

用于聚合物溶液扩散系数计算的活度系数模型比较^{*}

仲崇立, 何京涛

(北京化工大学化工系, 北京 100029)

摘要:用 40 个聚合物溶液体系的实验数据, 对三个有代表性的活度系数模型用于计算联系自扩散系数和互扩散系数的热力学因子的精度进行了比较。结果表明三个模型的精度相近, 误差一般在 20% 左右。因而本工作揭示了聚合物溶液中由自扩散系数计算互扩散系数的一个潜在问题, 即由于活度系数模型计算热力学因子误差较大所带来的较大不确定性。

关键词: 聚合物溶液; 扩散系数; 活度系数

前言

聚合物材料具有优异的性能, 在石油化工、航天、医药等诸多领域得到了广泛的应用, 已成为最重要的材料之一。对国民经济和高科技产业的发展具有重大的作用和意义。

在聚合物材料的制造与加工中, 一个重要的物性参数是小分子在聚合物溶液中的扩散系数。如在由扩散控制的聚合反应中, 小分子的扩散性能对聚合物的分子量、结构及性能起重要的作用。在聚合反应后处理的脱挥过程中, 小分子的扩散行为对聚合物材料的性能影响很大。各种涂料和油漆中溶剂的挥发速度对涂层的质量有重要的影响, 各种聚合物膜材料的制备和应用, 也需要扩散系数的数据。但由于聚合物溶液的复杂性, 实验难度大, 扩散系数的实验数据较少, 模型开发也不成熟。因此, 聚合物溶液扩散性质的理论与实验研究是一个有待加强的研究方向。

本工作主要介绍可用于计算联系聚合物溶液自扩散系数和互扩散系数的热力学因子的活度系数模型, 通过对这些有代表性的模型进行评估与比较, 使人们了解这方面的现状, 并为进一步改进提供有益的资料。

1 扩散系数模型

扩散系数有不同的定义和表达方式, 如自扩散系数、互扩散系数、本征扩散系数等。其中互扩散系数为最重要的扩散性质。对于一个二元混合物(组分 1 为小分子, 组分 2 为聚合物), 自扩散系数(D_1 和 D_2)和互扩散系数(D_m)可表示为^[1]:

$$D_1 = \frac{RT}{N_A^2 (\rho_1 \zeta_{11}/M_1 + \rho_2 \zeta_{12}/M_2)} \quad (1)$$

$$D_2 = \frac{RT}{N_A^2 (\rho_2 \zeta_{22}/M_2 + \rho_1 \zeta_{12}/M_1)} \quad (2)$$

资助项目: 教育部科学技术研究重点资助项目(99013);

作者简介: 仲崇立(1966—), 男, 黑龙江省穆棱市人, 北京化工大学化工系教授, 博士, 博导, 1995~1998 年任日本广岛大学助理教授, 1998—1999 任荷兰 Delft 技术大学博士后研究员, 主要从事聚合物溶液物性, 生物能开发, 超临界流体技术等研究, 发表学术论文 40 余篇。

$$D_m = \frac{M_2 \rho_1 V_2}{N_A^2 \zeta_{12}} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \rho_1} \right)_{T,P} = \frac{M_1 \rho_2 V_1}{N_A^2 \zeta_{12}} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \rho_2} \right)_{T,P} \quad (3)$$

其中 N_A 为 Avogadro 常数, ρ_i 和 M_i 分别为组分 i 的密度与分子量, ζ_{ij} 为组分 i 与 j 间的摩擦系数, μ_i 为组分 i 的化学位。

Loffin 和 Mckanlin^[2] 假设:

$$\zeta_{12} = (\zeta_{11} \cdot \zeta_{22})^{1/2} \quad (4)$$

则式(3)可表示为:

$$D_m = \frac{(D_1 x_2 + D_2 x_1)}{RT} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P} \quad (5)$$

式(5)中 x_i 为组分 i 的摩尔分数, 该式可被用作由自扩散系数计算互扩散系数的近似方法。

显而易见, 用式(5)计算互扩散系数时, 还需要一个活度系数模型以计算热力学因子 $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P}$ 。

因而, 在式(4)成立的前提下, 用式(5)计算互扩散系数的精度取决于所采用的自扩散系数模型和活度系数模型的精度。关于自扩散系数模型已有综述文献^[3], 这里不再赘述。下面介绍一些有代表性的活度系数模型。

2 活度系数模型

目前已开发出许多活度系数模型, 但可用于聚合物溶液的并不多。由于聚合物溶液的互扩散系数与活度系数实验数据较少, 需要具有推算与预测功能的活度系数模型, 因此, 只介绍基于基团贡献的预测型活度系数模型, 包括 UNIFAC-FV^[4], Entropic-FV^[5] 和 UNIFAC- τ ^[6] 这三个有代表性的模型。

2.1 UNIFAC-FV 模型

Oishi 和 Prausnitz^[4] 将 UNIFAC 模型^[7] 加上一个自由体积修正项, 而得到了一个考虑了聚合物溶液中小分子与聚合物自由体积差异的 UNIFAC-FV (FV 为 Free Volume 的缩写) 模型。该模型是最早建立的可用于预测聚合物溶液活度系数的模型之一, 其形式如下:

$$\ln a_i = \ln a_i^C + \ln a_i^R + \ln a_i^{FV} \quad (6)$$

式中 a_i 为组分 i 的活度, 上标 C、R、FV 分别表示组合项、剩余项和自由体积项。其中 a_i^C 和 a_i^R 的计算方法与原始 UNIFAC 模型相同^[7]。 a_i^{FV} 的计算方法如下:

$$\ln a_i^{FV} = 3c_1 \ln \left[\frac{(\bar{V}_1^{1/3} - 1)}{(\bar{V}_m^{1/3} - 1)} \right] - c_1 \left[\left(\frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_m} - 1 \right) \left[1 - \frac{1}{\bar{V}_1^{1/3}} \right] \right] \quad (7)$$

其中 $3c_1$ 为溶剂的外自由度, \bar{V}_1 和 \bar{V}_m 分别为溶剂和混合物的对比体积。

$$\bar{V}_1 = \frac{V_1}{15.17 b r'_1} \quad (8)$$

$$\bar{V}_m = \frac{V_1 w_1 + V_2 w_2}{15.17 b (r'_1 w_1 + r'_2 w_2)} \quad (9)$$

式中, V_i 为比体积, w_i 为重量分数, r'_i 为体积参数, b 和 c_1 一般取向 1.28 和 1.1。

该模型用于活度系数计算时, 除了需要 UNIFAC 基团参数外, 还需要各组分的液体体积, 计算含超临界组分的体系有一定的困难。

2.2 Entropic-FV 模型

UNIFAC-FV 模型提出后,有许多研究人员对其进行改进和修正,开发了多个修正的 UNIFAC-FV 型模型,也有一些综述文献发表^[8,9]。其中有代表性的一个为 Elbro 等人^[5]开发的 Entropic-FV 模型。其将式(6)中的组合项与自由体积项合并,而提出如下形式的模型:

$$\ln a_i = \ln a_i^{\text{Entropic-FV}} + \ln a_i^{\text{R}} \quad (10)$$

式中

$$\ln a_i^{\text{Entropic-FV}} = \ln \varphi_i^{\text{FV}} + 1 - \frac{\varphi_i^{\text{FV}}}{x_i} \quad (11)$$

$$\varphi_i^{\text{FV}} = \frac{x_i(v_i - v_i^*)}{\sum x_j(v_j - v_j^*)} \quad (12)$$

其中, x_i 和 v_i 分别为组分 i 的摩尔分数和摩尔体积。 v_i^* 为范德华体积,由 Bondi^[10]的方法计算, a_i^{R} 的计算方法与原始 UNIFAC 模型相同。

该模型形式简单,其活度系数计算精度是所有 UNIFAC-FV 型模型中最好的之一。因此,本工作将其作为比较与评估的模型之一。与所有的 UNIFAC-FV 型模型一样,该模型计算中需要各组分的液体体积。

2.3 UNIFAC-r 模型

与通过对 UNIFAC 模型做自由体积修正,而将其扩展至聚合物溶液体系不同的是,作者在前期工作中通过对聚合物体积参数加以修正,利用“有效体积参数”代替聚合物的实际体积参数,而将 UNIFAC 模型扩展至聚合物溶液^[6]。该模型表达式如下:

$$\ln a_i = \ln a_i^{\text{c}} + \ln a_i^{\text{R}} \quad (13)$$

对于二元体系:

$$\ln a_i^{\text{c}} = \ln \phi'_1 - \frac{\phi'_1}{x_1} + 1 - \frac{zq_1}{2} \left[\ln \left(\frac{\phi_1}{\theta_1} + 1 - \frac{\phi_1}{\theta_1} \right) \right] \quad (14)$$

$$\phi'_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 [0.6583 nr(1)]} \quad (15)$$

$$\phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 [nr(1)]} \quad (16)$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (17)$$

其中, r_1 为溶剂的体积参数, $r(1)$ 为聚合物单体的体积参数, n 为聚合物含有的单体数, q_i 为组分 i 的表面积参数, a_i^{R} 的计算方法与原始 UNIFAC 模型相同。

该模型由于采用了不同于前人的方法,没有直接地将自由体积引入 UNIFAC 模型中,而是通过对聚合物的体积参数进行修正而考虑聚合物同小分子自由体积的差异。因此在计算中不需各组分的液体体积数据,应用十分方便,特别是对含超临界组分的体系具有较大的优越性。

最近, Pappa 等人^[9]利用聚合物溶液的各种类型的活度系数数据(无限稀释活度系数,有限浓度活度系数,计算机模拟活度系数,共聚物溶液活度系数)对 Entropic-FV 模型和 UNIFAC-r 模型(他们称之为 UNIFAC-ZM 模型, ZM 为 Zhong 和 Masuoka 的缩写)进行了综合比较,结果表明两个模型的精度相近,均能满意地预测聚合物溶液的活度系数。

3 活度系数模型计算互扩散系数中热力学因子的比较

从式(5)可知,计算聚合物溶液互扩散系数时需要各组分的自扩散系数模型及活度系数模型。由于自扩散系数模型已有较多的研究报告,作者只评价与比较活度系数模型在聚合物溶液互扩散系数计算中的精度。由于聚合物溶液的互扩散系数数据较少,同时为了消除自扩散系数模型的影响,本工作将评估与比较各活度系数模型计算热力学因子 $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \ln x_1}\right)_{T,P}$ 的精度。因为实验数据为活

度系数同组成之间的关系,将 $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \ln x_1}\right)_{T,P}$ 做以变形,以易于比较。

由于 $\mu_1 = \mu_1^0 + RT(\ln \gamma_1 + \ln x_1)$,所以 $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \ln x_1}\right)_{T,P}$ 同 $\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1}\right)_{T,P}$ 成比例,比较上述三个模型计算 $\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1}\right)_{T,P}$ 的精度,从而评估与比较他们计算聚合物溶液互扩散系数的精度。值得说明的是,以往评估与比较活度系数模型时,均为计算活度系数本身,从而比较其计算聚合物溶液平衡性质的精度,作者则评估与比较其计算 $\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1}\right)_{T,P}$ 的精度,并在计算中采用了 Hansen 等人^[11]近期改进与扩展的 UNIFAC 基团参数。

表 1 给出了 40 个聚合物溶液体系的 $\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1}\right)_{T,P}$ 的计算结果。对于绝大多数体系,三个模型的计算精度相近,平均相对误差一般小于 20%。但个别体系,三个模型的误差均较大。40 个体系的总平均相对误差, UNIFAC-FV, Entropic-FV 和 UNIFAC- τ 模型分别为 23.97%, 28.35% 和 26.43%。因此,作者推荐,在计算聚合物溶液互扩散系数时,若具有准确液体体积数据,可选用 UNIFAC-FV 模型,而在没有及无法准确估算液体体积时,可采用 UNIFAC- τ 模型。

图 1 和 2 分别给出了聚甲基丙烯酸甲酯/三氯甲烷体系和聚庚烯/甲苯体系的 $\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1}\right)_{T,P}$ 的计算值与实验值。这两个图可直观地体现三个模型的计算精度。

表 1 三个活度系数模型计算结果的比较

体系	温度/K	数据 点数	AAD *			文献
			UNIFAC-FV	Entropic-FV	UNIFAC- τ	
聚丙烯酸丁酯(33000)+苯	296.65	7	20.16	21.28	23.79	[12]
聚丙烯酸丁酯(33000)+甲苯	296.65	5	15.25	16.56	22.77	[12]
聚丙烯酸甲酯(63200)+苯	296.65	7	12.86	9.91	10.40	[12]
聚丙烯酸甲酯(63200)+甲苯	296.65	5	18.86	16.26	19.30	[12]
聚甲基丙烯酸甲酯(33200)+三氯甲烷	296.65	8	8.73	9.36	8.51	[12]
聚甲基丙烯酸甲酯(33200)+二氯甲烷	296.65	7	8.78	9.36	9.22	[12]
聚甲基丙烯酸甲酯(19800)+甲苯	321.65	8	50.45	59.62	48.50	[12]
聚甲基丙烯酸乙酯(144000)+苯	296.65	5	18.31	16.02	17.14	[12]
聚甲基丙烯酸乙酯(144000)+甲苯	296.65	6	12.11	9.64	13.64	[12]
聚乙酸乙酯(8600)+丙酮	303.15	5	12.66	17.04	22.70	[13]
聚乙酸乙酯(110000)+丙酮	303.15	6	54.78	57.81	53.38	[13]
聚乙酸乙酯(48000)+苯	303.15	7	23.06	22.19	28.62	[13]

体系	温度/K	数据 点数	AAD *			文献
			UNIFAC-FV	Entropic-FV	UNIFAC- τ	
聚乙酸乙烯酯(8600)+乙酸乙酯	303.15	8	27.04	30.74	30.74	[13]
聚乙酸乙烯酯(110000)+乙酸乙酯	303.15	6	12.08	15.62	16.36	[13]
聚乙烯基·甲基醚(14600)+苯	323.15	8	20.92	12.27	14.08	[14]
	343.15	5	36.79	24.51	11.27	
聚乙烯基·甲基醚(14600)+氯苯	343.15	13	45.17	38.07	17.05	[14]
	373.15	8	97.87	87.16	53.58	
聚乙烯基·甲基醚(14000)+三氯甲烷	298.15	13	13.72	15.39	18.51	[14]
聚环氧乙烷(5700)+苯	318.95	5	8.58	7.77	24.80	[15]
	343.15	8	8.57	5.17	17.23	
聚环氧乙烷(600000)+苯	323.15	5	16.38	24.22	35.68	[15]
	343.15	8	8.64	14.34	23.75	
聚环氧丙烷(500000)+苯	320.35	5	6.39	10.01	30.30	[16]
	333.35	7	5.59	6.01	24.43	
	343.05	6	9.08	7.99	20.17	
	347.85	8	9.18	7.54	22.22	
聚丁二烯(65200)+环己烷	296.65	4	9.12	8.42	9.37	[17]
聚丁二烯(65200)+己烷	296.65	4	11.61	11.66	5.97	[17]
聚丁二烯(65200)+甲苯	286.65	5	14.16	13.28	14.88	[17]
聚十二碳烯(94900)+甲苯	303.15	11	50.70	45.77	53.66	[18]
聚癸烯(214000)+甲苯	303.15	8	18.98	8.69	17.21	[18]
聚庚烯(224000)+甲苯	303.15	10	35.27	22.05	19.34	[18]
聚苯乙烯(218000)+环己烷	313.20	8	35.00	65.53	43.71	[19]
	333.20	9	24.37	51.81	31.74	
	353.20	11	11.03	23.72	15.81	
聚苯乙烯(290000)+三氯甲烷	298.15	9	33.34	49.21	36.64	[20]
	323.15	9	20.75	40.19	22.58	
聚苯乙烯(600000)+二氯甲烷	296.65	6	23.72	14.24	24.21	[21]
聚苯乙烯(290000)+丁酮	298.15	10	48.35	54.88	41.43	[22]
	343.15	5	20.07	27.74	17.42	
聚苯乙烯(290000)+乙酸丙酯	298.15	10	19.83	47.44	17.03	[20]
	343.15	9	28.23	41.08	20.92	
聚苯乙烯(290000)+甲苯	298.15	10	16.11	16.61	11.75	[22]
聚苯乙烯(15700)+丙酮	298.15	5	29.29	61.25	30.19	[20]
	323.15	7	48.54	116.91	52.91	
聚异丁烯(40000)+苯	283.15	6	66.08	60.93	80.89	[23]
	298.15	13	51.11	49.23	56.47	
	312.75	5	19.93	41.48	48.21	
聚异丁烯(40000)+环己烷	298.15	8	10.85	15.95	19.67	[24]
聚异丁烯(40000)+戊烷	308.15	12	17.67	21.43	49.98	[25]
聚异丁烯(50000)+己烷	298.15	7	34.94	33.56	25.34	[26]
	313.15	7	26.38	25.12	18.55	
	338.15	6	26.80	25.13	12.56	
聚异丁烯(50000)+甲苯	298.15	7	31.35	44.82	45.25	[26]
	313.15	8	9.38	18.19	18.47	
	338.15	7	30.22	31.72	31.99	
聚异戊二烯(100000)+环己烷	296.65	6	5.89	8.08	12.06	[17]
聚异戊二烯(100000)+四氯化碳	296.65	7	3.39	4.74	14.68	[17]
体系平均			23.97	28.35	26.43	

$$* AAD = \frac{1}{n} \sum \left| \frac{E_i^{\text{实验}} - E_i^{\text{计算}}}{E_i^{\text{实验}}} \right| \times 100; E = \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P}$$

实验数据为有限浓度的活度系数数据。

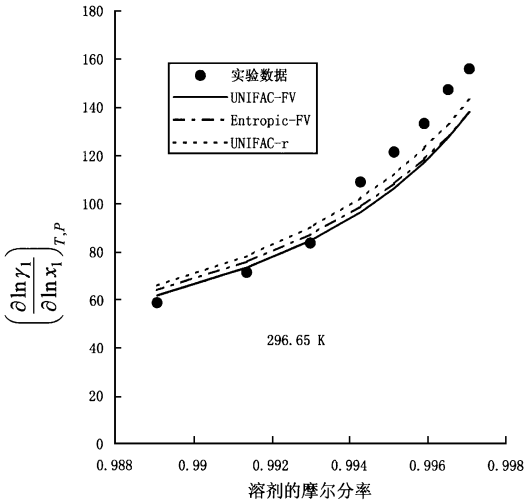


图 1 联系自扩散系数与互扩散系数的热力学因子随溶剂组成的变化
聚甲基丙烯酸甲酯+三氯甲烷体系

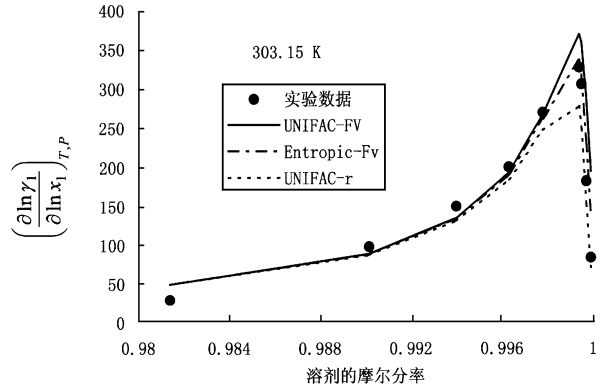


图 2 联系自扩散系数与互扩散系数的热力学因子随溶剂组成的变化
聚苯乙烯+甲苯体系

4 小结

通过研究发现,尽管所考察的三个活度系数模型在计算聚合物溶液活度系数时精度较好(误差一般在 10%以内),但在计算 $\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P}$ 时,即联系自扩散系数与互扩散系数的热力学因子时,误差较大,一般在 20%左右。这就揭示了由自扩散系数计算互扩散系数的一个潜在的问题,即用现有活度系数模型计算热力学因子的较大误差所带来的较大不确定性。因此,若要提高聚合物溶液互扩散系数的计算精度,不仅要提高其自扩散系数的计算精度,还应提高与改进活度系数模型计算热力学因子的精度。

参考文献:

[1] Beamann R J, J Phys Chem, 1961, 65, 1961.
 [2] Loffin T, Mckanlin E, J Phys Chem, 1969, 73, 186.
 [3] Caruthers J M, Chao K-C, Venkatasubramanian V, et al. Handbook of Diffusion and Thermal Properties of Polymers and Polymer Solutions, New York: DIPPR, 1998.
 [4] Oishi T, Prausnitz J M. Ind Eng Chem Process Des Dev, 1978, 17, 333.
 [5] Elbro H S, Fredenslund Aa, Rasmussen P. Macromolecules, 1990, 23, 4707.
 [6] Zhong C, Sato Y, Masuoka H. Fluid Phase Equilibria, 1996, 123, 97.
 [7] Fredenslund Aa, Gmehling J, Rasmussen P. Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC, Amsterdam: Elsevier, 1977.
 [8] Kontogeorgis G M, Fredenslund A, Economou I G, et al. AIChE J, 1994, 40, 1711.
 [9] Pappa G D, Voutsas E C, Tassios D P, Ind Eng Chem Res, 1999, 38, 4975.

- [10] Bondi A. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses. New York: John Wiley & Sons, 1968.
- [11] Hansen H K, Rasmussen P, Fredenslund Aa, et al. Ind Eng Chem Res, 1991, 30, 2352.
- [12] Saeki S, Holste J C, Bonner D C. J Polym Sci. Polym Phys Ed, 1983, 21, 2049.
- [13] Matsumura K, Katayama T. Kagaku Kogaku, 1974, 38, 388.
- [14] Panayiotou C, Vera J H. Polym J, 1984, 16, 89.
- [15] Booth C, Devoy C J. Polymer, 1971, 12, 309.
- [16] Booth C, Devoy C J. Polymer, 1971, 12, 320.
- [17] Saeki S, Holste J C, Bonner D C. J Polym Sci. Polym Phys Ed, 1982, 20, 793.
- [18] Tait P J T, Livesey P J. Polymer, 1970, 11, 359.
- [19] Bae Y C, Shim J J, Soane D S, et al. J Appl Polym Sci, 1993, 47, 1193.
- [20] Bawn C E H, Wajid M A. Trans Faraday Soc, 1956, 52, 1658.
- [21] Saeki S, Holste J C, Bonner D C. J Polym Sci. Polym Phys Ed, 1981, 19, 307.
- [22] Bawn C E H, Freeman R F J, Kamaliddin A R. Trans Faraday Soc, 1950, 46, 677.
- [23] Eichinger B E, Flory P J. Trans Faraday Soc, 1968, 64, 2053.
- [24] Eichinger B E, Flory P J. Trans Faraday Soc, 1968, 64, 2061.
- [25] Baker C H, Brown W B, Gee G, et al. Polymer, 1962, 3, 215.
- [26] Masuoka H, Murashige N, Yorizane M. Fluid Phase Equilibria, 1984, 18, 155.

Comparison of the Activity Coefficient Models for the Calculation of Diffusion Coefficients of Polymer Solutions

ZHONG Chong-li, HE Jing-tao

(Dept. of Chem. Eng., Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Three representative activity coefficient models were compared for the calculation of the thermodynamic factor relating self to mutual-diffusion coefficients of polymer solutions using the experimental data of 40 polymer solution systems. The calculated results show that the three models have similar accuracy, and the AADs are around 20%. This work shows a potential problem in the calculation of mutual-diffusion coefficients from self-diffusion coefficients, that is, the big uncertainty caused by the calculation of the thermodynamic factor with an activity coefficient model.

Key words: Polymer solution; Diffusion coefficient; Activity coefficient

(上接第 15 页)

hand, the experimental methods to study polymer-polymer complex in solution were summarized; on the other hand, the complex systems were classified according to the different driving forces: Coulomb attraction, Van der Waals attraction, Hydrogen bond interaction, antigen-antibody interaction, ion interaction. And the influencing factors of each kind of complex system were discussed.

Key words: Complex; Polymer; Solution