

研究简报

## 聚合物-溶剂体系中溶剂的活度模型

黄 宇, 程振锋, 刘庆林

(厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

关键词: Entropic-FV 模型; UNIFAC-FV 模型; 超额 Gibbs 自由能; 高分子溶液热力学

中图分类号: O 623

文献标识码: A

文章编号: 0438 - 1157 (2006) 09 - 2039 - 04

### A new activity model for polymer-solvent systems

HUANG Yu, CHENG Zhenfeng, LIU Qinglin

(Department of Chemical and Biochemical Engineering, School of

Chemistry & Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: A new molar excess Gibbs energy ( $G^E$ ) expression for the correlation of vapor-liquid phase behavior for polymer solutions was developed from the Gibbs-Helmholtz relation, and a new activity model for polymer solutions based on the  $G^E$  expression was then derived by accounting for the free volume effect. The model includes a combinatorial part, a residual part and also a free volume part. The calculated results by the present method were compared with those from the EFV, UFV and UNIFAC models. The average absolute deviation of solvent activities in 14 polymer solutions was 8.41% for EFV, 7.74% for UFV, 19.05% for UNIFAC and 3.52% for the present model. It is shown that the present model yields improved results over the other models and is able to describe the phase behavior for some polymer solutions over a wide range of concentration.

Key words: EFV model; UFV model; excess Gibbs free energy; phase behavior of polymer solutions

### 引 言

$G^E$ 模型与溶液的活度因子等紧密相联, 在计算流体相平衡中具有重要地位。经过以 van Laar、Margules 方程与 Wilson、NRTL 关联式以及 UNIQUAC 和 UNIFAC 模型为代表的三个阶段的发展, 预测准确度已达到实验误差范围, 能较好地关联多组分体系的汽液平衡, 在电解质溶液、高分子溶液及高度非理想体系中结果亦较满意。

基于溶液局部组成概念建立的 UNIFAC 模型,

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, 认为组分活度只与基团性质有关, 因而适用范围较宽, 可直接应用于多元体系, 缺点是未考虑自由体积对活度的影响。近年来,  $G^E$ 模型中 UFV<sup>[1]</sup>和 EFV<sup>[2]</sup>考虑了体系的自由体积影响, 在聚合物-溶剂体系中应用较广。Oishi 和 Prausnitz 将自由体积的影响加入 UNIFAC 模型中建立了 UFV 模型, 计算准确度较高。Elbro 等将 UFV 模型中的组合项与自由体积项归结为一项, 剩余项保

2005 - 09 - 29 收到初稿, 2006 - 03 - 08 收到修改稿。

联系人: 刘庆林。第一作者: 黄宇 (1980—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50573063); 高等学校博士点专项基金 (20050384013)。

Received date: 2005 - 09 - 29.

Corresponding author: Prof. LIU Qinglin. E-mail: ql Liu@xmu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (50573063).

持不变而获得 EFV 模型. 两者均需组分密度, 但后者形式比前者简单.

本文由 Gibbs-Helmholtz 热力学基本关系式出发, 在双流体溶液理论基础上假定体系由分子和空位组成, 结合经验修正导出一活度模型. 利用聚合物-溶剂体系中溶剂活度的实验值检验其适用性, 并与 EFV、UFV 和 UNIFAC 模型的计算结果进行比较.

## 1 模型建立

由 Gibbs-Helmholtz 热力学基本关系式

$$h^E = \left[ \frac{\partial (G^E/T)}{\partial (1/T)} \right]_{p,x} \quad (1)$$

对式 (1) 积分, 积分限取  $1/T_0 \rightarrow 1/T$ , 并令  $1/T_0 \rightarrow 0$ , 可得

$$\frac{G^E}{RT} = \left( \frac{G^{E,C}}{RT} \right)_{1/T_0} + \frac{1}{R} \int_0^{1/T} h^E d \left( \frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

当  $1/T \rightarrow 0$  时, 体系可认为是无热溶液, 式 (2) 右侧第一项仅反映分子形状和大小对超额 Gibbs 自由能的贡献, 称为组合项, 对二元体系可表示为<sup>[3]</sup>

$$\left( \frac{G^{E,C}}{nRT} \right)_{1/T_0} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} \left[ q_1 x_1 \ln \frac{1}{\phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{1}{\phi_2} \right] \quad (3)$$

式 (3) 中组分 1 的面积分数  $\phi_1$  和体积分数  $\phi_1$  可分别由式 (7) 与式 (8) 求出.

由活度因子与超额 Gibbs 自由能的关系式<sup>[4]</sup>可得组分 1 活度因子的结合项

$$\ln \lambda_1^{comb} = \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \left[ 1 - \frac{r_1}{r_2} \right] \phi_2 + \frac{z}{2} q_1 \left[ \ln \frac{1}{\phi_1} + \left( \frac{r_1 q_1}{r_2 q_1} - 1 \right) \phi_2 \right] \quad (4)$$

下面讨论分子之间的交互作用对活度因子的作用. 设想纯液体和液相混合物均为分子和空位组成, 考虑一混合液体含有  $N_1$  个分子组分 1,  $N_2$  个分子组分 2 和  $N_0$  个空位数. 并定义

$$N_q = N_1 q_1 + N_2 q_2 + N_0 \quad (5)$$

$$N_r = N_1 r_1 + N_2 r_2 + N_0 \quad (6)$$

$$i = N_1 q_1 / (N_1 q_1 + N_2 q_2) \quad (7)$$

$$\phi_1 = N_1 r_1 / (N_1 r_1 + N_2 r_2) \quad (8)$$

$$= (N_1 q_1 + N_2 q_2) / N_q \quad (9)$$

参数  $r_1$  与  $q_1$  可分别由  $r_1 = V_1^* / 9.75$  结合  $z q_1 = z r_1 - 2 r_1 + 2$  求出<sup>[5]</sup>.  $V_1^*$  为特征体积参数, 是链段在绝对零度时的体积, 其值可由基团贡献方程<sup>[6]</sup>获得. 混合液总体积可表达为硬核体积与空位体积 (自由体积) 之和, 即  $V = N_r V_h + V_h$  为分子与空

位的每个节点的体积, 可认为一常数  $9.75 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$ <sup>[6]</sup>, 于是利用该式可以求得空位数  $N_0$ .

下面基于双流体理论来讨论分子之间的交互作用对活度的贡献, 仅认为分子之间有交互作用, 分子与空位、空位与空位之间无交互作用. 依据 Wilson 局部组成概念有  $\lambda_{ji}/\lambda_{ii} = (z_j/z_i) \lambda_{ji}$ , 其中相互作用参数  $\lambda_{ij}$  为  $\lambda_{ij} = \exp \left[ - (z_j - z_i) / kT \right]$ .  $\lambda_{ji}$  和  $\lambda_{ii}$  分别表示组分  $i$  周围的组分  $j$  和组分  $i$  的局部面积分数, 有  $\lambda_{ji} + \lambda_{ii} = 1$ . 与 Wilson 不同的是在此引入了  $\lambda_{ij}$ , 其反映了自由体积的影响, 当  $\lambda_{ij} = 1$  时体系中自由体积为零.

进一步推导得体系中组分 1 活度因子的剩余项为

$$\frac{\partial (G^E/RT)}{\partial N_1} = \ln r_1^{Res} = -q_1 \ln \left( 1 + \frac{z_2}{z_1} \right) + \frac{z_2 q_1}{z_1} \left[ \frac{z_1}{1 + z_2 z_1} - \frac{z_2}{z_2 + z_1 z_2} \right] \quad (10)$$

式 (4)、式 (10) 结合式 (2) 可得两组分体系中组分 1 的活度表达式

$$\ln \lambda_1 = \ln \phi_1 + \left[ 1 - \frac{r_1}{r_2} \right] \phi_2 + \frac{z}{2} q_1 \left[ \ln \frac{1}{\phi_1} + \left( \frac{r_1 q_1}{r_2 q_1} - 1 \right) \phi_2 \right] - \frac{z}{2} q_1 \ln \left( 1 + \frac{z_2}{z_1} \right) + \frac{z}{2} q_1 \left[ \frac{z_1}{1 + z_2 z_1} - \frac{z_2}{z_2 + z_1 z_2} \right] \quad (11)$$

上述推导过程中假定体积和自由体积均未发生变化, 但实际上某些聚合物体系中自由体积变化对混合熵影响显著, 活度模型组合项也应反映自由体积对此的影响. 类似于 Elbro 方法<sup>[2]</sup>, 将式 (11) 中前两项中的体积分数用自由体积分数替代可得

$$\ln \lambda_1 = \ln \phi_1^{FV} + \left[ 1 - \frac{V_1^{FV}}{V_2^{FV}} \right] \phi_2^{FV} + \frac{z}{2} q_1 \left[ \ln \frac{1}{\phi_1} + \left( \frac{r_1 q_1}{r_2 q_1} - 1 \right) \phi_2 \right] - \frac{z}{2} q_1 \ln \left( 1 + \frac{z_2}{z_1} \right) + \frac{z}{2} q_1 \left[ \frac{z_1}{1 + z_2 z_1} - \frac{z_2}{z_2 + z_1 z_2} \right] \quad (12)$$

## 2 计算结果与讨论

### 2.1 参数值的确定

计算中配位数  $z$  值取 4, 模型 UNIFAC、UFV、EFV 中所需基团面积参数、基团体积参数与交互作用参数取自于手册<sup>[7]</sup>. 本文模型所需相同基团及不同基团之间能量参数由文献 [8] 方法获得. 聚合物与溶剂的密度在 EFV、UFV 与本文模型计算中是必需的, 溶剂密度由手册<sup>[9]</sup>查得, 聚合物密度则取实验值<sup>[10]</sup>, 对 PIB 和 PS 分别由  $\rho = 0.929297 - 5.46739 \times 10^{-4} t + 3.10118 \times 10^{-7} t^2$ <sup>[11]</sup>

Table 1 Average absolute deviations of estimated activity by four activity models from experimental data

System	Molecular mass	Temp. / K	N	AAD / %				
				EFV	UFV	UNIFAC	This work	Ref.
PIB/ butane	1000000	298. 15—319. 65	22	18. 78	4. 23	60. 39	2. 85	[10]
PIB/ cyclohexane	4000—1000000	298. 15—313. 15	49	5. 70	3. 74	22. 04	1. 61	[10]
PIB/ pentane	1170—2250000	298. 15—319. 65	38	11. 41	7. 19	31. 82	4. 24	[10]
PVAc/ benzene	48000—143000	303. 15	17	5. 45	6. 73	14. 62	5. 10	[10]
PVAc/ acetic acetate	143000	303. 15	10	3. 26	4. 29	13. 06	3. 84	[10]
PVAc/ acetone	9000	303. 15	5	3. 16	1. 90	21. 92	2. 03	[14]
PVAc/ ethanol	74000	293. 15	15	6. 37	38. 25	25. 58	4. 75	[15]
PVAc/ propanol	170000	303. 15	5	22. 43	13. 16	8. 29	7. 63	[16]
PPO/ benzene	500000	320. 35	11	0. 87	2. 91	3. 58	0. 99	[9]
PS/ benzene	800—900000	293. 15—318. 15	54	3. 36	6. 56	14. 75	3. 78	[10]
PS/ toluene	10300—900000	298. 15—321. 65	43	5. 11	6. 04	12. 82	3. 33	[10,14]
PS/ ethylbenzene	97200	283. 15—308. 15	11	1. 12	0. 93	1. 36	0. 54	[10]
PS/ acetone	15700	298. 15	8	13. 75	5. 21	16. 35	5. 66	[10]
PS/ chloroform	800—290000	298. 15	27	17. 03	7. 19	20. 19	2. 98	[10]
average				8. 41	7. 74	19. 05	3. 52	

PIB—polyisobutene; PS—polystyrene; PVAc—poly(vinyl acetate); PPO—poly(propylene oxide).

$$AAD = (1/N) \sum | (i_{,cal} - i_{,exp}) / i_{,exp} | \times 100 \%$$

和  $= 1.0865 - 6.19 \times 10^{-4} t + 1.36 \times 10^{-7} t^{12}$  估算.  $V_i$ 、 $V_{iw}$  分别为组分  $i$  的摩尔体积和范德华体积,前者由密度和摩尔质量求取,后者由 Bondi 方法<sup>[13]</sup>获得.

## 2.2 结果与讨论

计算由甲苯、丁烷、苯和醇类等溶剂与 PS 和 PIB 等聚合物组成的 14 个高聚物-溶剂体系中溶剂活度考察本文模型的可靠性,并与模型 EFV、UFV 和 UNIFAC 的预测结果进行比较.表 1 列出了 4 种模型的预测结果.可以看出,本文模型在多数体系中预测结果优于其他模型,如模型预测 PIB/环己烷体系中环己烷的活度的平均偏差为 1.61%,其他分别为 5.70%、3.74%、22.04%.该模型在一些体系中预测结果与其他模型相差不大,如 PVAc/丙酮和 PS/乙苯体系.本模型在 PS/乙苯中的平均偏差为 0.54%,而其他模型的分别为 1.12%、0.93%和 1.36%.由模型在 14 个体系中预测结果的平均偏差可知,本文模型的准确度最高,UFV 次之.图 1、图 2 给出了 4 个模型在两种不同体系中的预测结果,由图中可以看出,本文的活度模型的预测结果在较宽浓度范围内与实验数据吻合较好.

## 3 结论

由热力学基本关系式出发,在双流体溶液理论基础之上结合一定的经验修正导出一活度模型.与

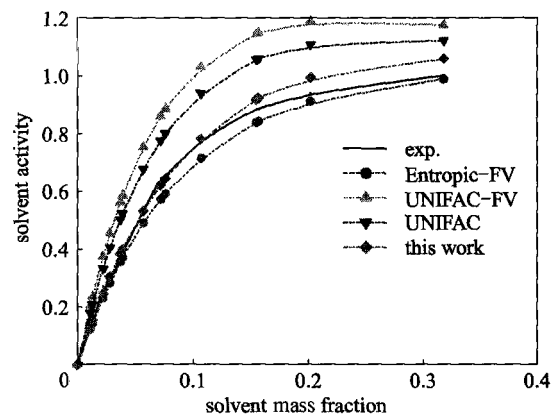


Fig. 1 Experimental and calculated activities of ethanol in PVAc(74000)-ethanol system at 293. 15 K

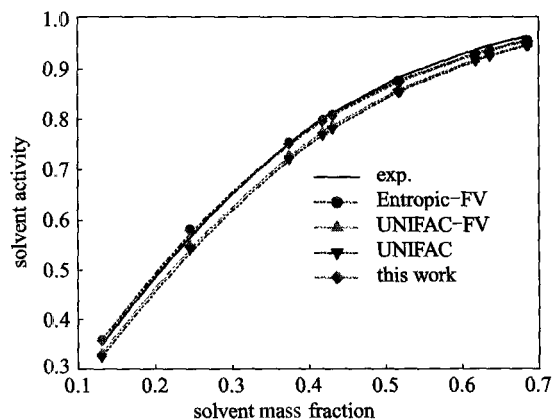


Fig. 2 Experimental and calculated activities of benzene in PPO (500000) + benzene system at 320. 35 K

UFV 等模型类似, 该模型亦含有结合项、剩余项和自由体积项. 计算 14 个高聚物-溶剂体系的溶剂活度考察该模型的适用性, 并与模型 EFV、UFV 和 UNIFAC 的预测结果进行比较. 结果表明, 本文模型在多数体系中预测结果优于其他模型.

### 符 号 说 明

- $G^E$  ——超额 Gibbs 自由能  
 $H^E$  ——超额焓  
 $k$  ——Boltzmann 常数  
 $N_1, N_2$  ——分子数  
 $q$  ——面积参数  
 $R$  ——气体常数  
 $r$  ——单个分子的链节数  
 $S^E$  ——超额熵  
 $T$  ——温度, K  
 $t$  ——温度,  
 $V^*$  ——特征体积  
 $x$  ——摩尔分率  
 $z$  ——配位数  
     ——活度  
     ——活度因子  
 $_{ij}$  ——组分  $i, j$  中分子的交互作用能量  
     ——面积分数  
     ——密度  
 $_{ij}$  ——相互作用参数  
 $\phi$  ——体积分数

### References

- [1] Oishi T, Prausnitz M. Estimation of solvent activities in polymer solutions using a group-contribution method. *Ind Eng Chem Process Des. Dev.*, 1978, 17: 333-339
- [2] Elbro H S, Fredenslund Aa, Rasmussen P. A new simple equation for the prediction of solvent activities in polymer solutions. *Macromolecules*, 1990, 23: 4707-4714
- [3] Haghtalab A, Asadollahi M A. An excess Gibbs energy model to study the phase behavior of aqueous two-phase systems of polymethylene glycol + dextran. *Fluid Phase Equilibria*, 2000, 171: 77-90
- [4] Kontogeorgis G M, Nikolopoulos G I, Fredenslund Aa, Tassios D P. Improved models for the prediction of activity coefficients in nearly athermal mixtures (Part ): A theoretically-based  $G^E$ -model based on the van der Waals partition function. *Fluid Phase Equilibria*, 1997, 127: 103-121
- [5] Danner R P, High M S. Handbook of Polymer Solution Thermodynamics. New York: American Institute of Chemical Engineers, 1993
- [6] Firouzi F, Modarress H, Alimansoori G. Predicting liquid-liquid transitions in polymer solutions using the GCLF equation of state. *European Polymer Journal*, 1998, 34 (10): 1489-1498
- [7] Poling B E, Prausnitz J M, O'Connell J P. The Properties of Gases and Liquids. New York: McGraw-Hill, 2000
- [8] Yoo K-P, Shin M S, Yoo S J, You S S, Lee C S. A new equation of state based on nonrandom two-fluid lattice theory for complex mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 1995, 111: 175-201
- [9] Lu Huanzhang (卢焕章). Handbook for Petrochemicals (石油化工基础数据手册). Beijing: Chemical Industry Press, 1992
- [10] Wen H, Elbro H S, Alessi P. Polymer Solution Data Collection (Part 1): Vapor-Liquid Equilibrium. Germany: DECHEMA, 1992
- [11] Kontogeorgis G M, Coutsikos P, Tassios D. Improved models for the prediction of activity coefficients in nearly athermal mixtures (Part 1): Empirical modifications of free volume models. *Fluid Phase Equilibria*, 1994, 92: 35-66
- [12] Romdhane I H, Danner R P. Solvent volatilities from polymer solutions by gas-liquid chromatography. *J. Chem. Eng. Data*, 1991, 36: 15-20
- [13] Bondi A. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses. New York: Wiley, 1968
- [14] Tochigi K, Futakuchi H, Kojima K. Prediction of vapor-liquid equilibrium in polymer solutions using a Peng-Robinson group contribution model. *Fluid Phase Equilibria*, 1998, 152: 209-217
- [15] Saure R, Schlunder E U. Sorption isotherms for methanol, benzene and ethanol on poly (vinyl acetate) (PVAc). *Chemical Engineering and Processing*, 1995, 34: 305-316
- [16] Chang B H, Bae Y C. Solvent activities of ordinary and associated binary polymer solutions: group-contribution method. *Fluid Phase Equilibria*, 2003, 207: 247-261