

RESUMEN

En esta tesis se estudió el comportamiento de fases a alta presión de sistemas altamente asimétricos, constituidos por polímeros y solventes livianos. Para el estudio experimental de estos sistemas, se construyó y se validó un nuevo equipo de medición experimental. El mismo es una celda de equilibrio de volumen variable, que fue diseñada y construida en el marco de este trabajo. La misma puede operar a presiones de hasta 1000 bar y a temperaturas de hasta 200 grados Celsius. Con este equipo de medición, se obtuvieron datos experimentales de equilibrio líquido-líquido a alta presión (puntos de niebla), en sistemas relacionados con una aplicación tecnológica concreta: la hidrogenación supercrítica de polibutadieno. En este contexto, se obtuvieron puntos de niebla para los sistemas binarios 'polibutadieno (PB) + propano', 'polibutadieno (PB) + éter etílico', 'polibutadieno (PB) + éter metílico', 'polibutadieno (PB) + n-pentano' y 'polietileno (PE) + éter etílico'. También se obtuvieron puntos de niebla para los siguientes sistemas ternarios: 'polibutadieno (PB) + n-pentano + éter metílico' y 'polietileno (PE) + n-pentano + éter metílico'. Por último, se estudió experimentalmente el sistema cuaternario 'polibutadieno (PB) + polietileno (PE) + n-pentano + éter metílico'. El rango de presiones cubierto fue de 19 a 558 bar y el rango de temperaturas de 35 a 191 °C, las cuales corresponden a condiciones de temperatura sub y supercríticas dependiendo del solvente utilizado.

Además, en cuanto al análisis de modelos termodinámicos, en esta tesis se llevó a cabo un estudio sistemático sobre las características básicas de los modelos del tipo de ecuaciones de estado, los cuales son apropiados para la representación del equilibrio entre fases a alta presión de mezclas altamente asimétricas como lo son los sistemas polímero + solvente liviano. En tal estudio se consideró el efecto de los parámetros binarios de interacción k_{12} y l_{12} sobre el comportamiento de fases, en amplios rangos de condiciones, para a una ecuación de estado cúbica, la cual es básicamente representativa de una gran familia de modelos derivados de la ecuación de van der Waals. La clave para la comprensión del comportamiento de tales modelos resultó ser la consideración del efecto de los parámetros de interacción sobre el rango de existencia del estado líquido.

SUMMARY

The phase behavior at high pressure of highly asymmetric systems, made of polymers and light solvents, was studied. For the experimental study of such systems a new variable-volume equilibrium cell was designed, built and validated. The cell can be used up to a pressure of 1000 bar and at a maximum temperature of 200 Celsius degrees. Using this device, liquid-liquid equilibrium experimental data at high pressure were obtained (cloud points) for systems related to the hydrogenation of polybutadiene in supercritical media. In this context, cloud points were measured for the binary systems 'polybutadiene (PB) + propane', 'polybutadiene (PB) + diethyl ether', 'polybutadiene (PB) + dimethyl ether', 'polybutadiene (PB) + n-pentane' and 'polyethylene (PE) + diethyl ether'. Cloud points were also obtained for the following ternary systems: 'polybutadiene (PB) + n-pentane + dimethyl ether' and 'polyethylene (PE) + n-pentane + dimethyl ether'. Finally, also the quaternary system 'polybutadiene (PB) + polyethylene (PE) + n-pentane + dimethyl ether' was experimentally studied. The pressure range of the experiments was from 19 to 558 bar, and the temperature range was from 35 to 191 °C. This corresponds to sub and supercritical temperature conditions, depending on the chosen solvent. Regarding the thermodynamic modeling, a systematic study on the basic features of models of the equation of state (EOS) type was carried out. EOS models are suitable for representing the phase equilibria at high pressure of highly asymmetric systems such as those made of polymers and light solvents. The study considered the effect of the binary interaction parameters k_{12} and l_{12} on the phase behavior, in wide ranges of conditions, for a cubic EOS, basically representative of a large family of EOSs that are modifications of the van der Waals EOS. The key property that should be observed to understand the behavior of such models is the range of existence of the liquid state and its dependence on the interaction parameters.