell jedoch nicht bestätigt werden.

8.2.3.3 Die Systeme EH/Ethen/Inertgas

Die starken Antisolvenseigenschaften des Stickstoffs werden durch die berechneten Daten auch bei den Lösungen des EH-Copolymers richtig wiedergegeben.

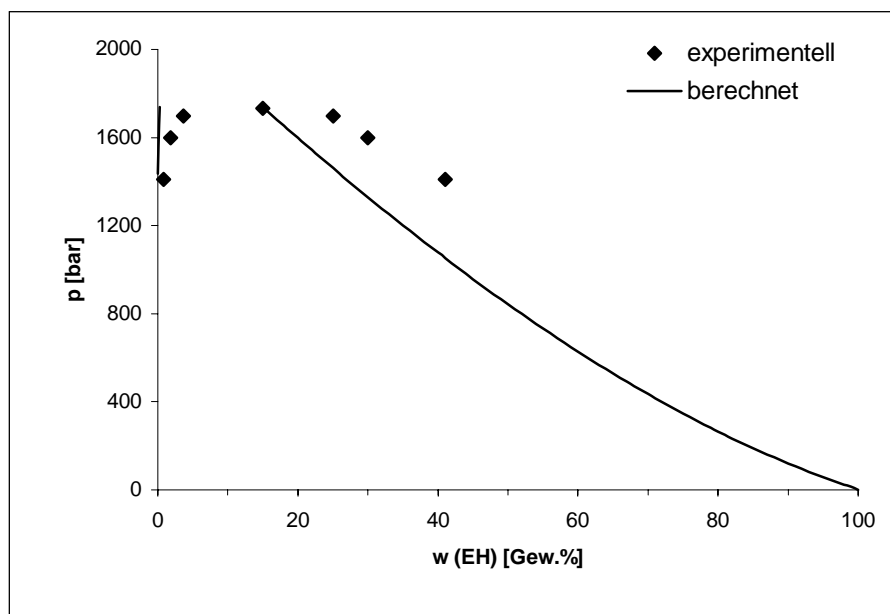


Abb. 8.2.14: Modellerte Koexistenzkurve des Systems EH/Ethen/Stickstoff. Ausgangskonzentrationen: $w(\text{EH}) = 15 \text{ Gew.}\%$, $w(\text{Stickstoff}) = 10 \text{ Gew.}\%$, $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die in Abb. 8.2.14 dargestellte Koexistenzkurve ist im Vergleich zum binären System zu deutlich höheren Drücken hin verschoben. Dies konnte bereits bei der experimentell bestimmten Koexistenzkurve gezeigt werden.

Wie im Falle der quasibinären und der 1-Hexen enthaltenden Systeme liegt auch beim stickstoffhaltigen System die Mischungslücke im Bereich zu geringer Polymerkonzentrationen. Im Bereich geringer Drücke zeigen die modellierten Werte eine leichte Anreicherung des Ethens in der Solphase (Abb. 8.2.15), was allerdings auf Grund der hohen Copolymeranteile in der Gelphase und der damit verbundenen hohen Viskosität der Mischung nicht experimentell überprüft werden konnte.

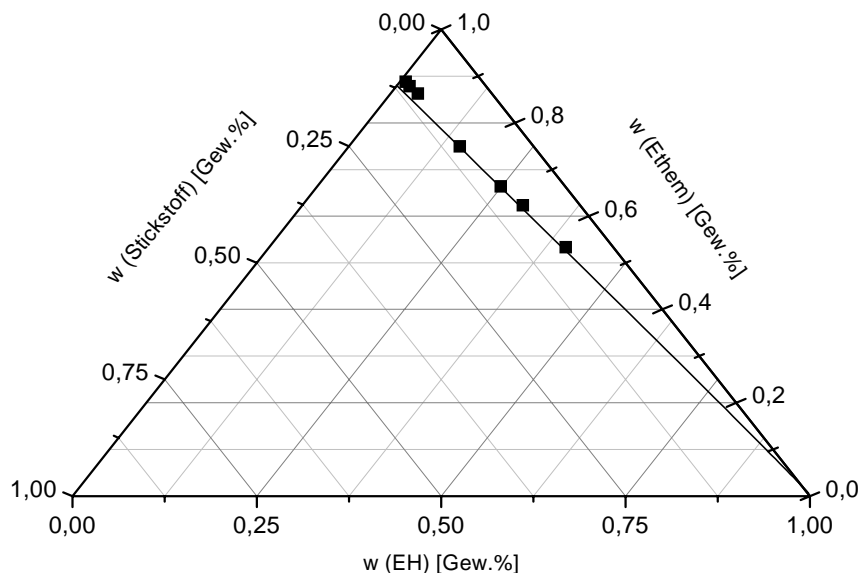


Abb. 8.2.15: Modellierte Phasenzusammensetzungen des Systems EH/Ethen/Stickstoff. Ausgangskonzentrationen: $w(\text{EH}) = 15 \text{ Gew.}\%$, $w(\text{Stickstoff}) = 10 \text{ Gew.}\%$, $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$.

Auch der Einfluß des Kohlendioxids kann mit Hilfe des SAFT-Modells richtig erfaßt werden. Die in Abb. 8.2.16 dargestellte Koexistenzkurve des kohlendioxidhaltigen Systems liegt geringfügig über der Kurve der inertgasfreien Mischung. Diese Verhältnisse wurden auch im Experiment gefunden.

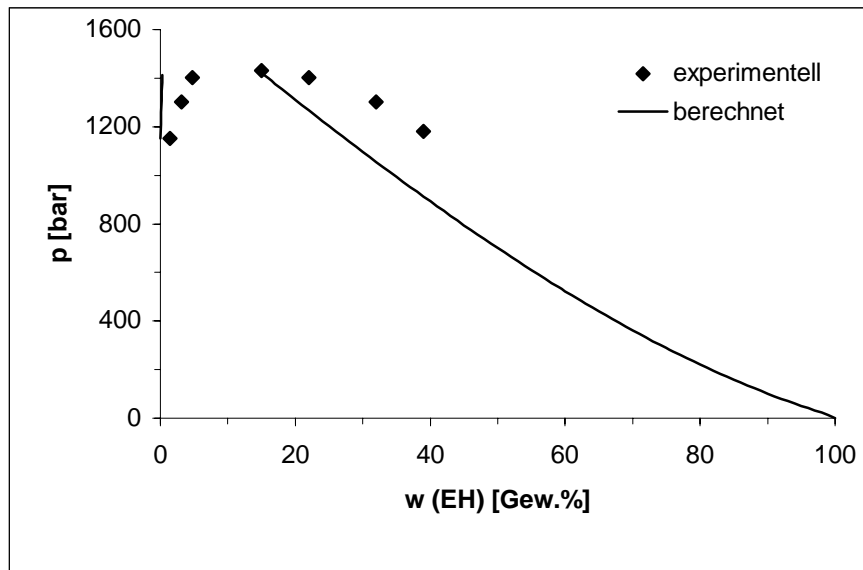


Abb. 8.2.16: Modellierte Koexistenzkurve des Systems EH/Ethen/Kohlendioxid. Ausgangskonzentrationen: $w(\text{EH}) = 15 \text{ Gew.}\%$, $w(\text{Kohlendioxid}) = 10 \text{ Gew.}\%$, $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$.

Das Verhältnis von Kohlendioxid zu Ethen ändert sich auch bei zunehmender Entmischung des Systems nicht, was im Einklang mit den experimentellen Daten steht.

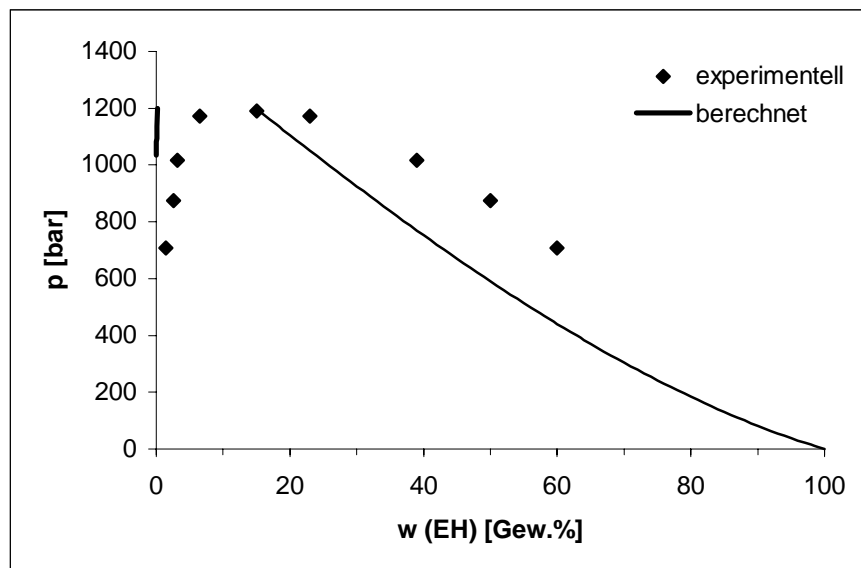


Abb. 8.2.17: Modellierte Koexistenzkurve des Systems EH/Ethen/n-Butan. Ausgangskonzentrationen: $w(\text{EH}) = 15 \text{ Gew.}\%$, $w(\text{n-Butan}) = 10 \text{ Gew.}\%$, $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$.

Beim butanhaltigen System (Abb. 8.2.17) konnte der Cosolvenseffekt des Butans mit Hilfe der modellierten Werte ebenfalls richtig wiedergegeben werden, was an einer Absenkung der Koexistenzkurve zu geringeren Drücken hin zu erkennen ist

Das n-Butan reichert sich in der polymerreichen Gelphase an, wie im Dreiecksdiagramm 8.2.18 zu erkennen ist. Dieser Effekt ist allerdings im experimentell zugänglichen Bereich nur sehr schwach ausgeprägt, so daß er nicht experimentell verifiziert werden konnte.

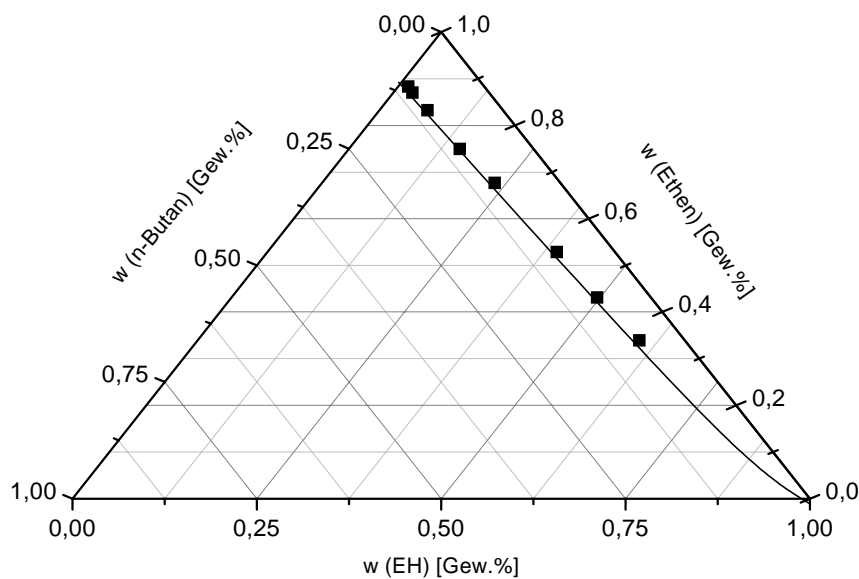


Abb. 8.2.18: Modellierte Phasenzusammensetzungen des Systems EH/Ethen/n-Butan.
Ausgangskonzentrationen: $w(\text{EH}) = 15 \text{ Gew.}\%$,
 $w(\text{n-Butan}) = 10 \text{ Gew.}\%$, $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$.

8.2.4 Bewertung der modellierten Ergebnisse

Mit Hilfe der Statistical-Associating-Fluid-Theorie war es erstmals möglich das Phasenverhalten der Copolymer/Comonomer/Ethen und Copolymer/Ethen/Inertgas-Mischungen unter Berücksichtigung der Polydispersität der Copolymere zu modellieren. Der löslichkeitsverbessernde Einfluß der Comonomere Vinylacetat und 1-Hexen, der im Experiment gefunden wurde, konnte qualitativ richtig wiederzugeben werden. Die modellierten Koexistenzkurven der comonomerhaltigen Systeme lagen im Ver-

gleich zu den quasibinären Copolymer-Ethen-Mischungen in einem niedrigeren Druckbereich.

Auch die verschiedenen Einflüsse der Inertgase konnten durch die modellierten Daten richtig wiedergegeben werden. Der Zusatz der Inertgase Stickstoff und Kohlendioxid führte in allen Systemen zu einer Verschiebung der Koexistenzkurven zu höheren Drücken hin, wie von den experimentellen Daten her bekannt war. Auch die Wirkung des Stickstoffs als stärkeres Antisolvens im Verhältnis zu Kohlendioxid wurde richtig wiedergegeben. Die Cosolvenseigenschaften des n-Butans konnten mit Hilfe des SAFT-Modells ebenfalls richtig vorhergesagt werden.

Der Einfluß der Polydispersität der Polymere konnte von diesem Modell jedoch nur unzureichend beschrieben werden. Der Verlauf der berechneten Koexistenzkurven der Systeme Copolymer/Ethen zeigt nur eine geringe Abhängigkeit von der Ausgangspolymerkonzentration in der homogenen Lösung. Diese Abhängigkeit stellt jedoch eine charakteristische Eigenschaft polydispenser Systeme dar. Wurden die Polymere für die Modellierungen in eine größere Anzahl von Pseudokomponenten aufgeteilt, führte dies im Falle der quasibinären Systeme zu keiner Verbesserung der Resultate.

Die berechnete Mischungslücke lag, verglichen mit den experimentell bestimmten Kurven, bei allen untersuchten Systemen im Bereich zu geringer Polymerkonzentrationen. Dieses Phänomen wurde bereits von Kinzl im Zusammenhang mit der Modellierung der Trübungskurven der untersuchten Systeme beschrieben [Kin99].

Ein entscheidender Vorteil bei der Modellierung von Phasengleichgewichtsdaten liegt darin, daß auch für experimentell nicht zugängliche Bereiche Vorhersagen getroffen werden können. So konnte mit Hilfe des SAFT-Modells eine Veränderung der relativen Verhältnisse der Lösungsmittelkomponenten im Bereich niedriger Drücke vorhergesagt werden. Diese Daten sind experimentell auf Grund der hohen Viskosität der Mischung nicht zugänglich.

Die Abweichungen der berechneten Daten von den gemessenen können verringert werden, wenn die binären Wechselwirkungsparameter an experimentelle Daten angepaßt werden, die für Systeme bestimmt wurden, welche nur eine Fraktion der eingesetzten

Polymere enthalten. Die Polymerfraktionen sind dann als Pseudokomponenten im Modell einzusetzen. Diese Vorgehensweise erfordert einen erheblich höheren experimentellen und rechnerischen Aufwand, der leistungsfähigere Rechner voraussetzt. Diese Vorgehensweise führt mit großer Wahrscheinlichkeit zu exakteren Ergebnissen, da die Eigenschaften der Polymere genauer erfaßt werden können.

9. Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse

Der sichere und ökonomische Betrieb von Hochdruckanlagen zur Homopolymerisation von Ethen und der Copolymerisation mit geeigneten Comonomeren setzt genaue Kenntnisse über das Phasenverhalten der beteiligten Copolymer-Ethen-Comonomer-Mischungen in einem breiten Druck- und Temperaturbereich voraus.

Auch muß der Einfluß von Inertgasen, die aus Verunreinigungen der eingesetzten Komponenten stammen, berücksichtigt werden.

Außerdem kann der gezielte Zusatz von Inertgasen, die als Antisolventien wirken, zur Reaktionsmischung zu einer Reduktion der Rekompansionskosten der im Kreis geführten Comonomere führen, denn die Reaktionsmischung muß zur Polymerabscheidung in diesem Falle nicht so stark entspannt werden wie bei inertgasfreien Systemen.

Das Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluß verschiedener Inertgase auf das Phasenverhalten von Lösungen eines Ethen-Vinylacetat-Copolymers und eines Ethen-1-Hexen-Copolymers in überkritischem Ethen aufzuzeigen.

Bei den eingesetzten Inertgasen handelte es sich um Helium, Stickstoff, Methan, Kohlendioxid und n-Butan.

Außerdem sollte die Veränderung des Phasenverhaltens beim Zusatz der Comonomere Vinylacetat und 1-Hexen untersucht werden.

Zu diesem Zweck wurden Koexistenzkurven der Systeme EVA-Copolymer/Ethen/Vinylacetat/Inertgas und EH-Copolymer/Ethen/1-Hexen/Inertgas sowie der quasibinären und quasiternären Untersysteme aufgenommen. .

Als Meßapparatur stand ein Hochdruckautoklav mit Sichtfenster zur Verfügung, der mit einem geeigneten Druckkompensationssystem ausgestattet war. Dies ließ eine Probenahme bei konstantem Druck zu. Die Analyse der bei verschiedenen Drücken entnommenen Proben führte zu den Phasenzusammensetzungen im heterogenen Bereich und damit zu den Koexistenzkurven der Systeme.

Die Trübungsdrücke wurden durch Beobachtung der Mischung bei schrittweiser Druckabsenkung bestimmt.

Da die experimentellen Methoden zur Bestimmung von Phasengleichgewichten unter hohen Drücken sehr zeit- und kostenintensiv sind, wurden schon viele Versuche unter-

nommen, das Phasenverhalten polymerhaltiger Systeme unter hohen Drücken zu modellieren.

In der Literatur werden verschiedene Ansätze zur Modellierung des Phasenverhaltens dieser Systeme diskutiert, allerdings sind nur wenige in der Lage, den besonderen Anforderungen bei der Berechnung der Phasengleichgewichte von Polymerlösungen in überkritischem Ethen zu genügen. Die besten Ergebnisse wurden mit Ansätzen erzielt, die sich von der Störungstheorie ableiten, wie die PHCT, die PSCT und die SAFT [Tap75, Doh94c, Fol95].

In den Arbeiten von Kinzl und Folie wird deutlich, daß die Statistical Associating Fluid Theorie den besten Ansatz zur Berechnung der Phasengleichgewichte der polymerhaltigen Systeme darstellt [Kin99, Fol96].

Grundlage des Berechnungsverfahrens ist die SAFT-Zustandsgleichung, die in der Lage ist, bei Vorgabe von drei Reinstoffparametern pro Komponente die p-V-T- Daten von Polymerlösungen in überkritischen Gasen im gesamten Dichtebereich richtig wiederzugeben.

Ist die Druckabhängigkeit des molaren Volumens eines Systems bekannt, so kann mit Hilfe iterativer Verfahren unter Berücksichtigung der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen das Phasenverhalten berechnet werden.

Das von Radosz entwickelte FORTRAN-Programm SAFT 1 nutzt diese Vorgehensweise und wurde daher zur Modellierung der Phasengleichgewichte der untersuchten Systeme eingesetzt.

Im Falle der quasibinären Systeme wurde im Rahmen dieser Arbeit ein isothermes Phasendiagramm für ein EVA-Ethen-Gemisch aufgenommen. Es konnte deutlich gemacht werden, daß die Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen nicht wie im Falle monodisperser Systeme durch die Trübungskurve beschrieben werden können, sondern daß zu einer exakten Wiedergabe des Phasenverhaltens des Systems auch die Koexistenzkurven und die Schattenkurve benötigt werden. Die Koexistenzkurven, welche die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im heterogenen Bereich beschreiben, wurden experimentell bestimmt, die Schattenkurve konnte durch Extrapolation der Koexistenzkurven auf die Höhe der Trübungsdrücke erhalten werden.

Der Zusatz der Comonomere zu den quasibinären Copolymer-Ethen-Gemischen bewirkte sowohl bei dem EVA-Copolymer als auch bei dem EH-Copolymer eine Verbes-

serung der Löslichkeit, wie bereits aus der Literatur bekannt ist [Nie91] [Kun83]. Mit steigendem Comonomeranteil fällt der Trübungsdruck des Systems und die Koexistenzkurven liegen in einem geringeren Druckbereich.

Eine Änderung des Verhältnisses von Ethen zu Comonomer in den koexistierenden Phasen konnte auch bei fortschreitender Entmischung in beiden Fällen nicht beobachtet werden.

Die Cosolvenseigenschaften der Comonomere sind ebenso bei den inertgashaltigen Systemen deutlich zu erkennen. Auch hier wirken die Comonomere als Löslichkeitsvermittler, indem sie den Unterschied im freien Volumen der Lösungsmittelkomponenten und der Copolymere herabsetzen und damit einer entropisch bedingten Entmischung entgegenwirken.

Im Falle des Systems EVA/Ethen/VA/Methan konnte gezeigt werden, daß ein zunehmender VA-Anteil in der Mischung neben einer Verschiebung der Koexistenzkurven zu geringeren Drücken auch zu einer Verschiebung der kritischen Polymerkonzentration zu höheren Konzentrationen führt.

Die verschiedenen Inertgase beeinflussen wegen ihrer unterschiedlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften das Phasenverhalten der untersuchten Copolymer-Ethen-Comonomer-Systeme in unterschiedlicher Weise.

Im Experiment konnte gezeigt werden, daß die Inertgase Helium, Stickstoff, Methan und Kohlendioxid als Antisolventien wirken. Ihr Zusatz führt zu einer verringerten Mischbarkeit der Copolymer-Ethen- und Copolymer-Ethen-Comonomer-Systeme. Helium hat den stärksten Antisolvenseffekt gefolgt von Stickstoff und Methan. Bei Kohlendioxid ist diese Eigenschaft am schwächsten ausgeprägt.

Ursache für dieses Verhalten ist nach der Regel von Prigogine die bessere Löslichkeit der Gase im Comonomergemisch als in der Copolymerschmelze, was auf den großen Unterschied im freien Volumen der Gase und der Copolymere im untersuchten Druck- und Temperaturbereich zurückzuführen ist.

N-Butan verbessert als einziges der eingesetzten Inertgase die Mischbarkeit der Copolymer-Comonomer-Mischungen. Es wirkt als Lösungsvermittler, indem es die Unterschiede im freien Volumen zwischen den Comonomeren und den Copolymeren verringert, wie es auch bei den Comonomeren Vinylacetat und 1-Hexen der Fall ist.

Der Vergleich der lösungsvermittelnden Eigenschaften von n-Butan und 1-Hexen zeigt, daß mit zunehmender Kettenlänge die lösungsvermittelnde Wirkung des Kohlenwasserstoffs zunimmt.

Es konnte gezeigt werden, daß sich das Verhältnis der Comonomere und Inertgase in den koexistierenden Phasen im untersuchten Druckbereich nicht ändert. Die Regel von Prigogine kann daher als Näherung auf die quaternären Systeme ausgedehnt werden.

Die stark unterschiedlichen Eigenschaften zwischen Copolymeren, Comonomeren und Inertgasen stellen sehr hohe Anforderungen an thermodynamische Modelle, die das Phasenverhalten dieser Systeme beschreiben sollen.

Die SAFT-Zustandsgleichung ist in der Lage, diesen Anforderungen zu genügen. Dem SAFT-Modell liegt ein Modellfluid aus gleich großen Segmenten zu Grunde. Zwischen den Segmenten können kovalente, Dipol-Dipol- und Dispersionswechselwirkungen auftreten. Daher ist die Zustandsgleichung in einem breiten Dichtebereich anwendbar und weiterhin in der Lage, den stark unterschiedlichen Teilchengrößen zwischen Polymeren und Monomeren Rechnung zu tragen.

Die Gleichgewichtsdaten wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals unter Berücksichtigung der Polydispersität der Polymere modelliert. Dies erfolgte durch Beschreibung der Polymere mit Hilfe von Polymerpseudokomponenten, die in ihrer Summe die Eigenschaften der Polymere wiedergeben.

Die Co- und Antisolvenseffekte der Inertgase und der Comonomere konnten durch die modellierten Daten richtig wiedergegeben werden, auch der Verlauf der Koexistenzkurven stimmt mit den experimentell bestimmten Kurven überein. Selbst im Bereich der kritischen Polymerkonzentration konnten die Gleichgewichtsdaten modelliert werden, was das SAFT-Modell gegenüber anderen Modellen auszeichnet.

Die Koexistenzkurven lagen jedoch im Bereich zu geringer Polymerkonzentrationen und der Einfluß der Ausgangscopolymerkonzentration auf die Entmischung wurde im Falle beider Copolymere nicht richtig wiedergegeben.

Die modellierten Ergebnisse deuten auf eine starke Anreicherung der Comonomere in der polymerreichen Phase hin, was experimentell nicht bestätigt werden konnte.

Die erhaltenen experimentellen Daten tragen zum besseren Verständnis des Phasenverhaltens fluider polymerhaltiger Systeme bei. Außerdem ermöglichen sie eine Optimie-

rung großtechnischer Hochdruckanlagen zur Herstellung von Ethen-Vinylacetat- und Ethen-1-Hexen-Copolymeren, insbesondere im Bereich der Abscheidersysteme.

Im Falle der modellierten Werte konnte gezeigt werden, daß das von Radosz entwickelte Programm SAFT1, welches die SAFT-Zustandsgleichung zur Berechnung von Phasengleichgewichten nutzt, in der Lage ist, die Einflüsse der Inertgase und der Comonomere auf das Entmischungsverhalten der Copolymer-Ethen-Comonomer-Inertgas-Systeme im gesamten Dichtebereich qualitativ richtig wiederzugeben. Es wurden jedoch quantitative Abweichungen zwischen den modellierten und experimentellen Daten gefunden, die besonders im Falle der comonomerhaltigen Systeme deutlich werden.

Die Unzulänglichkeiten des Berechnungsverfahrens können durch weitere Anpassung aller binären Wechselwirkungsparameter an eine größere Anzahl von experimentellen Werten verringert werden. Außerdem kann die Anzahl der berücksichtigten Pseudokomponenten beim Einsatz leistungsfähigerer Rechner erhöht werden, was ebenfalls zu exakteren Ergebnissen führen wird.

Ein Vergleich der modellierten Daten mit Literaturwerten, die mit Hilfe der PSCT berechnet wurden zeigt trotz der genannten Schwächen die deutliche Überlegenheit des SAFT-Modell gegenüber der PSCT und anderer Modelle.

10. Literatur

- [Abr75] D. Abrams, J.M. Prausnitz, *AIChE J* **1975**, *21*, 116.
- [Ald72] B.J. Alder, D.A. Young, M.A. Mark, *J.Chem. Phys.* **1972**, *56*, 3013
- [Ang74] S. Angus, *International Thermodynamic Tables* **1974**, Butterworths, London.
- [Atk90] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim **1990**, 212-216.
- [Atk90a] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim **1990**, 200-201.
- [Atk90b] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim **1990**, 29-30.
- [Bar67] J.A. Barker, D. Henderson, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 4714
- [Bea49] J.A. Beattie, *Chem. Rev.* **1949**, *44*, 141.
- [Ber75] S. Beret, J.M Prausnitz. *AIChE J.* **1975**, *21*, 1123.
- [Bil77] N.C. Billingham, *Molar Mass Measurement in Polymer Science* **1977**, Kogan Page Limited, London, 200-233.
- [Bog80] V. Bogdanovic, A. Tasic, B. Djordjevic, Z. Krinc, *Chem. Ing. Tech.* **1980**, *52*, 149.
- [Bou75] T. Boublik, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 4084.
- [Bri95] H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255.
- [Car69] N.F. Carnahan, K.E. Starling, *J. Chem. Phys* **1969**, *51*, 635.
- [Cha89] W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, *Fluid Phase Equilib.* **1989**, *52*, 31.
- [Che77] S. Chen, A. Kreglewski, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1048
- [Che92] S. Chen, M. Radosz, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3089.
- [Che93] S. Chen, R.E. Randelmann, R.L. Seldomridge, M.J. Radosz, *Chem. Eng. Data* **1993**, *38*, 211.
- [Che93a] C. Chen, M.A. Duran, M. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 3132.
- [Cot85] R. Cottermann, Dissertation **1985**, University of Berkeley.
- [Daw75] J.V. Dawkins, M. Hemming, *Makromol.Chem.* **1975**, *176*, 1777, 1795, 1815.
- [Dej95] M. Dejmek, Diplomarbeit **1995**, TU Darmstadt.
- [Doh94] R. Dohrn, *Berechnung von Phasengleichgewichten* **1994**, Vieweg, Braunschweig - Wiesbaden, 153-154.

- [Doh94a] R. Dohrn, *Berechnung von Phasengleichgewichten* **1994**, Vieweg, Braunschweig - Wiesbaden, 15-18.
- [Doh94b] R. Dohrn, *Berechnung von Phasengleichgewichten* **1994**, Vieweg, Braunschweig - Wiesbaden, 221-229.
- [Doh94c] R. Dohrn, *Berechnung von Phasengleichgewichten* **1994**, Vieweg, Braunschweig - Wiesbaden, 243-249.
- [Doh94d] R. Dohrn, *Berechnung von Phasengleichgewichten* **1994**, Vieweg, Braunschweig - Wiesbaden, 49-58.
- [Doh94e] R. Dohrn, *Berechnung von Phasengleichgewichten* **1994**, Vieweg, Braunschweig - Wiesbaden, 21-41.
- [Don78] M.D. Donohue, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* **1978**, *24*, 849.
- [Dör96] H. Dörr, Diplomarbeit **1996**, TU-Darmstadt.
- [Dör01] H. Dörr, M. Kinzl, G. Luft, *Fluid Phase Equilibria* **2001**, *178*, 191
- [Eli73] H. Elias, R. Bareiss, J.G. Watterson, *Fortschritte Hochpolym. Forsch.* **1973**, *11*, 111
- [Flo64] P.J. Flory, A.Orwoll, A.Vrij, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3507
- [Fol95] B. Folie, M. Radozs, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 1501.
- [Fol96] B. Folie, C. Gregg, G. Luft, M. Radosz, *Fluid Phase Equilibria* **1996**, *120*, 11
- [Gri60] R.B. Grieves, G. Thodos, *A.I.Ch.E.J.* 1960, *5*, 561.
- [Heu89] T. Heuer, G.P. Peuschel, M. Rätzsch, *Acta Polymerica* **1989**, *40*, 273.
- [Hua90] S.H. Huang, M. Radosz, *Ing. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 2284.
- [Hua91] S.H. Huang, M. Radosz, *Ing. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 1994.
- [Hug42] M.L. Huggins, *J. Amer. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 1712.
- [Jun85] G. Jungermann, Dissertation **1985**, TH Darmstadt.
- [Jun87] G. Jungermann, G. Luft, *Ber Bunsenges. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 541-546.
- [Keh94] H. Kehlen, D. Browarzik, *Chem. Ing. Tech* **1994**, *66*, 1346.
- [Kin96] M. Kinzl, Diplomarbeit **1996**, TU-Darmstadt.
- [Kin99] M. Kinzl, Dissertation **1999**, TU Darmstadt.
- [Kin00] M. Kinzl, G. Luft, H. Adidharma, M. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 541.
- [Kon87] R. Konigsveld, L.A. Kleintjens, E. Nies, *Croat. Chem. Acta* **1987**, *60*, 53.
- [Kun83] W. Kunz, Diplomarbeit, TU Darmstadt **1983**.
- [Lin75] A. Lindner, Dissertation **1975**, TU- Darmstadt.

- [Los81] T.W. De Loos, Dissertation **1981**, Universität Delft.
- [Luf00] G. Luft, *Chemie in unserer Zeit* **2000**, 3, 190.
- [Luf76] G. Luft, A. Lindner, *Angew. Makromol. Chem.* **1976**, 56, 99.
- [Luf78] G. Luft, *Erdöl und Kohle* **1978**, 31, 317.
- [Luf79] G. Luft, *Chem. Ing. Tech.* **1979**, 51, 960.
- [Luf83] G. Luft, *Makromol. Chem.* **1983**, 184, 207.
- [Man71] G.A. Mansoori, N.F. Carnahan, K.E. Starling, T.W.J. Leland, *Chem. Phys.* **1971**, 54, 1523.
- [Mor87] W.O. Morris, P. Vimalchand, M.D. Donohue, *Fluid Phase Eq.* **1987**, 32, 103.
- [Nat60] G. Natta, G. Mazzanti, *Tetrahedron* **1960**, 8, 86.
- [Nie91] B. Nieszporek, Dissertation, TU Darmstadt **1991**.
- [Onk96] U. Onken, A. Behr, *Chemische Prozeßkunde* **1996**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York, 391-401.
- [Onk96a] U. Onken, A. Behr, *Chemische Prozeßkunde* **1996**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York, 231.
- [Onk96b] U. Onken, A. Behr, *Chemische Prozeßkunde* **1996**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York, 399-400.
- [Pat70] D. Patterson, Delmas G. *Discuss. Faraday Soc.* **1970**, 49, 98.
- [Pen76] D.Y. Pen, D.B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1976**, 15, 59.
- [Pit55] K.S. Pitzer, D.Z. Lippman, R.F. Curl, C.M. Huggins, D.E. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 3433.
- [Pra99] J.M Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria* **1999**, Prentice Hall, New Jersey, 421-439.
- [Pra99a] J.M Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria* **1999**, Prentice Hall, New Jersey, 141-159.
- [Pra99b] J.M Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria* **1999**, Prentice Hall, New Jersey, 821-827.
- [Pra99c] J.M Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria* **1999**, Prentice Hall, New Jersey, 440-474.

- [Pri57] I. Prigogine, *The Molecular Theory of Solutions* **1957**, North-Holland, Amsterdam.
- [Pri59] I. Prigogine, *The Molecular Theory of Solutions* **1959**, Interscience Publ., New York.
- [Rät76] M.T. Rätzsch, H. Freydank, G. Göbel, *Zeitschrift für Polymerforschung* **1976**, 8, 425.
- [Rät80] M. Rätzsch, *Z. Phys. Chem.* **1980**, 261, 995.
- [Rät82] M. Rätzsch, *Acta Polymerica* **1982**, 33, 463.
- [Ree73] T.M. Reed, K.E. Gubbins, *Applied Statistical Mechanics* **1973**, McGraw-Hill, New York.
- [Ren68] H. Renon, J.M. Prausnitz, *AIChE J* **1968**, 14, 135.
- [Rou85] P. Rousseaux, D. Richon, H. Renon, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1985**, Ed. 23, 1771.
- [San76] I.C. Sanchez, R.H.J. Lacombe, *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, 2352.
- [Sch84] G.M. Schneider, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, 88, 841.
- [Sch00] G.M.Schneider, A.L. Scheidgen, D. Klante, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 4476.
- [Sco70] R.L. Scott, *Disc. Farad. Soc.* **1970**, 49, 87.
- [Sol70] K. Solc, *Macromolecules* **1970**, 3(5), 665.
- [Spa81] R. Spahl, Dissertation **1981**, TU Darmstadt.
- [Sta83] U. Stanislawski, Diplomarbeit **1983**, TU Darmstadt.
- [Tap75] S. Tapaviczca, J.M. Prausnitz, *Chem. Ing. Techn.* **1975**, 13, 552.
- [Ull92] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry **1992**, A21, 487-518.
- [Ung98] S. Ungar, Diplomarbeit **1998**, TU Darmstadt.
- [Ver72] J.H. Vera, J.M. Prausnitz, *Chem. Engng. J.* **1972**, 3, 1
- [Ver00] Wirtschaftsdaten und Graphiken zu Kunststoffen, Verband Kunststoffherzeugende Industrie e.V., November **2000**.
- [Vim85] V. Vimalchand, M.D. Donohue, *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1985**, 23, 246.
- [Wil64] G.M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 127.
- [Win92] R. Wind, Dissertation **1992**, TU Darmstadt.
- [Wol71] B. A Wolf, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1971**, 75, 924.
- [Woh83] C. Wohlfarth, *Acta Polymerica* **1983**, 34, 255.
- [Woh84] C. Wohlfarth, P. Wagner, D.Glindemann, M.T. Rätzsch, *Acta Polymerica* **1984**, 35, 498.

-
- [Zie55] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541.
- [Zim94] T. Zimmermann, Dissertation **1994**, TH-Darmstadt.
- [Zwa54] R.W. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1420.

Anhang

Abkürzungen und Symbole

Physikalisch chemische Größen

A	Parameter der Schulzfunktion [-]
a	Helmholtzenergie [J]
a	Aktivität [mol/m^3]
a^0	Helmholtzenergie pro mol Segmente [J/mol]
C_{1-3}	Konstanten des Polynoms zur Berechnung der binären Wechselwirkungsparameter des SAFT Modells
c	Konzentration [mol/l]
d	Dichte [kg/m^3]
d	Segmentdurchmesser [m]
D	Universelle Konstante der SAFT [-]
e	Energieparameter [J]
f	Fugazität [bar]
f^0	Standardfugazität [bar]
G	freie Enthalpie [J]
G_M	freie Mischungsenthalpie [J]
G^E	freie Exzessenthalpie [J]
H	Enthalpie [J]
H_M	Mischungsenthalpie [J]
k_{ij}	binärer Wechselwirkungsparameter [-]
k	Boltzmannkonstante [J / K]
K	Verteilungskoeffizient [-]
m	Segmentzahl, Reinstoffparameter der SAFT [-]
m	Masse [g]
M	molare Masse [g/mol]
M_n	Zahlenmittleres Molekulargewicht [g/mol]
M_w	Gewichtsmittleres Molekulargewicht [g/mol]
N	Anzahl der Komponenten eines Systems [-]
N	Anzahl der Meßwerte [-]
n	Teilchenzahl [-]
N_A	Avogadrokonstante [1/mol]

p	Druck [bar]
p_c	kritischer Druck [bar]
p_{Tr}	Trübungsdruck [bar]
Q	kanonische Zustandssumme [-]
$q_{r,v}$	rotatorischer und vibratorischer Teil der Zustandssumme [-]
$q_{r,v}^{(ext)}$	externer Anteil der Zustandssumme [-]
$q_{r,v}^{(int)}$	interner Anteil der Zustandssumme [-]
R	allgemeine Gaskonstante [J/mol K]
S	Entropie [J/K]
S_M	Mischungsentropie [J/K]
T	Temperatur [°C]
T_c	kritische Temperatur [°C]
u^0	Reinstoffparameter der SAFT [J]
V	Volumen [m ³]
V_f	freies Volumen [m ³]
v^0	molares Segmentvolumen [m ³ /mol]
v^{00}	temperaturunabhängiges Segmentvolumen [m ³]
w	Massenbruch [-]
x	Molenbruch [-]
Z	Kompressibilitätsfaktor [-]

Griechische Symbole

β	Parameter der Schulzfunktion [-]
χ	Floryparameter [-]
Φ	Volumenbruch [-]
Γ	Parameter der Schulzfunktion [-]
γ	Aktivitätskoeffizient [-]
η	Grenzviskosität [mPas]
η	reduzierte Dichte [-]
ρ	molare Dichte [mol/m ³]
τ	Hartkugelpackungskonstante [0,7405]
φ	Fugazitätskoeffizient [-]
σ	temperaturunabhängiger Segmentdurchmesser [m]
μ	chemisches Potential [J/mol]

ρ	molare Dichte [mol/m^3]
ω	azentrischer Faktor

Allgemeine Abkürzungen

BHT	2,6-Di-tert-butyl-p-kresol
C	kritischer Punkt einer Komponente
C	Integrationskonstante des Barker Henderson Integrals
FF	Fehlerfunktion
EH	Ethen-1-Hexen-Copolymer
EVA	Ethen-Vinylacetat-Copolymer
GBA	Gasbefüllungsapparatur
Gew.%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
HDPE	Polyethen hoher Dichte
IDD	Isododecan
IR	Infrarot
LCEP	unterer kritischer Endpunkt
LDPE	Polyethen geringer Dichte
LL	Gleichgewicht von zwei flüssigen Phasen
LLV	Gleichgewicht von zwei flüssigen und einer Gasphase
PEP	Ethen-Propen-Copolymer
PHCT	Perturbed Hard Chain Theory
PSCT	Perturbed Soft Chain Theory
SAFT	Statistical Associating Fluid Theory
TCB	Tetra-chlor-benzol
UCEP	oberer kritischer Endpunkt
UCST	obere kritische Entmischungstemperatur
V	Ventil
VA	Vinylacetat
VL	Gleichgewichtsgrenzlinie zwischen einer flüssigen und einer Gasphase

Indizes

ass	Assoziation
ber	berechnet

com	kombinatorischer Anteil
disp	Dispersionsterm
E	Exzessgröße
exp	experimentell
hs	hard sphere
id	bei idealem Verhalten
kette	Kettenanteil
m	molare Größe
pert	Störungsterm
PS	Polystyrolstandard
res	Residualanteil
seg	Segmentanteil

Die Perturbed hard chain theory-Zustandsgleichung

$$\frac{p_{red} V_{red}}{T_{red}} = \frac{1}{c} + \frac{4\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^3} + \frac{1}{T_{red} V_{red}} \sum_{n=1}^4 \sum_{m=1}^M \left(\frac{mA_{nm}}{V_{red}^{m-1}} \right) \left(\frac{1}{T_{red}^{n-1}} \right)$$

mit:

$$T_{red} = \frac{ckT}{\epsilon q}$$

$$V_{red} = \frac{V}{rV^*}$$

$$p_{red} = \frac{p(rV_{red})}{\epsilon q}$$

$$\eta = \frac{\pi}{6} \sigma^3 \frac{N_A}{V}$$

rV^* , c und ϵq sind Reinstoffparameter der PHCT, σ steht für den Segmentdurchmesser. Bei A_{nm} handelt es sich um Konstanten, die der Literatur entnommen werden können [Ald72].

Terme der SAFT-Zustandsgleichung

Die Helmholtzenergiebeiträge der SAFT Zustandsgleichungen für Mischungen:

$$a^{res} = a^{ref} + a^{disp}$$

$$a^{ref} = a^{hs} + a^{kette} + a^{ass}$$

Der Hard sphere Anteil geht auf die Ansätze von Mansoori [Man71] zurück, die ξ Funktion wurde von Chapman eingeführt [Cha90].

$$\frac{a^{hs}}{RT} = \frac{6}{\pi\rho} \left[\frac{(\xi_2)^3 + 3\xi_1\xi_2\xi_3 - 3\xi_1\xi_2(\xi_3)^2}{\xi_3(1-\xi_3)^2} - \left(\xi_0 - \frac{(\xi_2)^3}{(\xi_3)^2} \right) \ln(1-\xi_3) \right]$$

$$\xi_k = \left(\frac{\pi N_A}{6} \right) \rho \sum_i x_i m_i (d_{ii})^k$$

Für den Kettenterm gilt [Cha90]:

$$\frac{a^{kette}}{RT} = \sum_i x_i (1 - m_i) \ln(g_{ii} (d_{ii})^{hs})$$

mit

$$g_{ii} (d_{ii})^{hs} = \frac{1}{1 - \xi_3} + \frac{3d_{ii}}{2} \frac{\xi_2}{(1 - \xi_3)^2} + 2 \left(\frac{d_{ii}}{2} \right)^2 \frac{\xi_2^2}{(1 - \xi_3)^3}$$

Der Dispersionstherm [Hua90]

$$\frac{a^{disp}}{RT} = m \frac{a_0^{disp}}{RT}$$

$$\frac{a_0^{disp}}{RT} = \sum_i \sum_j D_{ij} \left(\frac{u}{kT} \right)^i \left(\frac{n}{\tau} \right)^j$$

Die Mischungsregeln für u/kT und m :

$$m = \sum_i \sum_j x_i x_j m_{ij}$$

$$m_{ij} = \frac{1}{2} (m_i + m_j)$$

Van der Waalsche Mischungsregeln

$$\frac{u}{kT} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{u_{ij}}{kT} \right) (v^0)_{ij}}{\sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j (v^0)_{ij}}$$

$$(v^0)_{ij} = \left(\frac{1}{2} \left[(v^0)_i^{\frac{1}{3}} + (v^0)_j^{\frac{1}{3}} \right] \right)^3$$

$$u_{ij} = (1 - k_{ij}) (u_{ii} u_{jj})^{\frac{1}{2}}$$

Volumenbruch-Mischungsregeln

$$\frac{u}{kT} = \sum_i \sum_j \Phi_i \Phi_j \left(\frac{u_{ij}}{kT} \right)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i m_i v_i^0}{\sum_j x_j m_j v_j^0}$$

Konstanten D_{pq} nach Chen und Kreglewski [Che77].

$D_{11} =$	-8,8043	$D_{31} =$	- 2,8225
$D_{12} =$	4,1646270	$D_{32} =$	4,7600148
$D_{13} =$	-48,203555	$D_{33} =$	11,257177
$D_{14} =$	140,43620	$D_{34} =$	-66,382743
$D_{15} =$	-195,23339	$D_{35} =$	69,248785
$D_{16} =$	113,51500		
$D_{21} =$	2,9396	$D_{41} =$	0,3400
$D_{22} =$	-6,0865383	$D_{42} =$	-3,1875014
$D_{23} =$	40,137956	$D_{43} =$	12,231796
$D_{24} =$	-76,230797	$D_{44} =$	-12,110681
$D_{25} =$	-133,70055		
$D_{26} =$	860,25349		
$D_{27} =$	-1535,3224		
$D_{28} =$	1221,4261		
$D_{29} =$	-409,10539		

Eingesetzte Chemikalien und Polymere

1. 1-Hexen

Firma: Acros
Reinheit: 97 Gew.%
Dichte: 0,678 g/ml

2. Vinylacetat (VA)

Firma: Acros
Reinheit: 99 Gew.%
Dichte: 0,934 g/ml

3. Ethen

Firma: Linde
Reinheit: 99,995 Gew.%

3. Methan

Firma: Linde
Reinheit: 99,5 Gew.%

4. n-Butan

Firma: Linde
Reinheit: 99,5 Gew.%

5. Stickstoff

Firma: Linde
Reinheit: 99,996 Gew.%

6. Kohlendioxid

Firma: Linde
Reinheit: 99,995 Gew.%

7. Helium

Firma: Linde
Reinheit: 99,996 Gew.%

8. Wasserstoff

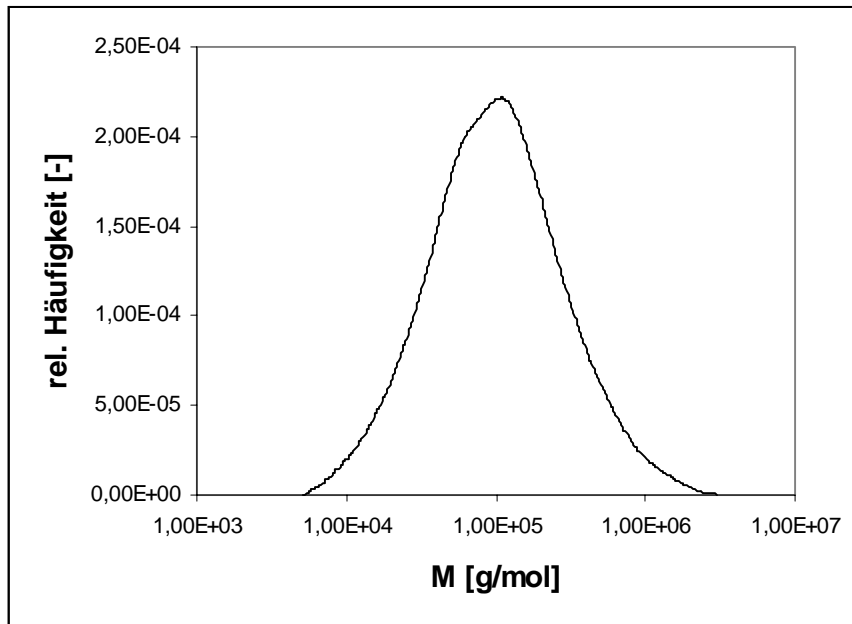
Firma: Linde
Reinheit: 99,9990 Gew.%

9. 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol

Firma: Aldrich
Reinheit: 99 Gew.%

10. EVA-Copolymer

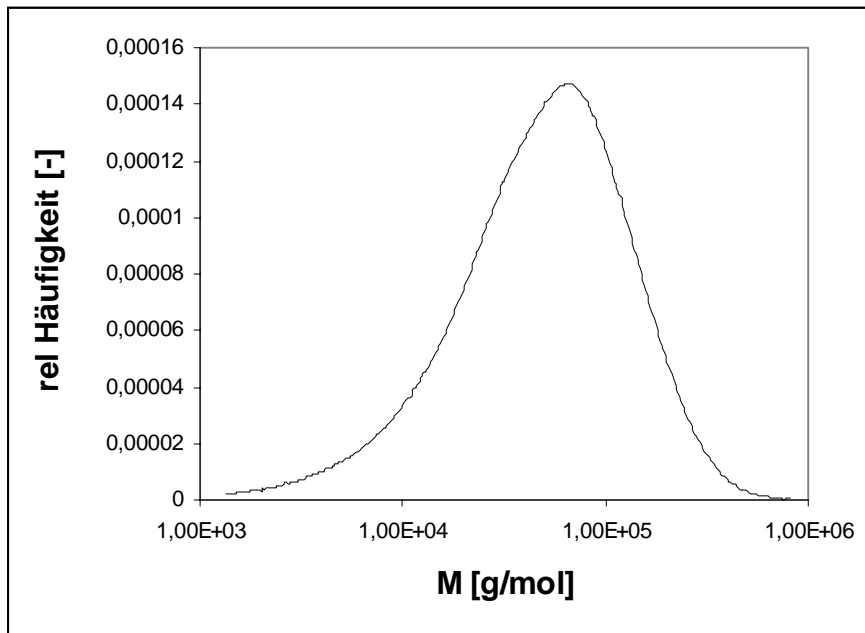
$M_N =$ 61900 g/mol
 $M_W =$ 167000 g/mol
MFI = 1,0 g/ 10 min
VA-Anteil= 27,5 Gew.%



Molmassenverteilung des EVA-Copolymers

11. EH-Copolymer

$M_N =$ 60000 g/mol
 $M_W =$ 129000 g/mol
1-Hexen-Anteil: 16,1 Gew.%



Molmassenverteilung des EH-Copolymers

Betriebsbedingungen und Eichkurven des Gaschromatographen

Beim eingesetzten Gaschromatographen handelte es sich um das Modell 8521-a der Firma DANI. Die Betriebsparameter sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

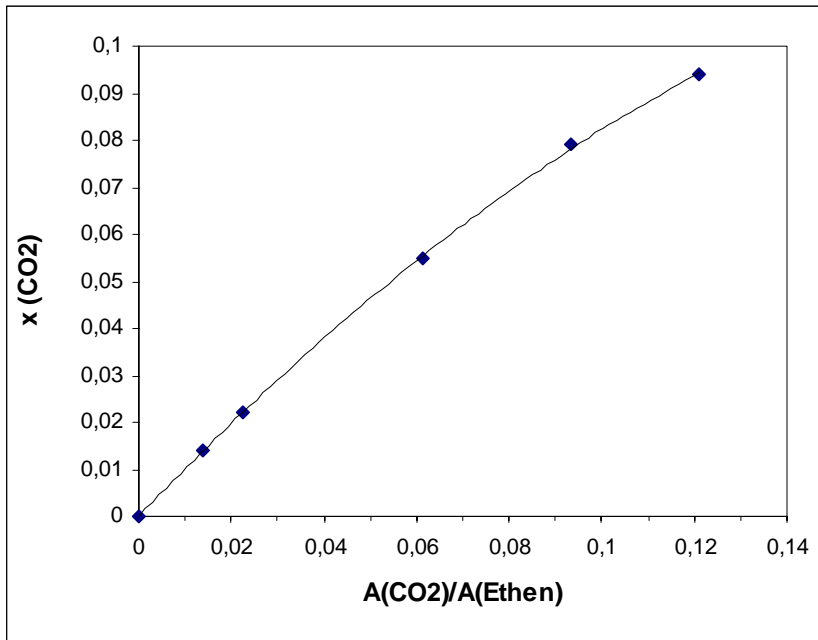
Injektortemperatur	120 °C
Ofen / Säulen-Temperatur	40 °C
Detektortemperatur (WLD)	150 °C
Heizstrom	160 mA

Der Gaschromatograph war mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor ausgestattet. Als Trägergas wurde Wasserstoff verwendet.

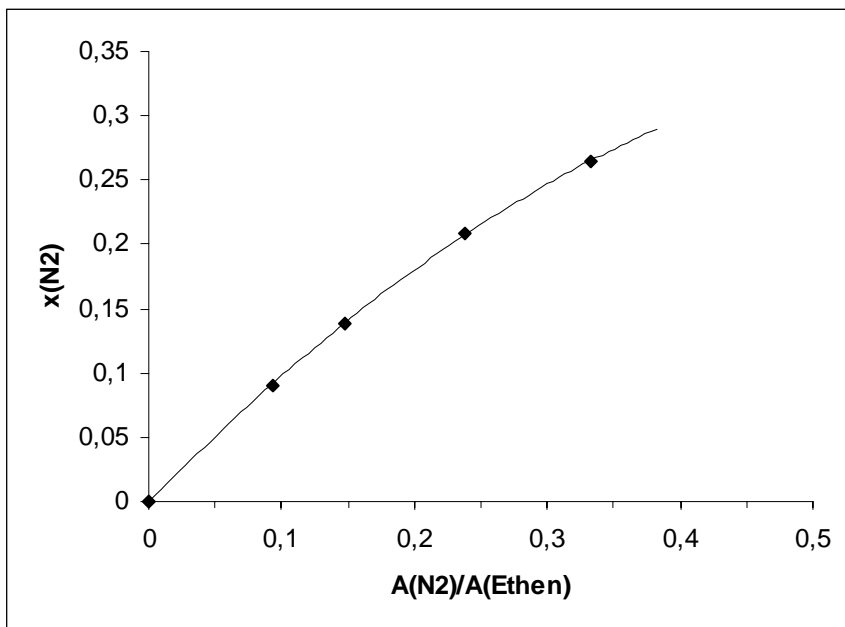
Als Säule kam eine Gas Pro GSC – Kapillartrennsäule der Firma ASTEC mit einer Länge von 15 m zum Einsatz.

Die Auswertung erfolgte mittels eines digitalen Integrators der Firma Merck Hitachi Modell D-2500 Chromato-Intergrator

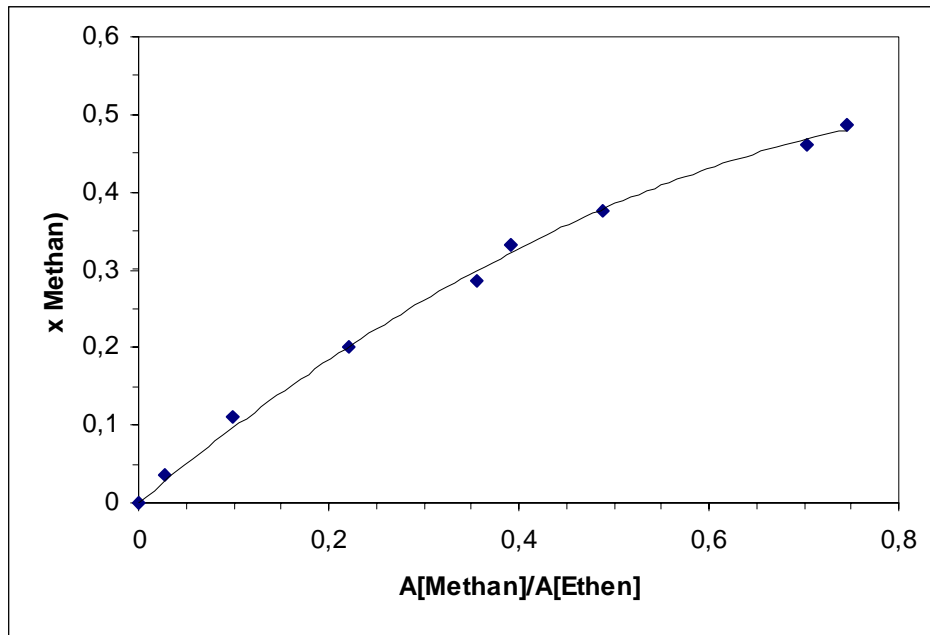
Die Eichkurven der Systeme Ethen/Inertgas sind in den folgenden Graphiken dargestellt. Aufgetragen ist der Molenbruch der Inertgaskomponente gegen das Verhältnis der Peakflächen von Inertgas zu Ethen



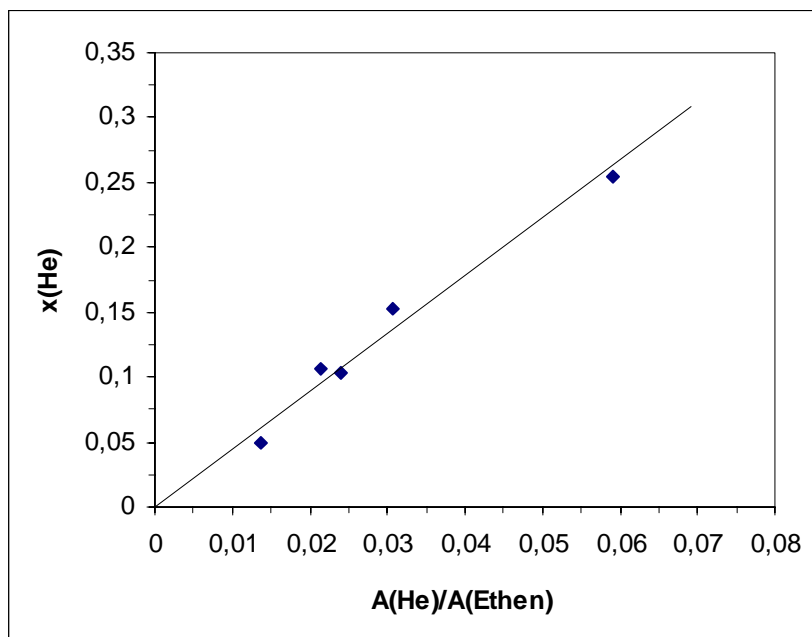
Eichkurve des Systems Ethen / Kohlendioxid



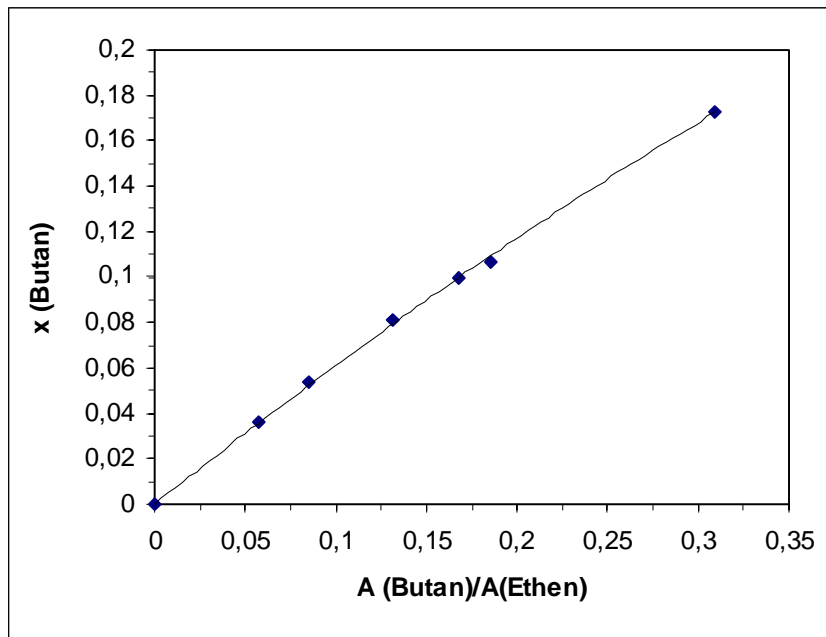
Eichkurve des Systems Ethen / Stickstoff



Eichkurve des Systems Ethen / Methan



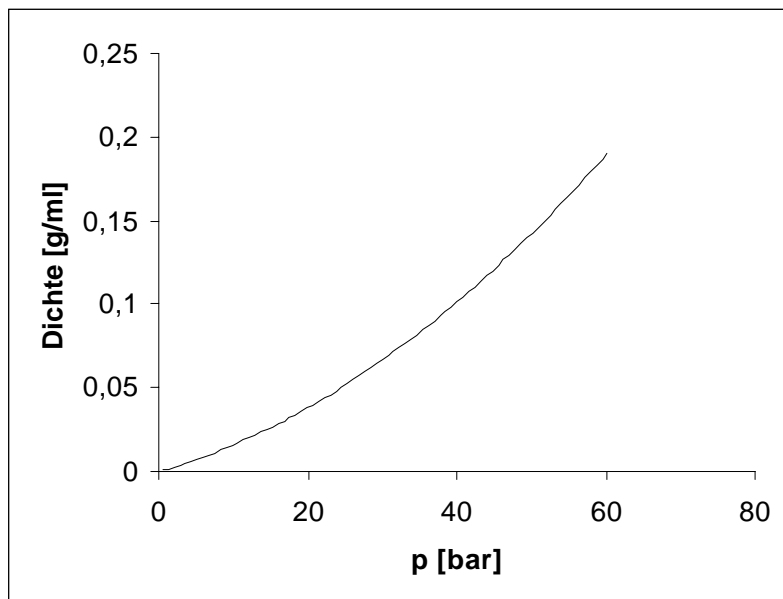
Eichkurve des Systems Ethen / Helium



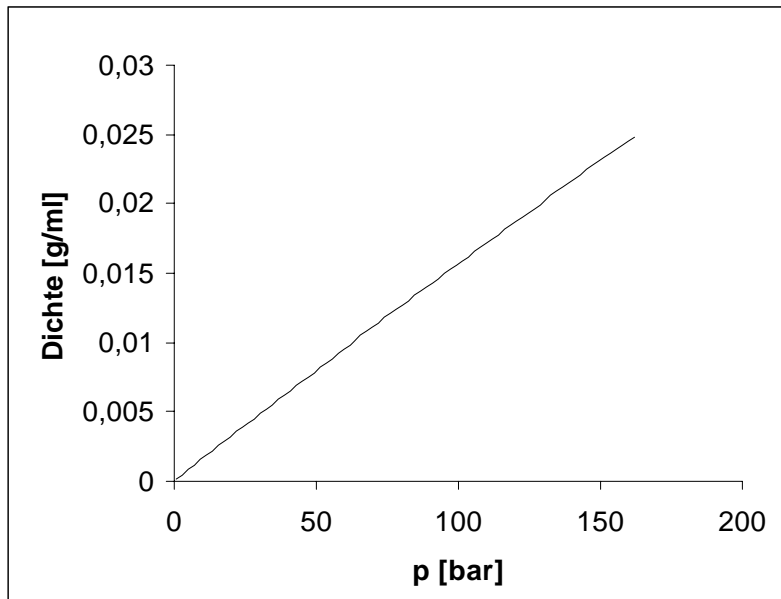
Eichkurve des Systems Ethen / Butan

Druck-Dichte- Korrelationen der eingesetzten Gase

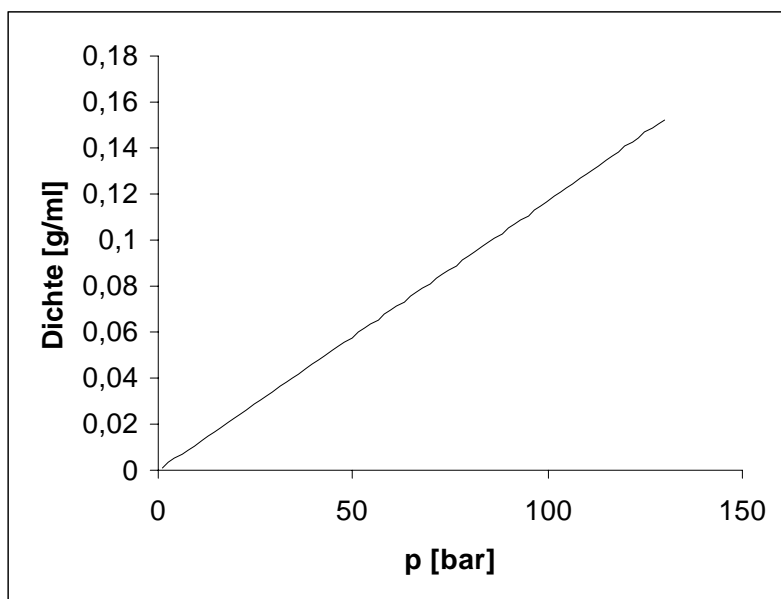
In den folgenden Abbildungen sind die Druck-Dichte-Korrelationen der eingesetzten Gase für eine konstante Temperatur von 20 °C wiedergegeben.



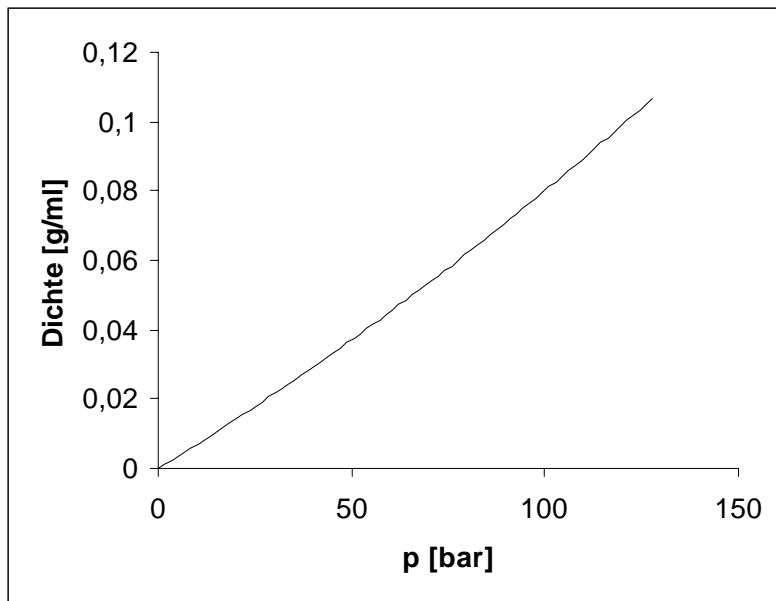
Druck-Dichte-Korrelation für Kohlendioxid



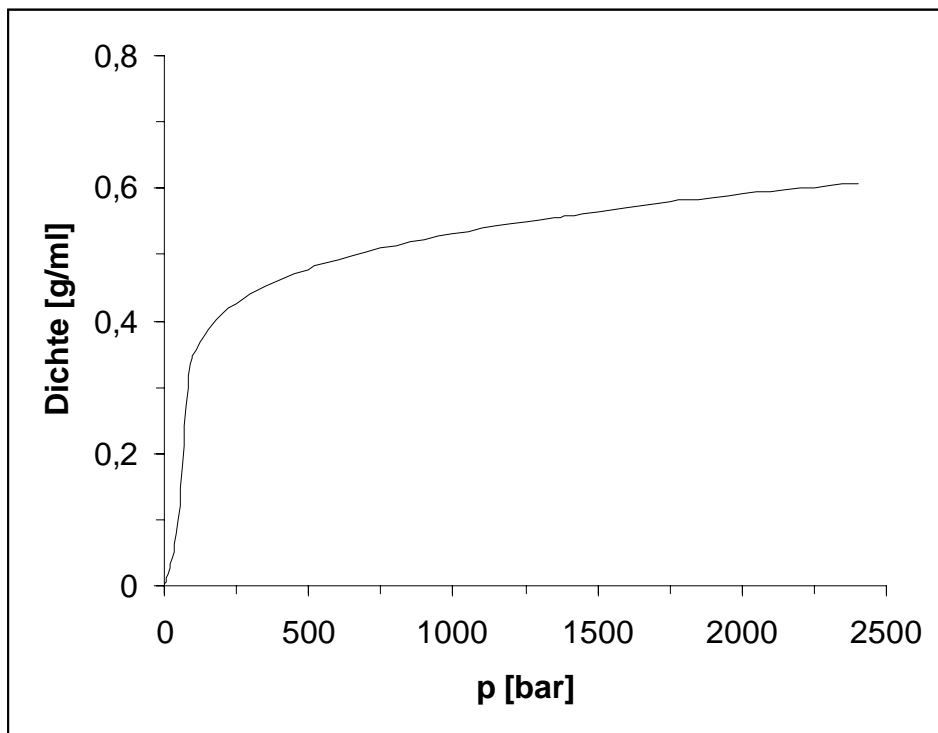
Druck-Dichte-Korrelation für Helium



Druck-Dichte-Korrelation für Stickstoff



Druck-Dichte-Korrelation für Methan



Druck-Dichte-Korrelation von Ethen

Experimentelle Ergebnisse

In den folgenden Tabellen sind die Meßwerte aus den Messungen der Koexistenzkurven dargestellt. Konzentrationsangaben wurden in Gew.% angegeben.

Es wurde stets bei einer Temperatur von 160 °C gemessen.

System EVA / Ethen

28 Gew.% EVA
72 Gew.% Ethen

p [bar]	w (EVA)	w (Ethen)
723	6	94
622	6	94
760	7	93
872	8	92
920	10	90
1066	28	72
955	40	60
854	50	50
786	52	48
737	57	43
633	61	39

10 Gew.% EVA
90 Gew.% Ethen

p [bar]	w (EVA)	w (Ethen)
915	1	99
977	1,5	98,5
1038	2	98
1095	3	97
1130	4,5	95,5
1192	9,8	90,2
1170	23	77
1121	30	70
1056	37	63
1009	42	58
940	48	52

20 Gew.% EVA
80 Gew.% Ethen

p [bar]	w (EVA)	w (Ethen)
868	1,4	98,6
966	2,8	97,2
1064	4,4	95,6
1098	4,9	95,1
1136	20	80
1098	29,7	70,3
1064	35	65
966	43,7	56,3
868	50,8	49,2

15 Gew.% EVA
85 Gew.% Ethen

p [bar]	w (EVA)	w (Ethen)
820	0,9	99,1
884	1,2	98,8
1040	2,9	97,1
1161	5,2	94,8
1174	15	85
1161	24	76
1040	36	64
884	47,7	52,3
820	52,3	47,7

System EVA / Ethen / VA

15 Gew.% EVA
42,5 Gew.% Ethen
42,5 Gew.% VA

p [bar]	w (EVA)	w (Ethen)	w (VA)
401	2	50	48
451	3	49	48
529	4	49	47
492	4	49	47
570	6	48	46
616	15	42,5	42,5
570	27	38	35
529	34	35	31
492	40	33	29
451	44	30	27
401	49	27	24

System EVA / Ethen / Methan

15 Gew.% EVA
 75 Gew.% Ethen
 10 Gew.% Methan

p [bar]	w (EVA)	w (Ethen)	w (Methan)
963	2,27	86,2	11,5
1090	2,76	85,8	11,5
1305	5,11	83,7	11
1405	6,76	82,3	10,9
1430	15	75	10
1405	24,1	67	8,9
1305	29,1	62,6	8
1090	45,1	48,4	6,5
963	52,9	41,6	5

15 Gew.% EVA
 80 Gew.% Ethen
 5 Gew.% Methan

p [bar]	w (EVA)	w (Ethen)	w (Methan)
1030	2	94,8	3,2
1129	2,5	93,5	4
1283	15	80	5
1231	27	67,6	5,4
1129	39	55,45	5,55
1030	47	47,5	5,5
918	57	40	3

15 Gew.% EVA
 70 Gew.% Ethen
 15 Gew.% Methan

p [bar]	EVA	Ethen	Methan
1204	1,4	81,2	17,4
1400	2,5	80,3	17,2
1514	3,6	79,4	17
1556	15	70	15
1514	24	62,6	13,4
1400	35,4	53,2	11,4
1204	48,8	42,2	9

6 Gew.% EVA
84 Gew.% Ethen
10 Gew.% Methan

p [bar]	w (EVA)	w (Ethen)	w (Methan)
1095	0,4	89	10,6
1263	1,4	88,2	10,5
1407	2,1	87,5	10,4
1451	6	84	10
1407	21,1	70,5	8,4
1263	32,6	60,2	7,2
1095	42,5	51,5	6

System EVA / Ethen / VA / Methan

15 Gew.% EVA
37,5 Gew.% Ethen
37,5 Gew.% VA
10 Gew.% Methan

p [bar]	w (EVA)	w (VA)	w (Ethen)	w (Methan)
477	1,45	39,2	46,8	12,6
647	2,73	38,6	46,5	12,2
765	5,53	37,4	45,1	12
850	8,52	37,8	42,6	11
872	15	37,5	37,5	10
850	25	33,6	33,6	8,02
765	36	28	29,1	6,96
647	45	24,2	25,2	5,72
477	54	22	19,4	4,5

15 Gew.% EVA
56,25 Gew.% Ethen
18,75 Gew.% VA
10 Gew.% Methan

p [bar]	w (EVA)	w (VA)	w (Ethen)	w (Methan)
1139	15	18,75	56,3	10
1106	30,8	16,2	45	8
1106	2,9	20,8	64,9	11,4
974	42	14,5	36,9	6,6
974	1,4	20,9	66	11,7
857	51,5	13,2	29,7	5,6
857	0,5	20,9	66,8	11,8
760	55,7	12	27,4	4,9
760	0,1	21	67	11,9

15 Gew.% EVA
 18,75 Gew.% Ethen
 56,25 Gew.% VA
 10 Gew.% Methan

p [bar]	w (EVA)	w (VA)	w (Ethen)	w (Methan)
640	16	56,25	18,75	10
626	20,6	53,3	18,3	8,8
626	14,2	57	20,4	8,4
519	33,2	44,6	15,6	6,6
519	12,3	57,5	21,5	8,7

Systeme EVA / Ethen / Stickstoff und EVA / Ethen / VA / Stickstoff

15 Gew.% EVA
 75 Gew.% Ethen
 10 Gew.% Stickstoff

p [bar]	w (EVA)	w (Ethen)	w (Stickstoff)
801	0,2	11,7	88,1
1208	0,9	11,6	87,4
1357	1,5	11,6	86,9
1465	3,4	11,3	85,2
1533	4,2	11,2	84,5
1556	15	10	75
1533	21,8	9,2	69
1465	29,7	8,3	62
1357	37,7	7,4	54,9
1208	46,1	6,3	47,6
801	57,2	5	37,8

15 Gew.% EVA
 37,5 Gew.% Ethen
 37,5 Gew.% VA
 10 Gew.% Stickstoff

p [bar]	w (EVA)	w (VA)	w (Ethen)	w (Stickstoff)
676	0,9	42,7	44	12,4
790	1,7	42,6	43,5	12,2
893	3	42,1	42,9	12
1011	15	37,5	37,5	10
992	23,8	34	33,2	9
893	34,1	29,1	29,6	7,2
790	41	27	25,6	6,4
676	45,5	25,2	24	5,3

Systeme EVA / Ethen / Kohlendioxid und EVA / Ethen / VA / Kohlendioxid

15 Gew.% EVA
 75 Gew.% Ethen
 10 Gew.% Kohlendioxid

p [bar]	w (EVA)	w (Ethen)	w (CO2)
1201	15	75	10
1160	27,6	64	8,5
1160	4,52	84,3	11,3
1036	40	53	7
1036	2	86,5	11,5
908	50,1	44,1	5,8
908	0,81	87,5	11,7
742	59,7	35,7	4,6
742	0,47	87,9	11,7

15 Gew.% EVA
 37,5 Gew.% Ethen
 37,5 Gew.% VA
 10 Gew.% Kohlendioxid

p [bar]	w (EVA)	w (VA)	w (Ethen)	w (CO2)
366	0	44,8	44	11,8
491	0,9	44,6	43	11,5
576	3,43	45,1	40,9	10,6
674	7,1	42,8	39,6	10,5
695	15	37,5	37,5	10
576	35,3	27	30	8,3
491	45,5	23	24,7	6,8
366	58,9	18	18,1	5

Systeme EVA / Ethen / Helium und EVA / Ethen / VA / Helium

15 Gew.% EVA
84 Gew.% Ethen
1 Gew.% Helium

p [bar]	w (EVA)	w (Ethen)	w (Helium)
1261	1,12	97,78	1,1
1164	1,22	97,63	1,15
1406	3,01	95,89	1,1
1475	4	94,96	1,04
1495	15	84	1
1475	24,4	74,96	0,64
1406	31,3	68,21	0,49
1261	43	56,5	0,5
1164	48,6	50,93	0,47

15 Gew.% EVA
42 Gew.% Ethen
42 Gew.% VA
1 Gew.% Helium

p [bar]	w (EVA)	w (VA)	w (Ethen)	w (Helium)
711	0,1	47,8	50,7	1,4
830	1,36	47,1	50,2	1,36
922	5,1	45,8	47,8	1,3
950	15	42	42	1
922	23	38,7	37,5	0,8
830	31,8	34,7	33	0,5
711	40,3	32	27,4	0,3

Systeme EVA / Ethen / n-Butan und EVA / Ethen / VA / n-Butan

15 Gew.% EVA
75 Gew.% Ethen
10 Gew.% n-Butan

p [bar]	w (EVA)	w (Ethen)	w (n-Butan)
713	1,9	86,2	11,9
835	3,5	84,6	11,9
946	5,3	83,3	11,5
1032	7,2	81,8	11
1060	15	75	10
1032	26	67,4	6,7
946	33,8	60,2	6
835	44,9	50,6	4,5
713	55,3	40,7	4

15 Gew.% EVA
 37,5 Gew.% Ethen
 37,5 Gew.% VA
 10 Gew.% n-Butan

p [bar]	w (EVA)	w (VA)	w (Ethen)	w (n-Butan)
323	2,2	43,2	43,5	11,1
397	2,7	43,7	43	10,6
472	5	41,8	42,3	10,9
552	8,8	40,2	40,4	10,6
577	15	37,5	37,5	10
552	25,3	33,1	33,6	8
472	38	29	26,5	6,5
397	44,9	24,1	25	6
323	52,3	21,9	21,2	4,6

System EH / Ethen

15 Gew.% EH
 85 Gew.% Ethen

p [bar]	w (EH)	w (Ethen)
974	0,9	51,5
1149	2	61
1245	2,9	68
1363	3,9	85
1373	15	96,1
1245	32	97,1
1149	39	98
974	48,5	99,1

System EH / Ethen / 1-Hexen

15 Gew.% EH
 42,5 Gew.% Ethen
 42,5 Gew.% 1-Hexen

p [bar]	w (EH)	w (Ethen)	w (1-Hexen)
360	1	50,5	48,5
442	2	49,8	48,2
509	3,2	48	48,8
585	5,3	48	46,8
591	15	42,5	42,5
585	20	41,5	38,5
509	36,8	33,2	30
442	46	27,8	26,2
360	53,8	23,8	22,4

System EH / Ethen / Inertgas

15 Gew.% EH
 84 Gew.% Ethen
 1 Gew.% Helium

p [bar]	w (EH)	w (Ethen)	w (Helium)
1428	0,6	97,8	1,4
1547	2,4	96,4	1,2
1658	15	84	1
1547	33,8	65,5	0,6
1428	40,2	59	0,5
1261	47	52,6	0,3

15 Gew.% EH
 75 Gew.% Ethen
 10 Gew.% Stickstoff

p [bar]	w (EH)	w (Ethen)	w (Stickstoff)
1409	0,8	89,7	10,5
1599	1,8	88,7	10,5
1697	3,7	86,3	10
1732	15	75	10
1697	25,1	67,1	8,8
1599	30,2	63	7,8
1409	40,6	53,9	6,5

15 Gew.% EH
 75 Gew.% Ethen
 10 Gew.% Methan

p [bar]	w (EH)	w (Ethen)	w (Methan)
1069	0,6	87,7	11,7
1158	0,7	87,7	11,6
1440	2,3	86,2	11,5
1556	3,1	85,5	11,4
1578	15	85	10
1556	24,1	66,9	8,9
1440	33,5	58,6	7,8
1313	41,3	51,8	6,9
1158	50,6	43,6	5,8
1069	55	39,7	5,3

15 Gew.% EH
 75 Gew.% Ethen
 10 Gew.% Kohlendioxid

p [bar]	w (EH)	w (Ethen)	w (Kohlendioxid)
1151	1,4	87,3	11,3
1302	3,1	86,2	10,7
1403	4,7	84,9	10,5
1432	15	75	10
1403	21,6	69,8	8,6
1302	31,8	60,2	8
1151	38,8	54,2	7

15 Gew.% EH
 75 Gew.% Ethen
 10 Gew.% n-Butan

p [bar]	w (EH)	w (Ethen)	w (n-Butan)
707	1,4	88,3	10,3
875	2,6	87	10,4
1172	6,5	83,2	10,2
1191	15	75	10
1172	23,4	67,7	8,9
1017	39,2	52,9	7,9
875	49,6	43,1	7,3
707	59,9	33,9	6,2

Lebenslauf

Name: Heinrich Wolfgang Dörr
Geboren: 18. November 1969 in Heidelberg
Wohnort: Rimbach
Nationalität: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung

8/76 - 7/80 Grundschule in Rimbach
8/80 - 5/89 Gymnasium: Martin Luther Schule in Rimbach
Abschluß: Abitur

Wehrdienst

6/89 - 8/90 Ableistung des Grundwehrdienstes im Schwimmbrückenbataillon
850 in Eberstadt

Studium

10/90 - 05/96 Chemiestudium an der Technischen Universität Darmstadt

06/96 - 12/96 Diplomarbeit bei Prof. Dr.-Ing. G. Luft am Institut für Chemische
Technologie der Technischen Universität Darmstadt
Abschluß: Diplom-Ingenieur

01/97- Promotion bei Prof. Dr.-Ing. G. Luft
Thema: „Untersuchungen zum Phasenverhalten von
Copolymer-Ethen-Mischungen bei Zusatz der Comonomere und
verschiedener Inertgase“

Darmstadt, 22.06.2001

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, 22.06.2001