

مروری بر روشهای تجربی و کاربرد آنها در اندازه گیری خواص ترمودینامیکی محلولهای پلیمری

A Review on Experimental Methods and Applications for Measurement of Thermodynamic Properties of Polymer Solutions

حمید مدرس، علی ایاسی

دانشگاه صنعتی امیرکبیر - دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه شاهد - گروه شیمی

چکیده

در این مقاله مروری بر روشهای تجربی مختلف اندازه گیری خواص ترمودینامیکی محلولهای پلیمری و کاربرد آنها در این اندازه گیریها صورت می گیرد. روشهای تجربی بررسی شده عبارتند از: اندازه گیری فشار بخار، اسمزنج فشار بخار، جذب پیزوالکتریک، فشار اسمزی یا اسمزسنجی، تعیین نقطه انجماد و صعود نقطه جوش، تقطیر همدا، کروماتوگرافی گازی و کروماتوگرافی با جریان معکوس.

واژه های کلیدی: خواص ترمودینامیکی، محلولهای پلیمری، کروماتوگرافی گازی، فشار بخار، فراریت، فشار اسمزی

Key Words: thermodynamic properties, polymer solutions, gas chromatography, vapor pressure, volatility, osmotic pressure

مقدمه

امروزه پژوهشهای وسیعی در جهت گسترش و رفع نواقص هر دو روش در حال انجام است. روشهای پیش بینی سریع و کم هزینه اند. ولی، روشی است که استنتاج روابط موجود در روشهای پیش بینی، علاوه بر مبانی نظری، نیازمند داده های تجربی مختلف نیز می باشد. روشهای تجربی و آزمایشگاهی بر هزینه و غالباً وقت گیرند، ولی نقش عمده ای در ایجاد پایه مناسب در ارتباط دادن خصوصیات ترمودینامیکی دارند. علاوه بر آن، در مواردی که روشهای پیش بینی ضعیف عمل می کنند می توان به کمیتهای اندازه گیری شده توسط این روشها استناد کرد. به علاوه، نتایج حاصل از این روشها می تواند معیاری مناسب برای سنجش درستی روابط و دقت محاسبات در روشهای پیش بینی باشد.

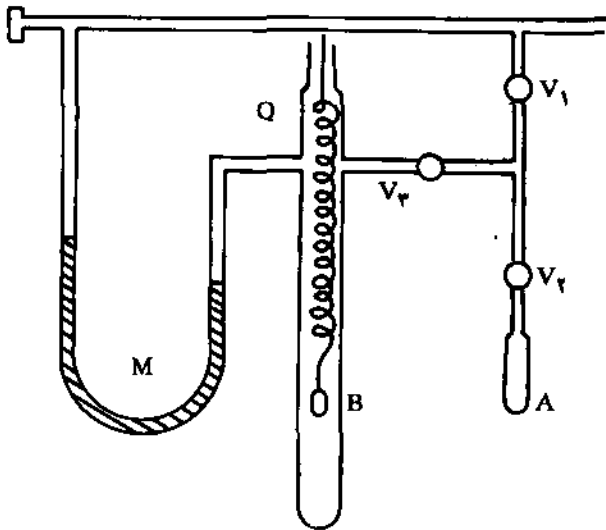
در این مقاله هشت روش مختلف اندازه گیری خواص

کاربرد مواد پلیمری در صنایع مختلف و فرایندهای پلیمر شدن روز به روز در حال گسترش است. به همین جهت، موضوع طراحی فرایند نقش مهمی را بازی می کند. بدیهی است در صورت عدم شناخت خصوصیات ترمودینامیکی مخلوطهای پلیمری، طراحی این گونه فرایندها امری محال به نظر می رسد. تعیین خواص ترمودینامیکی مخلوطهای پلیمری را می توان به دو گونه انجام داد:

الف - استفاده از روشهای پیش بینی و بررسی روابط ترمودینامیکی و انجام محاسبه [۱-۱۱]
ب - استفاده از روشهای تجربی و آزمایشگاهی

دمای ثابت نگاه داشته می‌شود تا در آن دما بخارات حلال جذب پلیمر شود و سیستم به حالت تعادل برسد. با مشاهده سطح حلال در لوله موین و در نظر گرفتن مقدار آن در فاز بخار و مشاهده سطح جیوه در فشارسنج می‌توان غلظت محلول پلیمری و فشار بخار را محاسبه و سرانجام فعالیت حلال و پارامتر برهم کنش را به دست آورد.

سیستم دیگری که توسط تیت و همکارانش [۱۳] به کار برده شد، در شکل ۲ نشان داده شده است. در این شکل A مخزن حلال و B حباب شیشه‌ای است که در داخل آن فنر کوآرتزی Q آویزان بوده و در پایین فنر مقداری پلیمر قرار داده شده است.



شکل ۲ - دستگاه اندازه‌گیری فشار بخار

M یک فشارسنج جیوه‌ای است و V_1 و V_2 و V_3 شیرهای ارتباط می‌باشند. کل این سیستم درون محفظه‌ای قرار داده می‌شود که به صورت دمای (thermostat) هوایی عمل می‌کند. در این سیستم با استفاده از خلاء و شیرهای V_1 ، V_2 و V_3 مقداری از حلال به حباب B منتقل و سیستم به مدت یک تا سه روز در دمای ثابت نگاه داشته می‌شود تا به تعادل برسد. پس از جذب حلال توسط نمونه پلیمر و رسیدن به حالت تعادل، افزایش طول فنر، افزایش وزن پلیمر و تغییر سطح جیوه در فشارسنج، فشار بخار محلول پلیمری را مشخص می‌کند. با این اطلاعات می‌توان پتانسیل شیمیایی و پارامتر برهم کنش حلال را با توجه به روابط زیر محاسبه کرد:

$$\mu_1 - \mu_1^* = RT \ln(1 - \phi_2) + (1 - \frac{1}{X}) \phi_2 + x_1 \phi_2^2 = RT \ln(\frac{P_1}{P_1^0}) \quad (1)$$

$$\phi_2 = \frac{W_2}{(M_1/M_2)W_1 + W_2} \quad (2)$$

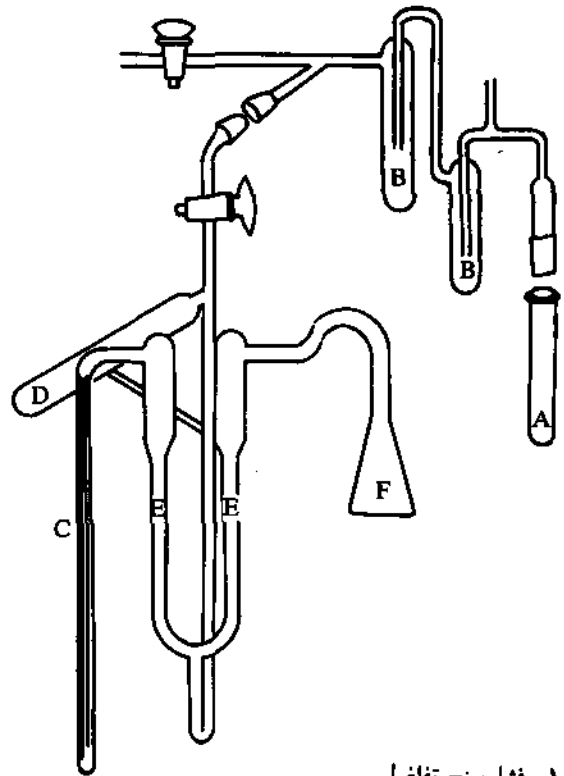
ترمودینامیکی مخلوطهای پلیمری مورد بررسی قرار می‌گیرد و مبانی نظری آنها در حد امکان شرح داده می‌شود.

بحث

روش اندازه‌گیری فشار بخار

یکی از روشهای اندازه‌گیری ضریب فعالیت در محلولهای پلیمری، تعیین فشار بخار است که به صورتهای گوناگون اجرا می‌شود. در آزمایشهایی که توسط کریگام و همکارانش [۱۲] انجام گرفته فشار بخار محلولهای پلیمری (۵۰ تا ۱۰۰ درصد پلیمر) با استفاده از دستگاه فشارسنج تفاضلی اندازه‌گیری شده است. طرح کلی دستگاه در شکل ۱ نشان داده شده است.

در این سیستم، بالن F دارای مقدار مشخصی پلیمر است. حلالی که قبلاً گاززدایی شده وارد لوله A می‌شود که با خرده شیشه پر شده است.



شکل ۱ - فشارسنج تفاضلی

از راه شیر بالایی در سیستم خلاء ایجاد می‌شود، در نتیجه حلال تبخیر شده و به لوله B و سرانجام C منتقل می‌شود. در این مرحله شیر فشارسنج بسته شده و با کج کردن آن، جیوه از مخزن D به درون بازوهای فشارسنج E ریخته می‌شود. حلال نیز از مخزن C به مخزن F حرکت می‌کند. سپس، به مدت یک تا سه روز دستگاه در یک حمام آب با

علوم نوین پیر سال ششم، شماره چهارم

و با افزایش دما امکان انتقال حلال گاز زدوده به قسمت راست فراهم می شود. در این صورت پلیمر بخارات حلال را جذب می کند و با افزایش وزن آن، فنر کوآرتزی کشیده می شود. با مشاهده میزان افزایش طول فنر، میزان جذب (یا دفع) بخارات حلال توسط پلیمر اندازه گیری و در نهایت فعالیت حلال طبق معادله ۳ محاسبه می شود:

$$\alpha_1 = (P_1/P_1^0) \exp [-B_1 (P_1^0 - P_1)/RT] \quad (3)$$

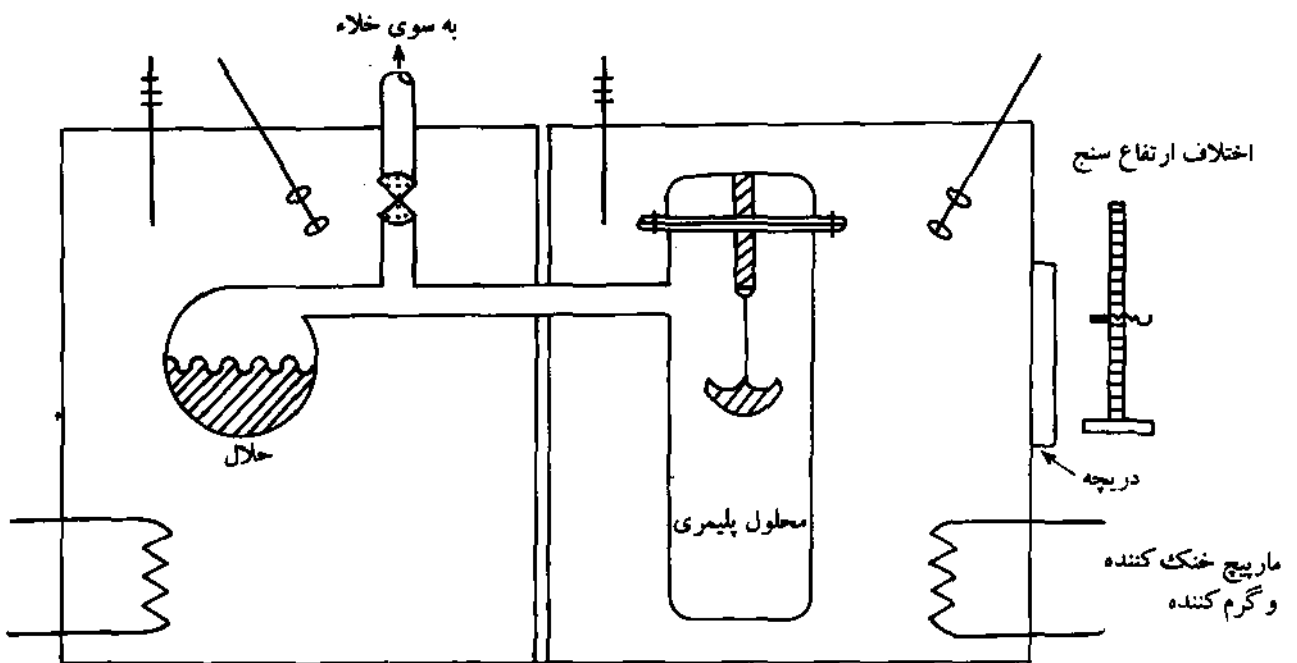
در این معادله P_1 فشار بخار سیر شده حلال در دمای T_L و P_1^0 فشار بخار سیر شده حلال در دمای T_R است که با استفاده از معادله آنتوانت محاسبه می شوند. B_1 نیز ضریب دوم ویرال حلال در دمای T_R و فشار P_1 است. T نیز دمای آزمایش بوده که برابر با T_R است.

هاینس و همکارانش توانسته اند با اندازه گیری فشار بخار تفاضلی (فشار بخار محلول در مقایسه با حلال خالص) فشار بخار را برای محلولهای غلیظ پلیمر - حلال اندازه گیری کنند (شکل ۴) [۱۵].

دستگاه مورد استفاده از دو ظرف پیرکس ته گرد، که روی هریک سه روزنه تعبیه شده است، تشکیل شده و یکی از روزنه ها (α) به یک مبدل فشار، C (pressure transducer)، متصل است. مبدل نیز به یک بازخوان رقمی، d (digital readout)، اتصال دارد و روزنه دوم (b) به یک پمپ خلاء (e) متصل است. هر دو ظرف در یک حمام آب قرار دارند که دمای آن توسط کنترل کننده های دمای f و g کاملاً زیر کنترل است. برای انجام آزمایش مقدار مشخصی از محلول پلیمری و آب به ترتیب به ظروف چپ و راست منتقل و گاززدایی می شوند. سپس، شیر V_1 بسته شده و سی دقیقه فرصت داده می شود تا اختلاف

در این روابط μ_{11} و μ_{12} به ترتیب پتانسیل شیمیایی حلال در محلول و حلال خالص و P_1^0 و P_1 فشار بخار متناظر با آن، R ثابت عمومی گازها، x متوسط تعداد قطعات زنجیر پلیمر، ϕ_1 جزء حجمی پلیمر، M_1 و M_0 جرم مولکولی واحد تکرار شونده پلیمر و حلال و W_1 و W_2 وزنیهای پلیمر و حلال است.

سیستمی که توسط بونر و پرازنیتز [۱۴] به کار گرفته شد، در شکل ۳ نشان داده شده است. آنها توانستند با استفاده از این سیستم، انحلال پذیری چهار پلیمر را در چند حلال به دست آورند. دستگاه شامل دو قسمت است. سمت راست دستگاه دارای محلول پلیمر - حلال در دمای T_R است. این محلول با بخارات حلال خالص که در حساب سمت چپ دستگاه از مایع آن متصاعد می شود در تماس است. دما در قسمت چپ T_L و در سمت راست T_R ($T_L < T_R$) است. سمت راست دستگاه دارای یک لوله شیشه ای است. نمونه پلیمر با وزن مشخص روی یک صفحه آلومینیومی قرار داده شده و از یک فنر کوآرتزی به لوله شیشه ای آویزان می شود. در حمام سمت چپ، ظرف حلال قرار دارد. این ظرف از راه یک شیر به سیستم ایجاد خلاء متصل می شود. فنر کوآرتزی باید قبل از استفاده درجه بندی شود. پس از درجه بندی فنر، دستگاه به مدت ۱ تا ۶ روز به همراه پلیمر وزن شده، که در قسمت راست دستگاه قرار دارد، در فشار حدود 10^{-3} mmHg نگاه داشته می شود. در این مدت دمای سمت راست در T_R ثابت است. قسمت چپ نیز در دمای محیط نگاه داشته می شود. بعد از ۲۴ تا ۴۸ ساعت، فنر کوآرتزی مورد بررسی قرار می گیرد تا از عدم تغییر وزن پلیمر اطمینان حاصل شود. در صورتی که وزن پلیمر تغییر نکرده باشد، با ادامه آزمایش



شکل ۳ - دستگاه جذب بخار در تعادل پلیمر - حلال

حلال و محلول است که در اثر متفاوت بودن سرعت تبخیر حلال در حالت خالص و محلول ایجاد می‌شود. دستگاه اسمزومتر فشار بخار شامل محفظه‌ای است که از بخار حلال سیر شده است و در دمای مورد نظر قرار دارد. درون این محفظه دو ترمیستور قرار دارند که قادرند اختلاف دمایی کمتر از 10^{-4} را نشان دهند. با استفاده از سرنگ، قطره‌ای از محلول و حلال روی هریک از ترمیستورها چکانده می‌شود. چون فشار بخار قطرات محلول و حلال با یکدیگر متفاوت است، حلال موجود در فاز بخار روی قطره محلول می‌نشیند و به مایع تبدیل می‌شود و باعث تغییر دمای آن می‌گردد. مقدار تغییر دما با استفاده از یک مقاومت الکتریکی اندازه‌گیری می‌شود. طبق نظر براون این مقاومت ΔR ، را می‌توان به صورت زیر به فعالیت حلال (a_1) در محلول مربوط ساخت [۱۶]

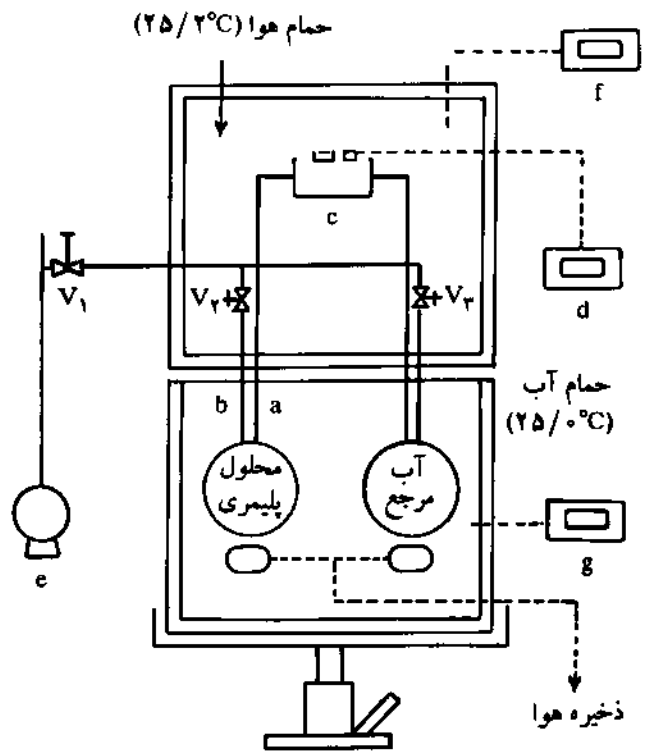
$$-\ln a_1 = \Delta R M_1 / 1000 K \quad (5)$$

که در آن M_1 وزن مولکولی حلال و K ثابت درجه بندی اسمزسنج است. مسئله مهم در این روش درجه بندی اسمزسنج است. برزینسکی و همکارانش [۱۷]، معتقدند که ثابت درجه بندی به وزن مولکولی ماده‌ای بستگی دارد که برای درجه بندی به کار می‌رود و نتیجه گرفته‌اند که دقیقترین اندازه‌گیریها وقتی به دست می‌آید که جرم مولکولی مواد مصرفی برای درجه بندی نزدیک به نمونه مورد بررسی باشد. با این روش، محاسبه فعالیت حلال، پارامتر برهم کنش فلوری - هاگینز، انرژی آزاد مولی جزئی و انرژی آزاد باقیمانده، آنتالپی و آنتروپی مولی چند محلول مختلف امکان پذیر شده است [۱۷].

روش جذب پیزوالکتریک

در این روش میزان جذب بخارات حلال توسط پلیمر کشیده شده بر سطح خارجی یک بلور کوارتز اندازه‌گیری می‌شود. بدین ترتیب که اگر بلور پوشش داده شده با پلیمر حلالی را جذب کند، افزایش جرم آن موجب تغییر فرکانس می‌شود و تغییر فرکانس متناسب با جرم حلال جذب شده است.

سالی کی و همکارانش [۱۸] از این سیستم برای بررسی خصوصیات ترمودینامیکی مخلوط پلی استیرن با چند حلال مختلف استفاده کردند. در شکل ۵ نموداری از دستگاه جذب پیزوالکتریک ارائه شده که مورد استفاده سالی کی و همکارانش بوده است. این دستگاه پنج بخش اصلی دارد. بخش اول شامل ظرف ۱ است که در آن حلال ریخته می‌شود و از آن بخارات لازم برای سیستم تامین می‌گردد. بخش ۲ یک حمام آبی با دمای کنترل شده است که داخل آن ظرف ۲ قرار دارد. دمای ظرف ۱ همواره پایتتر از دمای ظرف ۲ نگاه داشته می‌شود. بخار حاصل از ظرف ۱ در حال تعادل با مایع آن است. پس از اینکه دمای بخار به دمای ظرف ۲ رسید، بخار به فلاسک ۳ (بخش ۳)



شکل ۴ - دستگاه فشار بخار تفاضلی

فشار در دیافراگم مبدل صفر شود. آن گاه، با بستن شیرهای V_2 و V_3 ظروف از یکدیگر جدا می‌شوند.

در این حالت اختلاف فشار از طریق خروجی مبدل با یک ثابت ثبت می‌گردد. این عمل چند بار تکرار می‌شود. با استفاده از داده‌های اختلاف فشار بخار اندازه‌گیری شده، فعالیت حلال و پارامترهای برهم کنش در دامنه غلظتهای مختلف جسم حل شده محاسبه می‌شود. رابطه بین فعالیت آب در محلول a_1 و اختلاف فشار محلول و آب خالص، ΔP و فشار بخار آب خالص، P_1^0 ، با معادله ۴ داده می‌شود.

$$a_1 = (P_1^0 - \Delta P) / P_1^0 \quad (4)$$

روش اسمزسنجی فشار بخار

این روش یکی دیگر از فنون اندازه‌گیری فعالیت حلال در محلولهای پلیمری است که با استفاده از آن می‌توان فعالیت حلال را در محلولهای پلیمری که غلظت پلیمر در آنها تا ۴۰ درصد وزنی است، اندازه گرفت. اسمزسنج فشار بخار دارای دو ترمیستور (thermistor) است که در دامنه دمایی 25°C تا 70°C کار می‌کنند و به یک پل وتستون (Wheatstone) و یک دستگاه ولت سنج رقمی وصل می‌شوند. در این روش اختلاف فشار بخار بین حلال و محلول به صورت یک مقاومت الکتریکی اندازه‌گیری می‌شود. این مقاومت ناشی از اختلاف دمای بین دو قطره از

پارامتر برهم کنش فلوری - هاگینز برای چند محلول مختلف با دقتی حدود $0.3/0 \pm$ شده‌اند [۱۸]. همچنین آنها با همین روش ضریب فعالیت را بر مبنای جزء وزنی و پارامتر برهم کنش حلال در محلولهای پلی استیرن - سیکلو هگزان، پلی استیرن - تولوئن و پلی استیرن - بنزن به دست آورده‌اند [۱۹].

روش فشار اسمزی یا اسمزسنجی غشایی

این روش یکی از مناسبترین روشها در تعیین فعالیت حلال در محلولهای بسیار رقیق پلیمری است. در این روش، نمونه‌ای از محلول به وسیله یک غشای نیمه تراوا از حلال خالص جدا می‌شود. غشای نیمه تراوا به مولکولهای جسم حل شده اجازه عبور نمی‌دهد، ولی مولکولهای حلال می‌توانند از آن عبور کنند. بدین ترتیب، مولکولهای حلال از سمتی که غلظت بیشتر است (حلال) به سمتی که غلظت کمتر است (محلول) نفوذ می‌کنند و این عمل تا آنجا ادامه می‌یابد که انرژی آزاد گیبس مولی جزئی حلال در دو طرف برابر شود (تساوی پتانسیل شیمیایی حلال در دو طرف). در این حالت فشار آب ایستایی محلول، Π خواهد بود. اگر اختلاف ارتفاع به وجود آمده در دو طرف غشا معادل h باشد، در این صورت فشار اسمزی برابر است با:

$$\Pi = h\rho g \quad (7)$$

که در آن g شتاب ثقل و ρ چگالی محلول است.

در محلولهایی که برای آنها قانون راولف صادق است، ارتباط فعالیت حلال و فشار اسمزی محلول به صورت زیر است [۲۰]:

$$\bar{G}_1 - \bar{G}_1^0 = RT \ln a_1 = -\Pi \bar{V}_1 \quad (8)$$

که در آن $\bar{V}_1 = \left(\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial p}\right)_T, x_1$ و \bar{G}_1 و \bar{G}_1^0 به ترتیب انرژی آزاد گیبس مولی جزئی حلال در محلول و حالت استاندارد و جزء x_1 جزء ۱، ولی حلال، می‌باشد. با رعایت تقریبهایی معادل ۸ را می‌توان برای غلظتهای کم جسم حل شده به صورت زیر نوشت:

$$\Pi = \left(\frac{RT}{V_1}\right) x_2 \quad (9)$$

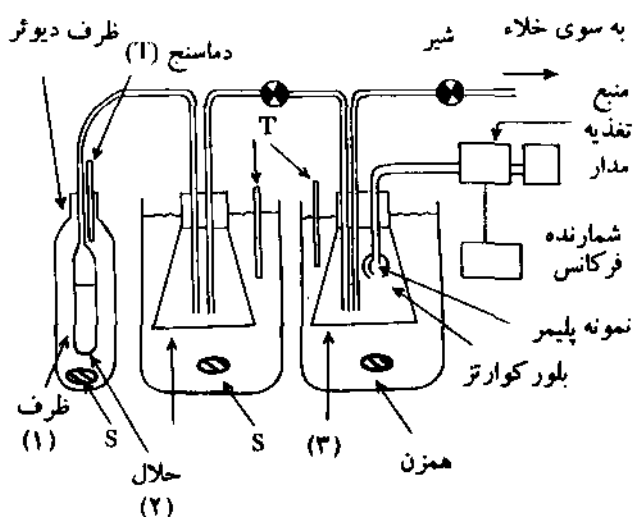
که در این رابطه x_2 جزء مولی حل شده در حلال است، و از آنجا که $\frac{x_2}{V_1} = \frac{C_2}{M_1}$ که در آن C_2 غلظت وزنی است، بنابراین:

$$\Pi = \left(\frac{RT}{M_1}\right) C_2 \quad (10)$$

همچنین برای غلظتهای بالا می‌توان تابعیت فشار اسمزی از غلظت را به صورت بسط ویریال نوشت:

$$\frac{\Pi}{RTC_2} = \frac{1}{M_1} + A_2 C_2 + A_3 C_2^2 + \dots \quad (11)$$

که در آن A_2, A_3, \dots ضرایب ویریال اسمزی است و می‌توان این



شکل ۵ - دستگاه جذب پیزوالکتریک

منتقل می‌شود. منظور از به کارگیری ظرف ۲ این است که بخار حلال قبل از رسیدن به محلول، به طور یکنواخت تا دمای مطلوب گرم شود. بدین ترتیب، فشار بخار در ظرف ۳ که در آن بلور کوارتز قرار دارد، معادل فشار بخار سیر شده حلال در دمای ظرف ۱ خواهد شد. بخش ۴ شامل یک دستگاه نوسانگر با فرکانس متغیر است. همچنین منبع تغذیه مدار و شمارنده فرکانس حاصل از بلور کوارتز در این بخش قرار دارد. بخش ۵ شامل یک سیستم ایجاد خلاء است که خلاء لازم را در سیستم جذب ظرف ۳ فراهم می‌کند.

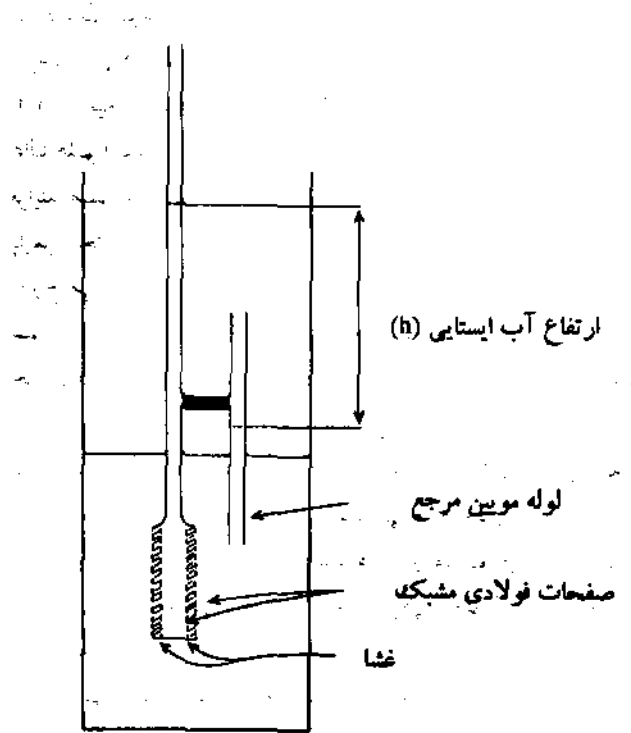
روش اندازه گیری بدین ترتیب است که پلیمر مورد نظر روی سطح بلور به ضخامت مشخصی پوشش داده می‌شود. ابتدا فرکانس بلور و فرکانس بلور پوشش دار زیر خلاء اندازه گیری می‌شود. آن گاه، پمپ خلاء بسته و شیر بین ظرفهای ۲ و ۳ باز می‌شود تا حلال جاری و جذب پوشش پلیمری شود. در این حالت فرکانس حاصل از بلور کاهش می‌یابد و سرانجام به حد مشخصی می‌رسد. سوراخ می‌بازد و نشان داده است که بین کاهش فرکانس بلور کوارتز و وزن مواد پوشش شده روی سطح آن رابطه‌ای خطی وجود دارد [۱۸]. این رابطه برای جزء وزنی حلال جذب شده توسط پلیمر موجود روی بلور کوارتز (w_1) به صورت زیر است:

$$w_1 = \frac{\Delta m}{(\Delta m + \Delta m_0)} = \frac{\Delta F}{(\Delta F + \Delta F_0)} \quad (6)$$

که در آن ΔF کاهش فرکانس ناشی از مقدار حلال جذب شده، (Δm) توسط پوشش روی بلور و ΔF_0 کاهش فرکانس ناشی از پوشش اولیه با جرم Δm_0 است.

با این روش سائی کی و همکارانش موفق به اندازه گیری مقادیر

ضرایب را با اندازه گیریهای اسمزسنجی به دست آورد [۲۱]. در شکل ۶ نموداری از یک اسمزسنج آزمایشگاهی ارائه شده است.



شکل ۶- اسمزسنج آزمایشگاهی

روش تعیین نزول نقطه انجماد و صعود نقطه جوش

در سالهای اخیر با استفاده از ترمیستورهایی که برای اندازه گیری دقیق اختلافهای کوچک دمایی کاربرد دارند، روشهای انجمادسنجی (cryoscopic) و غلیانسنجی (ebulliometric) گسترش قابل ملاحظه‌ای یافته‌اند. رابطه بین نقطه ذوب یک محلول، T_m ، و نقطه ذوب حلال خالص، T_m^0 ، و فعالیت حلال، a_1 ، و گرمای جذب شده، ΔH_1^m ، به هنگام سرد کردن محلول از دمای $T_m^0 - dT_m$ تا T_m^0 به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{-RT_m d \ln a_1}{\Delta H_1^m} = - \frac{dT_m}{T_m^0} \quad (12)$$

و در صورتی که محلول رقیق باشد معادله ۱۲ به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$- \ln a_1 = \frac{\Delta H_1^m}{R(T_m^0)^2} (T_m^0 - T_m) \quad (13)$$

همچنین در مورد اختلاف نقطه جوش محلول و حلال خالص رابطه زیر برقرار است:

$$- \ln a_1 = \frac{\Delta H_1^v}{R(T_b^0)^2} (T_b - T_b^0) \quad (14)$$

که در این رابطه نقطه جوش محلول، T_b ، نقطه جوش حلال خالص، T_b^0 ، و گرمای جذب شده به هنگام گرم کردن محلول از دمای T_b^0 تا

$T_b + dT_b$ می‌باشند. کران و آناگنوستوپولس توانسته‌اند با در نظر گرفتن نظریه فلوری - هاگیتز و خاصیت نزول نقطه انجماد و ارتباط آن با ضرایب فعالیت و پارامتر برهم کنش را اندازه گیری کنند [۲۲]. روشی که آنها به کار برده‌اند بر مبنای مشاهدات میکروسکوپی نقاط ذوب پلیمر خالص و محلول پلیمری در شرایط دما و فشار کنترل شده است.

فرین و همکارانش از یک گرافتاسنج آدیاباتیک استفاده کرده و گرمای اختلاط ترکیبات با ساختار مشابه را اندازه گیری کردند و آن را به صورت زیر به پارامتر برهم کنش مربوط ساختند [۲۳].

$$\Delta H_m = \phi_1 (1 - \phi_1) B \quad (15)$$

که در آن ΔH_m گرمای اختلاط، ϕ_1 کسر حجمی ماده سازنده ۱ و B پارامتر برهم کنش است.

آنها همچنین نزول نقطه انجماد اجزای بلور شدنی را در یک مخلوط به پارامتر برهم کنش B مربوط ساخته‌اند.

نی شی و وانگ نیز پارامتر برهم کنش را برای چند مخلوط پلیمری با استفاده از روش نزول نقطه انجماد به دست آورده‌اند [۲۴].

روش تقطیر همدم

در دامنه غلظتهای متوسط کریگام و گیمر با استفاده از تقطیر همدم، اندازه گیریهایی را روی سه محلول پلیمری مختلف در دمای ۳۴ و ۴۳°C انجام دادند [۱۲]. دستگاه مورد استفاده شامل یک دسیکاتور شیشه‌ای خلاء است که حجم معینی از آن با جیوه پر شده است. جیوه هم جهت افزایش ظرفیت گرمایی سیستم و هم به عنوان عامل انتقال گرما به کار برده می‌شود. روی سطح جیوه سه ظرف شیشه‌ای مقعر قرار داده می‌شود. محلول پلیمری در یکی از ظرفها ریخته شده و محلول مرجع تری فیل متان در سیکلو هگزان در دومین ظرف و یک محلول پلیمری یا یک محلول مرجع که غلظتش با محلول پلیمری یا محلول مرجع اول متفاوت است، در سومین ظرف ریخته می‌شود. از ظرف سوم برای تعیین حالت تعادل استفاده می‌شود. حالت تعادل وقتی حاصل می‌شود که این دو محلول غلظت یکسانی داشته باشند.

برای جلوگیری از نشست، اتصالات دسیکاتور با پارافین پوشش داده می‌شود و دما با دقت ۰.۲ / ۰.۱ در مدت زمان معین تا رسیدن سیستم به حالت تعادل کنترل می‌گردد.

در پایان آزمایش، دسیکاتور از حمام خارج شده و سریعاً خشک و باز می‌شود. سپس، ظروف شیشه‌ای در پوشش مناسب قرار می‌گیرند و به روش تجزیه وزنی غلظت هر نمونه تعیین می‌گردد. کریگام و گیمر [۱۲] توانسته‌اند با این روش، فعالیت سیکلو هگزان را در پلی استیرن اندازه گیری کنند.

روش کروماتوگرافی گازی

امروزه از این روش به طور گسترده در اندازه گیری خواص ترمودینامیکی مخلوطهای پلیمری استفاده می شود. کاربرد کروماتوگرافی گازی، GC، در مطالعه خصوصیات مواد پلیمری مواجه با مشکل فراریت ناچیز این گونه مواد است. البته، این مشکل با به کارگیری کروماتوگرافی گازی معکوس (Inverse Gas IGC، (Chromatography رفع شده است. کلمه معکوس معرف آن است که در این روش به جای تزریق ترکیب مورد مطالعه به ستون کروماتوگراف، آن را به عنوان فاز ساکن روی ذرات نگهدارنده (support) پوشش داده و درون ستون قرار می دهند.

در حال حاضر علاوه بر کاربرد این فن در اندازه گیری خواص ترمودینامیکی مواد پلیمری از آن در اندازه گیری مساحت سطح، جذب سطحی همدمها، تبدیلهای فازی، درجه بلورینگی و ثابتهای نفوذ مولکولهای کوچک در مواد پلیمری نیز استفاده می شود [۲۵].
دستگاه مورد استفاده در روش IGC مشابه دستگاه GC است که نمودار طرح آن در شکل ۷ ارائه شده است. اجزای این دستگاه عبارتند از محفظه تزریق نمونه، ستون کروماتوگراف، آون، آشکار ساز، ثابت، جریان سنج، فشار سنج و سایر ابزارهای دقیق.

به طور کلی، در این روش برای مطالعه خواص ترمودینامیکی یک مخلوط پلیمر و حلال، ابتدا نگهدارنده جامد که با ماده پلیمری مورد نظر پوشش داده شده است در ستون کروماتوگرافی ریخته می شود. آن گاه، مقدار بسیار کمی از حلال مورد بررسی (حدود ۰/۱ تا ۰/۱ میکرولیتر) به ستون تزریق می گردد. گاز حامل مورد استفاده، غالباً هلیوم است. دمای آون نیز در دمای مورد نظر کنترل می شود. طی فرایند ضمن عبور بخارات حلال از روی نگهدارنده پوشش داده شده با پلیمر، بخارات جذب پلیمر شده و در نهایت توسط گاز حامل دفع و خارج می شود. زمان بازداری (retention time) حلال و گاز حامل در ستون به وسیله آشکار ساز مشخص و به وسیله ثابت ثبت می شود. شدت جریان گاز حامل و نیز فشار آن در قسمت ورودی و خروجی توسط جریان سنج و فشار سنج کنترل و اندازه گیری می شود. غالباً آشکار ساز از نوع رسانای گرما (thermal conductivity detector) و جریان سنج و فشار سنج به ترتیب از نوع حباب صابونی و جیوه ای هستند. پس از اندازه گیری کمیتهای یاد شده و استفاده از روابط موجود بین آنها و کمیتهای ترمودینامیکی، خواص ترمودینامیکی مخلوط پلیمر و حلال محاسبه می شود.

مهمترین کمیتی را که دستگاه GC اندازه گیری می کند، زمان بازداری ماده تزریق شده به ستون کروماتوگراف است. فرض کنید t_R زمان بازداری حلالی است که با نگهدارنده موجود در ستون دارای برهم کنش نیست (مثل هوا و نیتروژن) و t_R زمان بازداری حلال دیگری است که با نگهدارنده برهم کنش دارد، در این صورت حجم بازداری حلال مورد نظر V_N ، به صورت زیر تعریف می شود:

$$V_N = J (t_R - t_m) \dot{V} \quad (16)$$

در این رابطه، \dot{V} شدت جریان گاز حامل و J ضریب تصحیح مربوط به افت فشار گاز است. رابطه مفید دیگر مربوط به حجم بازداری مخصوص است که به صورت زیر تعریف می شود:

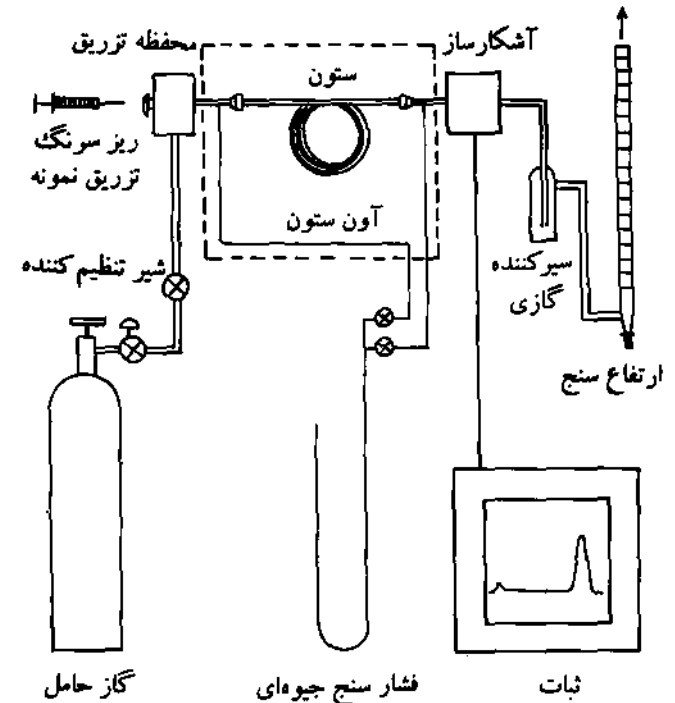
$$V_g = (273/2/T.W) V_N \quad (17)$$

که در آن V_g حجم بازداری مخصوص، T دمای ستون و W جرم پلیمر درون ستون است. در حالتی که غلظت حلال تزریق شده خیلی کم باشد (رقت بی نهایت)، بین غلظت ماده تزریق شده در فاز ساکن پلیمری، C ، و غلظت آن در فاز گازی، q ، رابطه خطی زیر برقرار است:

$$q = \beta.C \quad (18)$$

که در آن β ضریب توزیع حلال در واحد جرم فاز ساکن است. در نتیجه معادله ۱۷ به صورت زیر خواهد شد:

$$V_g = \left(\frac{273/2}{T} \right) \beta \quad (19)$$



شکل ۷ - دستگاه کروماتوگرافی گازی

زیرا حجم بازداری در GC با رابطه زیر به ضریب توزیع مربوط است:

$$V_N = \beta \cdot W_I \quad (20)$$

لیتل وود برای نخستین بار رابطه‌ای را بین ضرایب فعالیت حلال در رقت بی نهایت و کمیت‌های اندازه‌گیری شده توسط GC برقرار ساخت [۲۶]. او نشان داد که در شرایطی که قانون هنری برقرار باشد می‌توان نوشت:

$$\gamma_1 = \frac{RT}{\beta M_1 P_1^0} = \frac{273/2R}{V_g M_1 P_1^0} \quad (21)$$

که در آن γ_1 ضریب فعالیت حلال، M_1 جرم مولکولی فاز ساکن و P_1^0 فشار بخار حلال در حالت خالص است.

نیومن و پرازنیتز برای بررسی فراریت حلال از پوشش‌های پلیمری از روش IGC استفاده کردند [۲۷]. ایشان با مطالعه ۹۱ سیستم دوتایی پلیمر - حلال در دامنه دمایی ۵۰ تا ۲۰۰°C دریافتند که اثر شدت جریان گاز حامل بر داده‌های به دست آمده کم بوده و شدت جریان ۱۰ cc/min مقدار قابل قبولی است. همچنین در صورتی که مقدار نمونه تزریق شده کمتر از ۱/۴ mL باشد، حجم بازداری در ستون به مقدار نمونه تزریقی بستگی نخواهد داشت ولی مقدار تزریق شده نباید کمتر از ۱/۴ mL باشد. ایشان گزارش کرده‌اند که نگهدارنده کروموزورب - P (Chromosorb-P)، که در واقع خاک دیاتومه است، برای حلال‌های قطبی و نگهدارنده فلوئوروپک - ۸۰ (Fluoropak-80)، که تفلون پودر شده است، برای حلال‌های قطبی نگهدارنده‌های مناسبی هستند. آنها در آزمایش‌های خود، نسبت وزن پلیمر به نگهدارنده، یعنی نسبت پوشش (coverage ratio) را بین ۱/۱۵ تا ۰/۲ مناسب تشخیص داده‌اند و برای محاسبه فراریت حلال از معادله زیر استفاده کرده‌اند:

$$\left(\frac{P_1}{W_1}\right)^0 = \frac{R \cdot T}{V_g M_1} \quad (22)$$

لیو و پرازنیتز [۲۸] طی آزمایش‌هایی توانستند با استفاده از GC، ثابت هنری را برای چند حلال مختلف در پلی وینیل استات به دست آورند. ایشان برای محاسبه حجم مرده (dead volume) ستون از گاز نیتروژن استفاده کردند و برای محاسبه ثابت هنری حلال از معادله زیر بهره جستند:

$$H_1 = H_1^{APP} \left[1 + \frac{M_1 H_1^{APP}}{M_N H_N}\right]^{-1} \quad (23)$$

در این معادله M_N و H_N به ترتیب جرم مولکولی و ثابت هنری نیتروژن، H_1 ثابت هنری حلال و H_1^{APP} ثابت هنری ظاهری است:

$$H_1^{APP} = \frac{RT}{V_g^{ab} \cdot M_1} \quad (24)$$

در این رابطه V_g^{ab} عبارت است از:

$$V_g^{ab} = V_g - \frac{K}{C} \quad (25)$$

که در آن K عدد ثابت و C نسبت وزنی پلیمر به نگهدارنده است. در معادله ۲۴ به ثابت هنری نیتروژن، H_N ، نیاز است که لیو و پرازنیتز در دامنه ۱۲۵ تا ۲۰۰°C، مقدار ۱۸۰۰۰ atm را برای آن پیشنهاد کرده‌اند. در این آزمایش دبی گاز حامل حدود ۱۲-۶ cc/min اختیار شده است و در شرایط کاربرد کاونده گازی مقدار تزریق شده ۱۰-۲۰ mL و در شرایط کاربرد کاونده مایع مقدار تزریق شده ۰/۵-۰/۱۵ mL بوده است. آنها نتیجه گرفته‌اند که با این مقادیر حجم‌های بازداری مواد حل شده قطبی در ستون دارای فلوئوروپک و مواد حل شده ناقطبی در ستون حاوی کروموزورب مستقل از مقدار نمونه تزریق شده است و با بررسی مواد حل شده و اثر نسبت پلیمر به نگهدارنده مشاهده کرده‌اند که برای ستون کروموزورب با نسبت وزنی مناسب پلیمر به نگهدارنده (۱۵/۰ تا ۴/۰) نتایج خوبی به دست خواهد آمد.

رمدهان و دانر [۲۹] نیز با استفاده از روش IGC ضرایب فعالیت، پارامتر برهم کنش فلوری - هاگیتز، α ، و گرمای انحلال محلول در رقت بینهایت دسته‌ای از مواد آلی قطبی و ناقطبی را در پلی بوتادیان و پلی ایزوپرن اندازه‌گیری کردند. نگهدارنده مورد استفاده در این بررسی، کروموزورب W-HP به اندازه ۸۰ تا ۱۰۰ مش و فلوئوروپک ۸۰ به اندازه ۴۰ تا ۶۰ مش بوده است. ایشان آزمایش‌هایی را نیز روی میزان جذب سطحی انواع مواد حل شده روی نگهدارنده‌های پیش گفته انجام داده و نتیجه گرفته‌اند که جذب سطحی حلال‌های ناقطبی روی فلوئوروپک تقریباً ده بار بیش از جذب آنها روی کروموزورب است. ولی، برای غالب حلال‌های قطبی، فلوئوروپک یک‌های بسیار مقارنی را ایجاد می‌کند که زمان بازداری آنها به مقدار نمونه تزریقی بستگی ندارد و جذب سطحی آن نیز کمتر است. طی این کار روشن شد که وقتی مقدار نمونه تزریقی از ۱/۴ mL کمتر باشد، زمان بازداری به مقدار نمونه تزریقی بستگی ندارد.

با توجه به اینکه کنترل دما در روش GC به مراتب ساده‌تر از روش‌های دیگر است، فرناندز و همکارانش بررسی چالایی را در زمینه تغییرات پارامتر برهم کنش مخلوط پلی ایزوبوتیلین و بتزن با دما انجام داده و نتیجه گرفته‌اند که با افزایش دما مقدار پارامتر برهم کنش در رقت بی نهایت به شدت کاهش می‌یابد [۳۰].

مرک و همکارانش با استفاده از روش IGC موفق به اندازه‌گیری پارامتر انحلال پذیری پانزده حلال مختلف در کولپلیمرهای پلی وینیل استات و پلی وینیل کلرید شده‌اند [۳۱]. نگهدارنده مورد استفاده کروموزورب P به اندازه ۳۰ تا ۶۰ مش و فلوئوروپک ۸۰ با

اندازه ۴۰ تا ۶۰ مش بوده است. در این بررسی نسبت وزنی پلیمر به نگهدارنده درون ستون کروموزورب حدود ۲۰٪ و در ستون فلوتوروپک حدود ۷٪ اختیار شده است. ایشان برای محاسبه پارامتر انحلال پذیری پلیمر (δ_1) از معادلات زیر استفاده کرده اند:

$$X = \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (26)$$

$$X = \ln \left(\frac{273/15RV_1}{P_1^s V_g^0 V_1} \right) - 1 - P_1^s \left(\frac{B_{11} - V_1}{RT} \right) \quad (27)$$

که در آن زیرنویس ۱ برای حلال و ۲ برای پلیمر است و V_1 حجم مولی مایع، V_2 حجم مخصوص پلیمر، P_1^s فشار بخار سیر شده B_{11} ضریب دوم ویریال برای حلال خالص، X پارامتر برهم کنش و δ_1 پارامتر انحلال پذیری است. برای محاسبه حجم مولی مایع از معادله زیر استفاده شده است:

$$V_1 = (RT/P_c) Z_{RA}^{(1-(1-T_r)^{1/\nu})} \quad (28)$$

در این معادله T_c و P_c به ترتیب دما و فشار بحرانی و T_r دمای کاهش یافته و Z_{RA} پارامتری است که مقدارش برای برخی مواد آلی توسط اسپنسر داده شده است [۳۲].

مرکب و همکارانش طی کار خود نتیجه گرفته اند که پارامتر انحلال پذیری پلیمر تابع ضعیفی از ترکیب پلیمر است، مثلاً در دمای 140°C در صورتی که در محدوده وزنی پلی وینیل استات در کوپلیمر از ۱۰۰ تا صفر تغییر کند، پارامتر انحلال پذیری از $17/6$ تا $16/1$ تغییر خواهد کرد.

هایتر و همکارانش نیز با استفاده از GC توانسته اند انحلال پذیری چند پلیمر و کوپلیمر را در حلالهای فرار اندازه گیری کنند [۳۳]. همچنین با استفاده از داده های به دست آمده، به طور تقریبی آنتالپی و آنتروپی محلول در رقت بینهایت را برای هریک از حلالها به دست آوردند و در پایان نتیجه گرفتند که انحلال پذیری تابع ضعیفی از ترکیب پلیمر است. لیو و پرازینتر با استفاده از روش IGC انحلال پذیری در فشار پایین نه جسم حل شونده فرار را در پلی اتیلن و کوپلیمرهای اتیلن و وینیل استات به دست آوردند [۳۴]. توجه ایشان در ضرورت انجام آزمایش در فشارهای پایین این بوده است که در برخی از فرایندهای جداسازی مونومر از مخلوط، فشار باید در حد پایین نگاه داشته شود. از این رو، اندازه گیری انحلال پذیری اجزای فرار زیر فشارهای پایین جهت طراحی این گونه فرایندها امری ضروری است. معادله ای که در تعادل بخار - مایع برای جزء فرار می توان نوشت به صورت زیر است:

$$Y_i \phi_i P = \Omega_i^* W_i H_i \exp \int_p^P \frac{V_{\infty i} dp}{RT} \quad (29)$$

در این معادله Y_i جزء مولی، P فشار کل، W_i جزء وزنی، R ثابت گازها و T دمای مطلق است. وقتی که انحلال

پذیری W_i پایین باشد، ضریب فعالیت جزء وزنی، یعنی Ω_i^* ، برابر واحد است. با توجه به روابطی که توسط مالونی و پرازینتر [۳۵] ارائه شده است می توان ضریب فوگاسیته ϕ_i و حجم مولی جزئی در فاز مایع در رقت بی نهایت، یعنی V_i^∞ ، را به دست آورد. بدین ترتیب تنها پارامتری را که نمی توان به طور دقیق تخمین زد، ثابت هنری جزء وزنی H_i است که لیو و پرازینتر آن را با روش GC و استفاده از رابطه ۲۷ محاسبه کرده اند. در این محاسبه ثابت هنری نیتروژن در پلی اتیلن مایع نیز مورد نیاز است که از رابطه ارائه شده توسط مالونی و پرازینتر می توان استفاده کرد [۳۶]. در این آزمایشها اثر مقدار نمونه تزریقی، شدت جریان گاز حامل و میزان نسبت وزنی پلیمر به نگهدارنده داخل ستون کروماتوگرافی نیز بررسی شده و نتیجه گرفته شده است که شدت جریان بین ۱۰ تا $24 \text{ cm}^3/\text{min}$ اثری بر جوابها نمی گذارد و نیز مقدار حجم مناسب برای تزریق نمونه بین 0.5 تا $2 \mu\text{mol}$ است.

یکی دیگر از کاربردهای IGC در سیستمهای چند جزئی پلیمر - حلال است. دی کر و همکارانش از این روش برای مطالعه سیستمهای پلیمر - حلال - حلال استفاده کرده اند [۳۷]. سیستم مورد استفاده توسط ایشان نیز مشابه مورد های قبلی است با این تفاوت که در اینجا از روابط ترمودینامیکی جدیدی استفاده شده است.

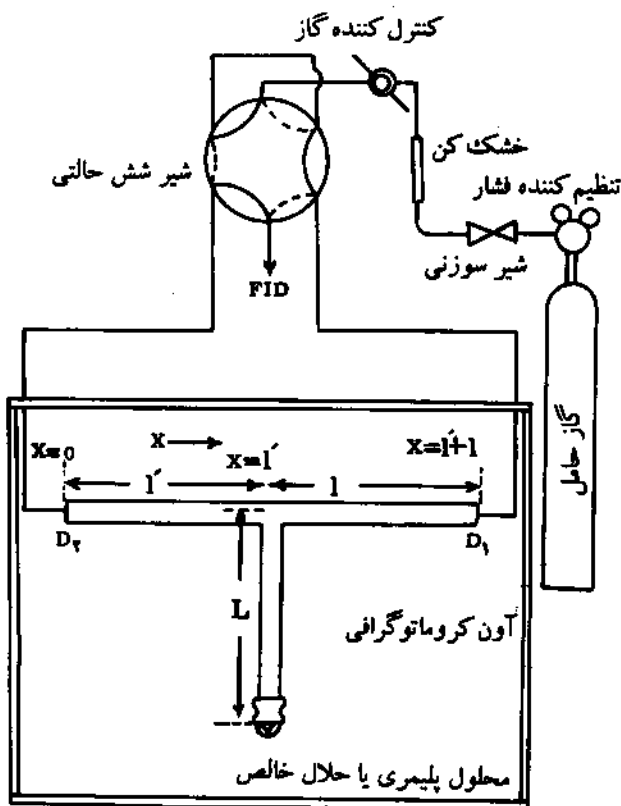
پوکلی و پاترسون ضمن انجام تحقیقاتی با استفاده از روش IGC نشان داده اند که برای سیستمهای سه جزئی پلیمر - حلال - حلال نظریه حالات متناظر پری گوگوین و فلوری نتایج بهتری را در مقایسه با نظریه فلوری - هاگینز به دست می دهد [۳۸]. روش IGC برای مطالعه پارامترهای ترمودینامیکی محلولهای پلیمری در فشارهای بالا نیز توسط بروک می یو و همکارانش به کار رفته است [۳۹]. در این گونه سیستمها باید اصلاحات مربوط به غیر ایده آل بودن فاز گاز و مایع زیر فشار بالا را در نظر داشت.

در بررسیهای یاد شده، ستون کروماتوگرافی مورد استفاده از ستونهای معمولی است، در حالی که از ستونهای مویینه نیز می توان استفاده کرد. این نوع ستونها با پلیمر پوش کردن دیواره داخلی یک لوله کوچک تهیه می شوند. ضخامت لایه حدود 10^4 تا 10^5 \AA است.

تصویری از روش پوشش دهی ستونهای مویین با فاز مایع در شکل ۸ ارائه شده است. این روش به نام پوشش دهی دینامیک معروف است و طی آن مقداری از محلول رقیق پلیمری را در ظرفی می ریزند و زیر فشار گاز نیتروژن به ستون هدایت می کنند. محلول پوشش دهنده آن قدر از ستون عبور داده می شود تا ضخامت فیلم به حدود 10^4 \AA برسد. با عبور گاز نیتروژن بیشتر، پوشش خشک می شود.

لیشتن تالر و همکارانش [۴۰] جهت بررسی اثر ضخامت فیلم پلیمر بر خواص ترمودینامیکی، از ستونهای مویین و پر شده برای تعیین پارامتر برهم کنش پلیمر - حلال استفاده کردند. ایشان در بررسیهای خود نتیجه

حلال به کار می‌رود در شکل ۹ نشان داده شده است.



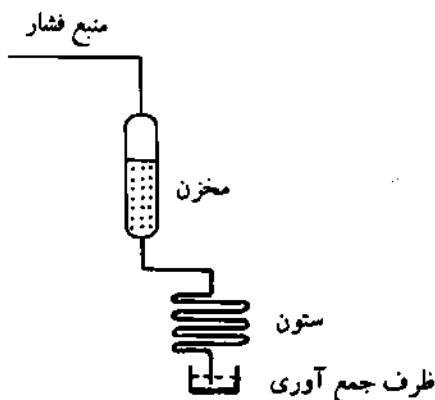
شکل ۹ - سیستم RFGC برای مطالعه ترمودینامیک سیستمهای پلیمر - حلال

این دستگاه از یک ستون نفوذ بلند به طول L تشکیل یافته که در انتهای آن محلول پلیمری یا حلال خالص جای گرفته است. ستون نفوذ به صورت عمودی به وسط یک ستون نمونه برداری به طول $l+l'$ که هر دو داخل آون کروماتوگراف قرار گرفته‌اند، متصل است. هنگامی که شیر از حالت - به حالت تغییر وضعیت می‌دهد، جهت جریان گاز در داخل ستون معکوس شده و نتیجه آن به صورت پیکهای نمونه روی خط ثبات نمایان می‌شود. نمونه‌ای از منحنیهای حاصل از این روش در شکل ۱۰ ارائه شده است.

کاتاسانوز و همکارانش [۴۲] نشان داده‌اند که حداکثر ارتفاع مربوط به پیک نمونه در اندازه‌گیری های RFGC به صورت زیر با غلظت ارتباط دارد:

$$h_{\infty} \approx \gamma C_0 (l \text{ و } l') \quad (30)$$

در این معادله $(l \text{ و } l')$ غلظت حل شونده در $x=l$ و لحظه t_0 است. مبدا زمان لحظه قرار دادن محلول پلیمری یا حلال خالص در انتهای ستون L بوده و t_0 لحظه معکوس سازی جریان گاز است.



شکل ۸ - روش پوشش دهی دینامیک ستونهای موئین با فاز مایع

گرفتند که ستونهای موئین نسبت به دبی جریان گاز حامل به شدت حساس‌اند و پیشنهاد کردند که مقدار نمونه تزریقی به این ستونها کمتر از $0.1 \mu L$ اختیار شود. ایشان همچنین نتیجه گرفتند که حجمهای بازداری حاصل از ستونهای موئین در بیشتر مواقع کمتر از آن چیزی است که از ستونهای پر شده به دست می‌آید.

در پایان توضیحات مربوط به روش IGC اشاره به این نکته لازم است که طی مقایسه‌ای که در مراجع ۱۳ و ۳۰ صورت گرفته، معلوم شده است که بین نتایج حاصل از روشهای فشار بخار و IGC و نیز روش اسمزسنجی فشار بخار و IGC در مورد اندازه‌گیری خواص ترمودینامیکی محلولهای پلیمری توافق خوبی وجود دارد. اما امتیاز IGC در سرعت عمل و سهولت انجام آزمایش در دماهای مختلف است.

روش کروماتوگرافی گازی با جریان معکوس

کروماتوگرافی گازی با جریان معکوس (Reversed Flow، RFGC، Gas Chromatography)، روش جدیدی است که برای مطالعه کاتالیزورهای ناهمگن، نفوذ، جذب سطحی، تبخیر و سایر پدیده‌های مربوط مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین این روش در مطالعه ترمودینامیک محلولهای پلیمری و ضرایب فعالیت در کلیه دامنه‌های غلظت، به ویژه توابع ترمودینامیکی مولی جزئی اضافی اختلاط، به کار می‌رود [۴۱]. در واقع این روش نوعی نمونه برداری است که طی آن جهت جریان گاز حامل لحظه به لحظه عوض می‌شود. اگر غلظت یک جزء همراه گاز حامل به فرایندی که در ستون کروماتوگرافی رخ می‌دهد بستگی داشته باشد، آن گاه می‌توان با معکوس کردن جریان، به نوبه نمونه برداری دست زد. نمونه‌ای از این فرایندها یک واکنش شیمیایی کند یا نفوذ آهسته بخارات یک مایع در گاز حامل است. تصویری از دستگاه RFGC که در اندازه‌گیری ضریب فعالیت سیستمهای پلیمر -

در این معادله h_{∞} و h_{∞}^* ارتفاع ماکسیمم پیکهای جزء حلال در محلول پلیمری و حالت خالص است. بنابراین، با اندازه گیری h_{∞} و h_{∞}^* که طی دو آزمایش، یکی با حلال خالص و دیگری با محلول پلیمری، به دست می آید. می توان فعالیت حلال a_1 را محاسبه کرد [۴۲].

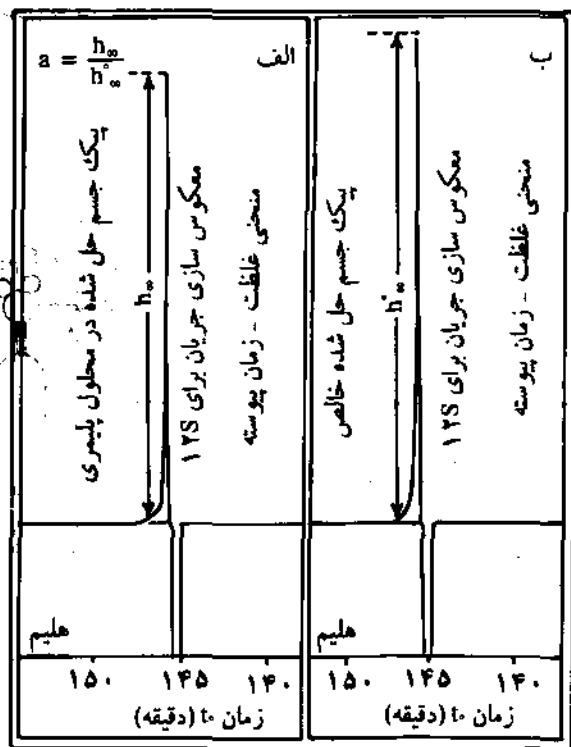
نتیجه گیری

در این مقاله هشت روش مختلف اندازه گیری خواص ترمودینامیکی محلولهای پلیمری و نیز کاربرد آنها شرح داده شد.

طی مقایسه های به عمل آمده معلوم شد که بین نتایج حاصل از روشهای فشار بخار و کروماتوگرافی گازی و همچنین اسمزسنجی فشار بخار و کروماتوگرافی گازی، در مورد اندازه گیری خواص ترمودینامیکی محلولهای پلیمری توافق خوبی وجود دارد. ولی امتیاز روش کروماتوگرافی گازی در سرعت عمل آن و سهولت انجام آزمایش در دامنه های مختلف دمایی است. این برتری در مقایسه با سایر فنون یاد شده نیز مشاهده شده است.

مراجع

- 1 Oishi T, Prausnitz J.M., "Estimation of Solvent Activities in Polymer Solutions Using a Group - Contribution Method", *Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev.*, **17**, 3, 333-339, 1978.
- 2 Price G.J., Ashworth A.J., "Prediction of Thermodynamic Properties of Polymer Solutions Using the UNIFAC Group Contribution Method", *Polymer*, **28**, 2105-2109, Nov. 1987.
- 3 Rigbi Z., "prediction of Swelling of Polymers in 2 and 3 Component Solvent Mixtures", *Polymer*, **19**, 1229-1232, Oct. 1978.
- 4 Holten A.J., Fredenslund A., Rasmussen P., Carvoli G., "Phase Equilibria in Polymer Solutions by Group Contribution, Fluid Phase Equilibria", *Ind.Eng.Chem.Res.*, **29**, 357-364, 1986.
- 5 Rasmussen D., "Phase Equilibria in Aqueous Polymer Solutions", *Chem.Eng.Progress*, 50-56, Feb. 1989.
- 6 Holten A.J., Rasmussen P., Fredenslund A., "Phase Equilibria of Polymer Solutions by Group Contribution, 1-Vapor-Liquid Equilibria", *Ind.Eng.Chem.Res.*, **26**, 1382-1390, 1987.
- 7 Graf J.F., Coleman M.M., Painter P.C., "An Equation of State Theory for Hydrogen Bonding Polymer Mixtures", *J.*



شکل ۱۰ - نمونه ای از پیکهای حاصل از RFGC

(الف) پیک ماکسیمم مربوط به نفوذ بخار سیکلو هگزان حاصل از محلول پلی استیرن - سیکلو هگزان در گاز حامل هلیوم
 (ب) پیک ماکسیمم مربوط به نفوذ بخار سیکلو هگزان خالص در گاز حامل هلیوم

در لحظه تعادل غلظت حل شونده به صورت زیر بیان می شود:

$$C_c = \frac{V h_{\infty}}{\gamma} \left(\frac{L}{D} + \frac{1}{K_c} \right) \quad (31)$$

که در آن V سرعت خطی گاز حامل، D ضریب نفوذ بخار حل شونده در گاز حامل و K_c ضریب سرعت تبخیر حل شونده است. پارامترهای D و K_c را می توان با توضیحات ارائه شده در مرجع ۲۸ تعیین کرد. در این صورت غلظت C_c در حال تعادل با توده فاز مایع قابل محاسبه خواهد بود. اگر آزمایشها با محلولهای پلیمری انجام گیرد، C_c و در صورت استفاده از حلالهای خالص C_c^* به دست می آید. در این صورت نسبت C_c/C_c^* با P/P^* برابر می شود و با فرض ایده آل بودن فاز بخار فعالیت حلال a_1 در محلول پلیمری به دست می آید:

$$a_1 = \frac{C_c}{C_c^*} = \frac{h_{\infty} (L/D + 1/K_c)}{h_{\infty}^* (L/D + 1/K_c)} = \frac{h_{\infty}}{h_{\infty}^*} \quad (32)$$

- Miscible Binary Blend Interaction Parameters Measured by Different Methods", *Polym. Eng. & Sci.*, **23**, 12, 676-681, Aug. 1983.
- 24 Nishi T., Wang T.T., "Melting Point Depression & Kinetic Effects of Cooling on Crystallization in Poly (Vinylidene Fluoride)-Poly (Methyl Methacrylate) Mixtures", *Macromolecules*, **8**, **6**, 909-915, Nov.-Dec. 1975.
- 25 Ward T.C., Guillet J.E., Romansky M., Price G.J., Vander Vark R., "Inverse Gas Chromatography", Chapter 3, Am. Chem.Soc.Publ., 1989.
- 26 Littlewood A.B., "Gas Chromatography", Second Edition, Academic Press, N.Y., 1970.
- 27 Newman R.D., Prausnitz J.M., "Solvent Volatilities in Polymer Coatings from Chromatographic Measurements", *J. of Paint Technology*, **45**, 585, 33-45, Oct. 1973.
- 28 Liu D.D., Prausnitz J.M., "Solubilities of Volatile Solutes in Poly (Vinyl Acetate) from 125 to 200°C", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **15**, 145-153, 1977.
- 29 Romdhan I.H., Danner R.P., "Solvent Volatilities from Polymer Solutions by Gas Liquid Chromatography", *J. Chem. Eng. Data*, **36**, 15-20, 1991.
- 30 Fernandez-Berridi M.J., Eguizabal J.I., Eloroza J.M., Irwin J.J., "Vapour Pressure Osmometry & Inverse Gas Chromatography in the Analysis of Thermodynamic Properties of Polymer Solutions", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **21**, 859-868, 1983.
- 31 Merk W., Lichtenthaler R.N., Prausnitz J.M., "Solubilities of Fifteen Solvents in Copolymers of Poly (Vinyl Acetate) & Poly (Vinyl Chloride) from Gas-Liquid Chromatography", *J. Phys. Chem.*, **84**, 1694-1698, 1980.
- 32 Spencer C.F., Adler S.B., "A Critical Review of Equations for Predicting Saturated Liquid Density", *J. Chem. Eng. Data*, **23**, 82, 1978.
- 33 Heintz A., Lichtenthaler R.N., Prausnitz J.M., "Solubilities of Volatile Solvents in Polyvinyl Acetate, Poly Vinylchloride & their Random Copolymers", *Ber. Bunsen Ges Phys. Chem.*, **83**, 926-928, 1979.
- 34 Liu D.D., Prausnitz J.M., "Solubilities of Gases & Volatile Liquids in Polyethylene & in Ethylene-Vinyl Acetate *Phys. Chem.*, **95**, 17, 6710-6723, 1991.
- 8 Englezos P., "Incipient Equilibrium Hydrate Formation Condition in Aqueous Polymer Solutions", *Trans. IChemE*, **70**, part A, 43-45, Jan. 1992.
- 9 Flory P., *J. Chem., Phys.*, **9**, 66, 1941.
- 10 Huggins M., *J. Phys. Chem.*, **9**, 440, 1941.
- 11 Modarress H., Eliassi A., "Polymer Gel. Liquid Equilibria Using UNIFAC-FV", *IR. J. Chem. & Chem. Eng.*, **11**, 2, 35-42, Fall 1992.
- 12 Krigbaum W.R., Gymer D.O., "Thermodynamics of Polymer Solutions", *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1859-1860, 1959.
- 13 Tait P.J., Abushihada A.M., "Comparative Studies on the Use of Gas Chromatographic and Vapor Pressure Techniques for the Determination of the Interaction Energy Parameter", *Polymer*, **18**, 810-816, Aug. 1977.
- 14 Bonner D.C., Prausnitz J.M., "Thermodynamic Properties of Some Concentrated Polymer Solutions", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **12**, 51-73, 1974.
- 15 Haynes C.A., Beynon R.A., King R.S., Blanch H.W., Prausnitz J.M., "Thermodynamic Properties of Aqueous Polymer Solutions", *J. Phys. Chem.*, **93**, 5612-5617, 1989.
- 16 Brown W., *Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1967.
- 17 Brzézinski J., Glowala H., Korans-Kalka A., *Eur. Polym. J.*, **9**, 1973.
- 18 Saekii S., Holste J.C., Bonner D.C., "Sorption of Organic Vapours by Polystyrene", *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **19**, 307-320, 1981.
- 19 Saekii S., Holste C., Bonner D.C., "Vapour-Liquid Equilibria for Polybutadiene and Polyisoprene Solutions", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **20**, 793-803, 1982.
- 20 Krigbaum W.R., Flory P.J., "Statistical Mechanics of Dilute Polymer Solution IV. Variation of the Osmotic Second Coefficient with Molecular Weight", *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 8, 1775-1784, Apr. 1953.
- 21 Morawetz H., "Macromolecules in Solutions", Interscience Publishers Inc., 2th Ed., 1975.
- 22 Coran A.Y., Anagnostopoulos C.E., *Polym. Sci.*, **57**, 13-23, 1962.
- 23 Harris J.E., Paul D.R., Barlow J.W., "A Comparison of

- 39 Brockmeier N.F., "Gas Chromatography Determination of Thermodynamic Properties of Polymer Solutions at High Pressure", *AICHE J.*, **19**, 6, 1133-1139, 1973.
- 40 Lichtenthaler R.N., Liu D.D., Prausnitz J.M., "Polymer Solvent Interactions from Gas - Liquid Chromatography with Capillary Columns", *Macromolecules*, **7**, 5, 565-570, Sep.-Oct. 1974.
- 41 Agathonos P., Kakis G.K., "Thermodynamic Study of Polymer-Solvent Systems by Reversed-Flow Gas Chromatography", *J.Appl.Polym.Sci*, **37**, 2237-2250, 1989.
- 42 Katasanos N.A., Kais G.K., *J. Chromatography*, **15**, 1983.
- ۴۳ نظری، حمیدرضا، سمینار کارشناسی ارشد، دانشگاه پلی تکنیک، مهرماه ۱۳۷۱.
- Copolymers in the Region 125-225°C", *I. & EC. Fund.*, **15**, 330-335, Nov. 1976.
- 35 Maloney D.P., Prausnitz J.M., "Solubility of Ethylene in Liquids Low Density Polyethylene at Industrial Separation Process", *Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev.*, **15**, 216-220, 1976.
- 36 Maloney D.P., Prausnitz J.M., "Solubilities of Ethylene & Other Organic Solutes in Liquid Low Density Polyethylene in the Region 124 to 300°", *AICHE J.*, **22**, 1, 74, 1976.
- 37 Dicer S., Bonner D.C., Etefritz R.A., "Vapour-Liquid Equilibria in the Benzene - Polybutadiene - Cyclohexane System", *I. & Ec. Fund.*, **18**, 1, 54-59, 1979.
- 38 Pouchly J., Patterson D., "Polymers in Mixed Solvents", *Macromolecules*, **9**, 4, 574-579, 1976.

از پاورقی صفحه ۲۳۹

منابع، انتقال و توزیع در محیط زیست

بیشتر دی تیوکارباماتها در طول جنگ جهانی دوم و بعد از آن تولید شدند. ولی، چند ترکیب زیرام (ziram) و تیرام (thiram) حدود سال ۱۹۳۱ عرضه شدند. دی تیوکارباماتها با خواص آفت کش، علف کش و قارچ کشی، دامنه کاربرد وسیعی دارند و در مقیاس بالا تولید می شوند. همچنین دی تیوکارباماتها به دلیل فعالیت زیست شناختی زیاد در پزشکی، صنایع لاستیک و معالجه اعتیاد به الکل کاربرد دارند.

الکیل دی تیوکارباماتها در محیط بازی پایدارند. با جدا شدن کربن دی سولفید و هیدروژن سولفید، همچنین تخریب اکسایشی، تعدادی از محصولات تجزیه، مانند ETU، در خاک و آب تشکیل می شوند. سرعت تخریب بستگی به چند عامل مانند PH و نوع کاتیون دارد. اتیلن بیس دی تیوکارباماتها (EBDCها) معمولاً در حضور رطوبت، اکسیژن، یا سیستمهای زیست شناختی ناپایدارند و در آب به سرعت تجزیه می شوند. تحرک ترکیبات EBDC در خاک به طور قابل توجهی تغییر می کند که بستگی به انحلال پذیری هر کدام در آب و نوع خاک دارد. ETU محلول در آب و متحرک است. این ماده توسط ریشه های گیاه جذب، جابه جا و سوخت و ساز می شود. و در نتیجه اتیلن اوره (EU)، سایر مشتقات ۲- ایمیدازول و متابولیت های متنوع شناخته شده تشکیل می دهد. به علاوه، ETU به آسانی در حضور نور حساس کننده به BU نور اکسیده می شود. باقیمانده رسوبات EBDCها و ETU در داخل و یا خارج محصولات کشاورزی به عمل آمده با EBDCها یافت می شوند. سطوح رسوبات در طول ذخیره، فراورش و پخت به دلیل عوامل محیطی تغییر می کنند. در طول این فرایندها، ترکیب مادر به ETU تبدیل می شود.

سطوح زیست محیطی و در معرض قرار گرفتن انسان

اطلاعات در مورد آثار زیست محیطی دی تیوکارباماتها با توجه به پایداری و زیست تجمع آن در گونه های مختلف و زنجیره های غذایی محدود است. براساس اطلاعات موجود، بیشتر این ترکیبات به سرعت در حضور اکسیژن، رطوبت و غیره تجزیه می شوند و ترکیباتی مانند ETU و پروپیلن تیواوره (PTU) تولید می کنند که سمی اند.

وقتی بعضی محصولات مانند اسفناج، هویج و سیب زمینی با ترکیبات EBDC به عمل آیند بعد از پخت سطوح بالایی از ETU ایجاد می شود. ولی، معمولاً سطوح ETU ۱ mg / ۰ در یک کیلوگرم محصول است.

بقیه در پاورقی صفحه ۲۷۲

علوم تکنولوژی میسر
سال ششم، شماره چهارم