

16. Lyderson, A. L., R. A. Greenkorn, and O. A. Hougen, *Generalized Thermodynamic Properties of Pure Fluids*, Univ. of Wisconsin, Engineering Experiment Station, Report No. 4.
17. Allen, G., G. Gee, D. Mangaraj, D. Sims, and G. J. Wilson, *Polymer*, **1**, 456 (1960).
18. Ham, J. S., M. C. Bolen, and J. K. Hughes, *J. Polymer Sci.*, **57**, 25 (1962).

### Résumé

Au-dessus de la température de cristallisation le polyéthylène légèrement ramifié et le propane sont miscibles en toutes proportions au-dessus d'une pression critique définie comme la pression critique supérieure de solution (UCSP). Cette pression décroît seulement très faiblement de 110° à 150°C. A 110°C l'UCSP varie de 450 atmosphères pour une fraction de polymère de poids moléculaire 17.000 à 580 atm. pour une fraction de poids moléculaire 250.000. Les concentrations critiques en polymères sont basses comme dans des systèmes conventionnels polymère-solvant et changent de même façon avec le poids moléculaire. Les pressions requises pour solubiliser le polymère dans le gaz à des concentrations critiques (pressions du point de rosée) sont presque aussi élevées que le UCSP jusqu'à des concentrations très basses en polymère. Les résultats déterminent une partie du lieu critique dans l'espace (composition  $P, T$ ). D'autres expériences avec d'autres systèmes polyéthylène- $n$ -alcane (éthane, butane et pentane) montrent que le lieu critique change graduellement d'une séparation liquide-liquide vers une séparation gaz-liquide et peut être appelé un lieu fluide-liquide. S'il n'intervient pas de cristallisation du polymère, ce lieu intersepte la courbe de la tension de vapeur saturée à un point critique terminal inférieur (LCEP) qui est la température critique inférieure de solution (LCST) trouvée tout récemment par Freeman et Rowlinson dans beaucoup de polymères hydrocarbonés avec des solvants hydrocarbonés. La miscibilité incomplète s'étend sur des plus grandes régions de température et de pression lorsque la molécule de solvant devient plus petite, mais le lieu critique serait probablement fermé au long de l'axe des pressions pour un unpolyméthylène amorphe hypothétique avec l'éthane.

### Zusammenfassung

Oberhalb der Kristallisationstemperatur sind schwach verzweigtes Polyäthylen und Propan oberhalb eines kritischen, als oberer, kritischer Lösungsdruck (UCSP) definierten Druckes in allen Verhältnissen mischbar. Dieser Druck nimmt im Bereich von 110° bis 150°C nur sehr wenig ab. Bei 110°C steigt der UCSP von 450 Atmosphären für eine Polymerfraktion vom Molekulargewicht 17000 auf 580 Atmosphären für eine solche vom Molekulargewicht 250000 an. Die kritische Polymerkonzentration ist, ähnlich wie in konventionellen Polymer-Lösungsmittelsystemen, niedrig und vom Molekulargewicht abhängig. Die für eine Löslichkeit des Polymeren in der Gasphase bei Polymerkonzentrationen kleiner als der kritischen erforderlichen Drucke (Taupunktgedrucke) sind bis zu sehr kleinen Polymerkonzentrationen fast so hoch wie die UCSP. Die Daten bestimmen einen Teil des kritischen Ortes im ( $P, T$ , Zusammensetzungs)-Raum. Versuche mit anderen Polyäthylen- $n$ -Alkansystemen (Äthan, Butan, Pentan) zeigen, dass das kritische Gebiet allmählich von einer Flüssig-Flüssig- zu einer Gas-Flüssiggrenze übergeht und als Fluid-flüssig-Ort bezeichnet werden kann. Falls keine Kristallisation des Polymeren auftritt, schneidet dieses Gebiet die Sättigungsdruckkurve bei einem unteren kritischen Endpunkt (LCEP), welcher mit der erst vor kurzem von Freeman und Rowlinson bei vielen Kohlenwasserstoffpolymeren mit Kohlenwasserstofflösungsmitteln gefundenen unteren kritischen Lösungstemperatur (LCST) identisch ist. Mit abnehmender Grösse der Lösungsmittelmoleküle erstreckt sich die begrenzte Mischbarkeit über grössere Temperatur- und Druckbereiche; bei einem hypothetischen amorphen Polyäthylen würde aber wahrscheinlich mit Äthan der kritische Ort der Druckachse entlang geschlossen sein.

Received August 28, 1962