

聚合物溶液热力学模型的评述^{*}

程振锋 刘庆林^{**}

(厦门大学化学工程与生物工程系 厦门 361005)

摘 要 预测聚合物溶液体系的气液平衡数据是热力学模型的一个重要内容。热力学模型大体可分 3 类,以过量吉布斯自由能 G^F 能表示的最为常用。本文选取基于 G^F 的 Flory-Huggins (FH)、UNIQUAC、UNIFAC 和 ENSIC 4 种常用模型进行评述,认为 FH 模型出现较早,形式最简单;UNIQUAC 模型发展较完善,应用范围较广,UNIFAC 模型弥补了 UNIQUAC 模型参数缺乏的不足,应用最为广泛;ENSIC 模型具有较好的预测效果,但参数难以获得。

关键词 热力学模型 聚合物溶液 自由体积 活度

中图分类号: O645.16; O642.4 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2005)01-0040-05

Review of Thermodynamic Models in Polymer Solutions

Cheng Zhenfeng Liu Qinglin^{**}

(Department of Chemical and Biochemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract The equilibrium data of solvent-polymer systems are important to industrial processes, while they are very difficult to be obtained directly because of the complexity of the systems. It appears to be vital to obtain the data of solvent-polymer systems accurately by establishing thermodynamic models. This work presents a review of the four important thermodynamic models, e. g., UNIFAC, UNIQUAC, Flory-Huggins (FH) and ENSIC. Generally, they all can be used to predict the phase equilibrium of polymer-solvent systems. Of those, UNIFAC model is used most often, FH model is the simplest, ENSIC model is showed to be the most accurate and UNIQUAC model is seemed to be applicable to most of the systems.

Key words thermodynamic models; polymer solutions; free-volume; activity

一、引 言

聚合物溶液的气液平衡数据在聚合物制备^[1]、聚合物溶液中不纯物去除^[2]和膜分离^[3]等实际过程中有重要作用。对活度的关联和预测是研究聚合物溶液相平衡的一个重要方面,但由于聚合物分子结构复杂,体系具有高度的非理想性,气液平衡数据很难得到,而热力学模型的一个重要作用就是解决这个问题。

聚合物溶液体系的热力学模型有很多,大体可分 3 类:其一是以过量吉布斯自由能 G^F 表示的热

力学模型,如 Flory-Huggins^[4]、UNIQUAC^[5]、UNIFAC^[6]、ENSIC^[7,8]等;其二是以状态方程表示的热力学模型,如 GCLF-EOS^[9]等;最后一类是以状态方程和过量吉布斯自由能 G^F 结合的热力学模型,如 FH-EOS^[10,11]等。第一类模型较为常用,因此本文选取其中 4 种重要热力学模型进行评述。

FH 模型是上世纪 40 年代提出,初期由于模型简单而较多采用。UNIQUAC 模型是上世纪 70 年代提出,与 FH 模型相比,准确度与适用范围都有提高。UNIFAC 模型是上世纪 70 年代基于 UNIQUAC 模型建立的,它弥补了 UNIQUAC 模型参数缺乏的不

收稿: 2003 年 11 月,收修改稿: 2004 年 4 月

*国家自然科学基金(No. 50243014)和教育部留学回国人员科研启动基金资助项目

**通讯联系人 e-mail: ql Liu@jingxian.xmu.edu.cn

足,模型更为常用。ENSIC 模型是上世纪 90 年代在晶格理论上提出,它的应用范围很广,准确度很高,但模型参数较难得到。

二、模型的评述

1. FH 及修正模型

FH 模型^[4]是由 Flory 和 Huggins 较早提出且准确度较高的热力学模型。它以晶格理论为基础对各种体系进行统计计算得到,组分活度的表达式为

$$\ln a_1 = \ln \phi + (1 - \phi) + (1 - \phi)^2 \quad (1)$$

式中 ϕ 是体积分数, χ 是反映分子亲合力的交互作用参数, χ 越小,分子的溶解能力就越大。由于假定模型参数 χ 为常数, FH 模型使用极为方便。确定 χ 最好的方法是利用 $\chi = 1$ 时的简单吸附,只要有一组实验数据就可确定 χ ,但该模型的准确度不高,这是由于 FH 理论中某些假定不尽合理^[12]。

(1) 假定高分子与溶剂分子具有相同的晶格形式(这显然不太合理);

(2) 考虑高分子链段之间,溶剂分子之间以及链段与溶剂分子之间存在不同的相互作用,而没有考虑高分子在溶解前后由于环境不同引起的高分子构象熵的改变;

(3) 高分子链段均匀分布,只有在浓溶液中才会比较合理,此时链段涨落较小,而在稀溶液中高分子的分布是不均匀的,高分子是以一个个线团散布在溶液中,线团占有一定的体积而不能贯穿,因而线团内链段的密度较大,线团外几乎没有链段。

为提高模型的准确度,许多学者主要对参数进行修正。常见的有两类:其一是加入有物理意义的溶解特性参数,如 Koningsveld 与 Kleintjens^[13] 提出的 FH-KK 模型是加入 3 个新参数 χ^* 、 χ^{\dagger} 、 χ^{\ddagger} 改进 χ ,与熵值有关, χ^* 与分子亲和力相联系, χ^{\dagger} 值由配位数 Z 决定,该模型能较好地运用于各类聚合物溶液体系(从非极性到强极性);其二是加入纯经验参数,如 Park 和 Bontoux^[14] 提出的 FH-PL 模型采用 $\chi = a\phi^b$ 改进 χ ,参数 a 、 b 没有物理意义。该模型在较低的活度范围内, ($a < 0.1 \sim 0.2$) 偏差较大,预测结果见表 1。

对大多非理想体系而言,非理想程度越大, FH 模型的预测结果偏差就越大。同时交互作用参数强烈依赖于体系的温度与浓度^[15,16],因此加入温度和浓度的影响对 FH 模型的改进很有效。

2. UNIQUAC 及其相关模型

UNIQUAC 模型是 Abrams 和 Prausnitz^[5] 基于

表 1 FH 及其相关模型和 ENSIC 模型预测余差平方和比较
Table 1 Comparison of RSSE between FH and related models against ENSIC model

system	RSSE * 1000				ref.
	FH	FH-PL	FH-KK	ENSIC	
PPG725-MDF-AP/EtBE	206	15	2.2	1.3	[7,8]
PPG725-MDF-AP/EtOH	219	2.6	4.9	0.7	[7,8]
PPG725-MDF-AP/AcOEt	23	4.5	17.3	0.1	[7,8]
PCL 1250-MDF-AP/EtBE	736	39.2	42	0.01	[7,8]
PCL 1250-MDF-AP/EtOH	451	20.1	3.8	0.1	[7,8]
PCL 1250-MDF-AP/AcOEt	128	6.3	2.5	0.1	[7,8]
PTMG650-MDF-AP/EtBE	0.8			0.1	[7,8]
PTMG650-MDF-AP/EtOH	6.7			0.2	[7,8]
PTMG650-MDF-AP/AcOEt	4.1			0.1	[7,8]
average	197.2	14.6	12.1	0.3	

$$RSSE = \sum_{i=1}^N (y_i^{exp} - y_i^{calc})^2$$

Guggenheim 的似化学溶液理论,应用局部组成概念和统计力学方法建立的。该模型可预测非极性和各类极性组分的气-液平衡数据。由于该模型的浓度变量是局部面积分率而非分子分率,它也可用于高聚物溶液体系。

UNIQUAC 模型与 UNIFAC 模型的组合项相同,但剩余项不同,其表达式见表 2。

表 2 UNIQUAC 及其相关模型表达式

Table 2 Expression of UNIQUAC and related models

model	$\ln a_1$	ref.
UNIQUAC	$\ln a_1 = \ln \frac{c}{i} + \ln \frac{R}{i}$	[5]
UNIQUAC-HB	$\ln a_1 = \ln \frac{R}{i} + \ln \frac{C+FV}{i}$	[17]
UNIQUAC-FV+HB	$\ln a_1 = \ln \frac{R}{i} + \ln \frac{C+FV}{i}$	[18]
UNIQUAC-FV	$\ln a_1 = \ln \frac{c}{i} + \ln \frac{R}{i} + \ln \frac{FV}{i}$	[19]

UNIQUAC 改进模型大体有 4 类。首先是对组合项中的体积分数或剩余项中的交互作用参数进行修正,如 Peres 等^[20] 改变体积参数的次幂修正体积分数,使准确度显著提高。

其次是组合项与剩余项不变,加入氢键、色散效应等因素的影响项。如 Oishi 和 Prausnitz 提出的 UNIQUAC-FV 模型^[19,21] 是基于 Flory 理论,考虑了自由体积对活度的重要影响,在 UNIQUAC 模型中加入自由体积项得到的。UNIQUAC-HB 模型^[17,22] 考虑氢键作用,将其加入 UNIQUAC 模型而获得,主要适用于氢键作用占主导的体系。UNIQUAC-FV+HB 模型^[18] 是将自由体积和氢键等因素对活度的影响加入 UNIQUAC 模型而获得。虽然该模型含有自由体积和氢键的影响,但准确度在某些情况下不如前两

种,这可能是重复考虑分子间相互作用,而这种重复计算在某些情况下会带来偏差。色散力是由于分子中某些电子的运动与原子核发生相对位移而产生的吸引力,是范德华力的重要部分,在非极性高聚物中占到分子间相互作用力总值的 80%—100%,DISQUAC^[23,24]是基于此而建立的晶格模型。

再次是 UNIQUAC 模型与状态方程的结合^[25,26],此类模型是将压力和温度的影响通过 SRK 等方程体现出来,对准确度的提高比较明显。此类方法近

年来逐渐发展起来,现已广泛应用。

最后是 UNIQUAC 模型参数的改进,由于模型假定较少,因此修正主要针对相互作用参数 $\ln \nu_{12}$ 、 ν_{21} 和配位数 Z 的温度依赖性进行。Thomsen 等^[27]和 Malanowski 等^[28]分别在相互作用参数与面积参数 q 、体积参数 r 和配位数 Z 中引入温度 T 的影响,使计算准确度显著提高。

较之原模型,改进模型在准确度上均有提高。预测结果见表 3。

表 3 UNIQUAC 及其相关模型和 ENSIC 模型预测误差比较

Table 3 Comparison of AAD between UNIQUAC and related models against ENSIC model

system	AAD (%)					ref.
	UNIQ	UNIQ-FV	UNIQ-HB	UNIQ-F+H	ENSIC	
PPG725-MDF-AP/ETBE	104	100	104	100	1.3	[8,18]
PPG725-MDF-AP/EtOH	57	51	40	48	0.7	[8,18]
PPG725-MDF-AP/AcOEt	1.4	0.5	1.4	0.5	0.1	[8,18]
PCL1250-MDF-AP/ETBE	169	163	169	163	0.01	[8,18]
PCL1250-MDF-AP/EtOH	42	36	17	25	0.1	[8,18]
PCL1250-MDF-AP/AcOEt	15	14	15	14	0.1	[8,18]
PIMG650-MDF-AP/ETBE	0.8	0.9	0.8	0.9	0.1	[8,18]
PIMG650-MDF-AP/EtOH	5.6	4.5	5.5	4.3	0.2	[8,18]
PIMG650-MDF-AP/AcOEt	4.1	2.0	4.1	2.0	0.1	[8,18]
average	44.3	41.3	39.6	39.7	0.3	

$$AAD = \frac{100}{N} \sum \left| \frac{i_{cal} - i_{exp}}{i_{exp}} \right|$$

3. UNIFAC 及修正模型

UNIFAC 模型是基于基团溶液概念和 UNIQUAC 理论建立的,包含反映表面积大小的基团面积参数、反映基团大小的基团体积参数以及表示基团相互作用的交互作用参数。参数值可由文献直接查得,也可运用非线性拟合的方法获得。化合物的数目成千上万,但构成化合物的基团数目却很少,主要基团约有 50—100 种^[29],因此参数值容易得到。运用该模型计算时,体系活度只与基团有关,因此模型适用范围较宽,可直接应用于多元体系。

UNIFAC 模型包括两项:其一是分子大小和形状差异对活度的贡献,称为组合项;其二是分子间相互作用对活度的贡献,称为剩余项。UNIFAC-ZM 模型与 UNIFAC 模型的表达式相同,但组合项的计算不同。表达式见表 4。

UNIFAC 模型可运用于二元或多元体系,但却不适用聚合物溶液体系,这是由未考虑自由体积的影响造成的,结果是计算值偏小。UNIFAC-FV 模型是 Oishi 和 Prausnitz^[19]将自由体积的影响加入 UNIFAC 模型中而建立的,对大多聚合物溶液体系而言,后者的计算精度高于前者,基团值也可直接查到,计算方

表 4 UNIFAC 相关模型表达式

Table 4 Expression of UNIFAC and related models

model	$\ln \nu_{12}$	ref.
UNIFAC-ZM	$\ln \nu_{12} = \ln \frac{r_1}{r_2} + \ln \frac{r_2}{r_1}$	[30]
GK-FV	$\ln \nu_{12} = \ln \frac{r_1}{r_2} + \ln \frac{C_1^{+FV}}{C_2^{+FV}}$	[31]
Entropic-FV	$\ln \nu_{12} = \ln \frac{r_1}{r_2} + \ln \frac{C_1^{+FV}}{C_2^{+FV}}$	[32]
UNIFAC-FV	$\ln \nu_{12} = \ln \frac{r_1}{r_2} + \ln \frac{r_2}{r_1}$	[19]

便准确,但其缺点是必须知道聚合物和溶剂的密度,这在工程计算中不太方便。Entropic-FV 模型是 Elbro 等^[32]提出,将 UNIFAC-FV 模型的组合项与自由体积项归结为一项,剩余项保持不变。该模型最早运用于小分子体系,Pappa 等^[33]将其扩展到聚合物溶液体系且效果较好。与 UNIFAC-FV 模型类似,Entropic-FV 模型也需更多数据,但后者比前者简单。

GK-FV 模型是 Kontogongis 等^[31]将经验项加入 Entropic-FV 模型中得到,主要对自由体积和结合项进行修正,多数情况下可达预期效果。UNIFAC-ZM 模型是 Zhong 等^[30]将通用常数 0.6583 加入 UNIFAC 模型组合项的体积分数部分得到,剩余项保持不变,它减少了 UNIFAC 模型计算的误差。对大多体系而言,UNIFAC-ZM 模型准确度较 UNIFAC 模型提高很

多,且不需更多数据,这在实际应用中非常方便。Kikic 等^[34]在 Donohue 和 Prausnitz 研究的基础上,用体积参数的 P 次幂替代原 UNIFAC 模型体积参数修正相互作用项, P 值为 $2/3$ 。UNIFAC-Lyngby 和 UNIFAC-Dortmund 模型^[35]采用与前者相似的方法, P 值分别为 $2/3$ 和 $3/4$ 。此类模型多数情况下可达预期效果且形式简单。

另一种修正 UNIFAC 模型由 Vicente 等^[36]在

UNIFAC-FV 模型基础上提出。由于自由体积远小于链键作用力对活度的影响,可用粘弹性贡献项替代自由体积项。该模型多数情况下可获得满意结果,缺点为粘弹性贡献项易随温度发生改变,适用范围较窄。若要获得更好的结果,则需加入温度影响项,但这将使模型复杂。UNIFAC 及其相关模型的预测结果见表 5。

表 5 UNIFAC 及其相关模型预测误差比较

Table 5 Comparison of AAD between UNIFAC and related models

system	AAD(%)					
	UNIF	UNIF-FV	UNIF-ZM	Entrop-FV	GK-FV	ref.
PIB/propane		5.3	55.1	22.0	19.0	[37]
PIB/pentane		13.9	28.2	18.7	18.0	[37]
PIB/isopentane		10.1	39.9	22.9	21.8	[37]
PIB/hexane	31.9	5.5	11.5	3.9	3.6	[30,37]
PIB/cyclohexane	24	6.3	6.4	7.2	7.1	[37]
PIB/cyclopentane		6.9	10.1	7.4	7.3	[37]
PIB/benzene	32.7	3.0	12.8	6.8		[30,31]
PIB/toluene	33.4	10.2	12.0			[30]
PS/cyclohexane	25.5	4.4	6.0	15.6		[30,31]
PS/toluene	17.8	9.4	2.8	7.1		[30,31]
PBA/benzene	12.5	3.0	6.6	10.1		[30,31]
PBO/benzene	8.2	1.4	5.5	1.1		[30,31]
average	23.3	6.6	16.4	11.2	12.8	

$$AAD = \frac{100}{N} \sum_i \left| \frac{i_{cal} - i_{exp}}{i_{exp}} \right|$$

4. ENSIC 模型

ENSIC 模型由 Favre 等^[7]基于晶格理论提出的,主要模型参数有非聚合物分子与聚合物基团之间的亲和力 k_p 和非聚合物分子与吸附分子之间的亲和力 k_s ,压力增加吸附的分子就会增多,它们之间满足如下关系

$$dn_s = (k_p n_p + k_s n_s) (dp) \quad (2)$$

dn_s 为吸附分子数增量, dp 为气相的压力变化。 k_p 可由 FH 模型参数确定,关系式为

$$= \ln(1/K_p) \quad (3)$$

为无限稀释时的 FH 参数,可由气相色谱法测得。参数 k_s 则可直接获得。假定气相为理想状态,由式(3)可得到溶剂活度 a_s 与体积分数 ϕ_s 间的关系式,它通过调整参数 k_p 、 k_s 可描述凸、凹等温线;当 $k_p = k_s$ 时,可以得到活度 a_s 与体积分数 ϕ_s 之间的线性关系。因此,ENSIC 模型应用范围很广,准确度较高,但由于参数值较难获得,该模型应用较少。

5. 几种模型的比较

(1) 上述 4 种模型的 FH 模型形式简单,应用广

泛。UNQUAC、UNIFAC 和 ENSIC 具有较高准确度,但模型参数较多,计算相对复杂,应用不便。

(2) ENSIC 模型是一种较新的热力学模型,大多情况下预测误差小于其它 3 种,甚至在聚合物溶液中也获得较好结果,但由于模型参数较难获得,因而该模型较少应用。

(3) UNQUAC 模型精确度不如 ENSIC 模型,但在多组分体系中,由于 UNQUAC 模型计算简单,且模型参数较少,因而常用。

(4) UNIFAC 模型在聚合物溶液体系中计算误差较大;修正 UNIFAC-FV 模型能获得较好结果,许多基团值都可直接查到,运用起来较为方便,但需知聚合物和溶剂的密度。

(5) UNIFAC 与 UNQUAC 是常用的热力学模型,与 UNIFAC 模型相比,UNQUAC 模型计算简单,但相互作用参数较难直接获得。

(6) 若体系组分的对比体积趋近于 1 时,Flory 状态方程式不适合计算自由体积项。

三、结论与展望

4 种热力学模型是基于过量吉布斯自由能 G^E 预测气液平衡数据。其中, UNIFAC 模型最常用, FH 模型最简单, ENSIC 模型准确度最好, UNIQUAC 模型应用广泛, 运用时需根据体系和精度要求选择模型。为减小模型假定导致的误差, 需对原模型进行修正。如 UNIQUAC 模型建立时假定参数值在一定温度范围内不变, 导致计算误差较大, 而加入温度影响后的 UNIQUAC 模型便可获得较好结果。上述模型中, 由于计算结果是体系组分的活度, 没有考虑压力影响, 这将造成计算误差较大。此时若将模型与 SRK 等状态方程联立引入 P 、 T 的影响, 计算将获得较为准确的结果。在聚合物溶液体系中, 溶剂分子与聚合物分子差别较大, 无论采用何种热力学模型, 自由体积的影响均不可忽略, 只有当自由体积远小于其它因素的影响时才可忽略。对模型进行修正时, 要将数学运算和化学理论很好地结合起来, 尽可能使用参数较少、较简单的关系式来修正模型参数。 G^E 模型与状态方程结合为近年来提出, 大多情况下联立方程优于单一模型。因此, G^E 模型与状态方程的联立仍是今后模型发展的方向。

参 考 文 献

- [1] 王金堂(Wang J T), 徐锦龙(Xu J L). 合成技术与应用(Synthesis Technology and Application), 1999, 14(3): 17—19
- [2] Maeda Y, Tsuyumoto M, Karakane H, et al. Polymer, 1991, 23: 501—511
- [3] Motamedian S, Pusch W, Tanioka A, et al. Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 204(1): 135—142
- [4] Huggins M. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1942, 42: 1—41
- [5] Abrams D S, Prausnitz J M. AIChE J., 1975, 21: 116—128
- [6] Fredenslund A, Jones R L, Prausnitz J M. AIChE J., 1975, 21: 1086—1099
- [7] Favre E, Nguyen Q T, Clement R, et al. J. Membr. Sci., 1996, 117: 227—236
- [8] Jonquieres A, Perrin L, Durand A, et al. J. Membr. Sci., 1998, 147: 59—71
- [9] Lee B C, Danner R P. Fluid Phase Equilibria, 1997, 128: 97—114
- [10] Yamaguchi T, Miyazaki Y, Nakao S, et al. Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 37: 177—184
- [11] Louli V, Tassios D. Fluid Phase Equilibria, 2000, 168: 165—182
- [12] 蓝立文(Lan L W). 高分子物理(Polymer Physics). 西北工业大学出版社(Northwestern Polytechnical University Press), 1993. 240—243
- [13] Koningsveld R, Kleintjens L A, Koningsveld R, et al. Macromolecules, 1971, 4: 637—648
- [14] Park J K, Bontoux L. J. Appl. Polym. Sci., 1993, 47: 771—782
- [15] Kim J Y, Noh S T, Bae Y C. Polymer, 1998, 39: 3473—3477
- [16] Favre E, Nguyen Q T, Schaetzel P, et al. Trans. Faraday Soc., 1993, 89: 4339—4346
- [17] Anderson T F, Prausnitz J M. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 1978, 17: 552—561
- [18] Jonquieres A, Perrin L, Arnold S, et al. J. Membr. Sci., 1998, 150(1): 125—141
- [19] Oishi T, Prausnitz J M. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1978, 17: 333—339
- [20] Peres A M, Macedo E A. Fluid Phase Equilibria, 1996, 123: 71—95
- [21] Bogdanic G. Fluid Phase Equilibria, 2001, 191: 49—57
- [22] Kumar R, Betageri G V, Gupta R B. International Journal of Pharmaceutics, 1998, 166: 37—44
- [23] Gonzalez J A, Villa S, Riesco N, et al. Thermochimica Acta, 2002, 381: 103—117
- [24] Gonzalez J A, Carmona J, Cobos J C. Thermochimica Acta, 1999, 326: 53—67
- [25] Keshtkar A, Jalali F, Moshfeghian M. Fluid Phase Equilibria, 1997, 140(1): 107—128
- [26] Scurto A M, Lubbers C M, Gang Xu, et al. Fluid Phase Equilibria, 2001, 190: 135—147
- [27] Iliutal M C, Thomsen K, Rasmussen P. Chemical Engineering Science, 2000, 55: 2673—2686
- [28] Gólcowska B W, Malanowski S W. Fluid Phase Equilibria, 2001, 180: 103—113
- [29] 黄承遇(Huang C Y), 陈钟秀(Chen Z X), 顾飞燕(Gu F Y). 化工热力学(Cheical Engineering Thermodynamic). 化学工业出版社(Cheical Industry Press), 1992. 228—229
- [30] Zhong C, Sato Y, Masuoka H, et al. Fluid Phase Equilibria, 1996, 123(1): 97—106
- [31] Kontogeorgis G M, Fredenslund A, Economou I G, et al. Ind. Eng. Chem. Res., 1993, 32: 362—372
- [32] Elbro H S, Fredenslund A, Rasmussen P. Macromolecules, 1990, 23: 4707—4714
- [33] Pappa G D, Voutsas E C, Tassios D P. Ind. Eng. Chem. Res., 1999, 38: 4975—4984
- [34] Kikic I, Alessi P, Rasmussen P, et al. J. Chem. Eng., 1980, 58: 253—258
- [35] Roberta C, Meirelles A J A. Fluid Phase Equilibria, 2004, 215: 227—236
- [36] Vicente M S, Gottifredi J C. Separation and Purification Technology, 2001, 22/23: 671—679
- [37] Wibawa G, Takishima S, Sato Y, et al. Fluid Phase Equilibrium, 2002, 202(2): 367—383