

聚合物液体的状态方程

仲崇立 叶庆国

(青岛化工学院计算机与化工研究所, 青岛, 266042)

提要 本文分析介绍了三个最广泛使用的聚合物液体状态方程, Flory、SL 和 SS 方程及作者开发的三个新方程 SHT、SHTF 和 OCM 的理论基础和假设, 并用15个聚合物液体、17个大分子量烃液体和6个常用有机溶剂的 $P-V-T$ 数据作了比较。结果表明, OCM 方程精度最好, 其他方程精度按 SS、SHT、SHTF、Flory、SL 依次变差。结论是开放胞腔更接近液体的真实结构, 空穴的引入可以改进胞腔理论的计算精度, $L-J$ 位能可以较好地反映液体中分子间的作用力。

关键词 状态方程, 聚合物液体, 胞腔, 晶格流体, 空穴理论

1 前言

聚合物科学的飞速发展及聚合物材料的广泛应用使得研究聚合物液体及溶液的热力学性质变得十分重要。由于该类物质分子复杂, 不能用石油化工中一些常用的状态方程描述(如 PR 方程^[1]、SRK 方程^[2]), 需针对其结构特点开发新的方程。目前最广泛使用的聚合物液体状态方程为 Flory 方程^[3]、Sanchez 和 Lacombe (SL)^[4]的晶格流体方程、Simha 和 Somcynsky (SS)^[5]的空穴理论方程。最近, 作者在深入研究聚合物液体特性的基础上, 开发了精度较好的实用模型——简化空穴理论状态方程(SHT 方程和 SHTF 方程)^[6~11]及理论基础和精度均更好的开放胞腔模型状态方程(OCM EOS)^[12]。由于上述模型建立在不同的理论基础和简化假设上, 因此, 对液体性质的描述能力也不同, 本文将对此加以分析比较并得出一些有益的结论。

2 理论背景

聚合物分子结构非常复杂, 因此, 建立其模型时一般要用统计力学方法及晶格结构, 通过一定的配分函数式导出其状态方程及其他热力学性质表达式。统计力学一个无法克服的困难是无法计算一个包含大量分子体系的所有可能的构型所对应的配分函数^[13]。实际上任何一个

胞腔模型都只是考虑最可几分布, 给出的是配分函数中的最大项, 而剩余的项由一个因子 σ^N 考虑。即位形配分函数可写成下式:

$$Z_A = \sigma^N Z \quad (1)$$

其中 Z 为最大项的和, σ^N 为剩余项的和。对于高密度极限(固体) $\sigma=1$, 低密度极限(理想气体) $\sigma=e$ 。液体的 σ 处于1和 e 之间, 是体积的函数。

对于胞腔理论, 式(1)可写成

$$Z_A = \sigma^N V_f^N e^{(-E_0/kT)} \quad (2)$$

式中 V_f ——自由体积;

E_0 ——晶格能;

k ——Boltzman 因子;

T ——温度。

给出 σ 、 V_f 及 E_0 的表达式, 可得出相应的状态方程。采用不同的 σ 、 V_f 及 E_0 表达式及假设, 可导出不同的状态方程。

为了使胞腔或晶格理论更接近液体结构,



仲崇立 讲师, 1966年4月22日生于黑龙江省穆稜县。1984~1993年就读于北京化工学院化工系, 先后获工学学士、硕士和博士学位。主要研究方向为高分子溶液热力学理论、流体相平衡性质、临界现象及开发化工过程应用模拟软件。发表论文20余篇。

工过程应用模拟软件。发表论文20余篇。

人们引入了空穴的概念，允许有空的胞腔或晶格上存在空穴，产生了空穴理论状态方程和晶格流体状态方程。下面对一些常用的状态方程加以介绍。

3 一些常用状态方程的理论基础和假设

3.1 Sanchez 和 Lacombe (SL)^[4] 的晶格流体状态方程

将液体看成类似固体那样具有晶格结构，这是对液体的一种近似处理方法，在此基础上建立的模型理应更适用于固体的描述。为了更好地描述液体的性质，在晶格中引入空穴是一种合理的处理方法。Sanchez 和 Lacombe^[4] 基于此想法提出了一个配分函数式，建立了一个晶格流体状态方程，简称为 SL 方程：

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T} \left[\ln(1 - \tilde{\rho}) + (1 - \frac{1}{r})\tilde{\rho} \right] = 0 \quad (3)$$

其中 r 为每个聚合物分子所占的晶格数， $\tilde{T}$ 、 $\tilde{P}$ 、 $\tilde{V}$ 分别为对比温度、压力和体积，定义如下：

$$\begin{aligned} \tilde{T} &= T/T^* \\ \tilde{P} &= P/P^* \\ \tilde{\rho} &= 1/\tilde{V} = V^*/V \end{aligned} \quad (4)$$

T^* 、 P^* 、 V^* 为 3 个对比参数，由实验数据回归得到。

SL 方程建立在较好的统计力学基础上，形式简单，易于推广至混合物，由于未采用胞腔的概念，因此无需引入外自由度“ c ”，是一个较好的理论模型，其在建立过程中采用了如下几个主要假设：

- (1) 用配位数趋于无穷的构型数代替有限配位数的构型数；
- (2) 体积的变化由空穴的产生所致；
- (3) 链段间的交互作用能同 $1/V$ 成比例。

由于采用了上述的简化假设，SL 方程的应用范围和精度受到限制。Freed 等曾用场论方法将配分函数按聚合物所占分率做幂级数展开，前面的几项同于 SL 方程，但高密度项下，

高次项不能忽略，因此，SL 方程用于高密度液体时精度较差。

3.2 Flory 方程^[3]

Flory 在他以前关于链状分子溶液的研究工作^[14]基础上，于 1965 年系统地发表了他的溶液理论^[3]，通过借用 Prigogine^[15] 提出的广义外自由度概念，假设了一个半经验的位形配分函数，从而导出了著名的 Flory 方程：

$$\frac{\tilde{P}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{V}\tilde{T}} \quad (5)$$

其中 $\tilde{T}$ 、 $\tilde{P}$ 、 $\tilde{V}$ 定义同前，存在 T^* 、 P^* 、 V^* 3 个可调参数。

Flory 方程是最早的聚合物液体状态方程之一，在建立过程中主要采用了下列假设：

- (1) 每个胞腔有一个分子，无空胞腔存在；
- (2) 式(2)中的函数 σ 同体积无关，对状态方程无贡献；
- (3) 晶格能同 $1/V$ 成比例。

Flory 方程是胞腔模型状态方程中形式最简单的一个，由于采用了过简化的假设，计算精度一般，目前已有许多研究者对其提出修正，扩大了其应用范围。

3.3 Simha 和 Somcynsky 的空穴理论状态方程

众所周知，胞腔理论同液体相比更适用于固体，因此，用它来描述液体时，不能产生足够的熵。通过引入空穴可以改进胞腔理论的这一缺点。Simha 和 Somcynsky^[5] 基于这种考虑，提出了一个空穴理论配分函数式，导出了所谓的 SS 方程。

由于空穴的引入，在配分函数中出现了被占座席分率 y ，其由一定温度、压力下 Helmholtz 自由能最小确定， $(\partial A/\partial y)_{T,V} = 0$ ：

$$\begin{aligned} & \frac{s}{3c} \left[\frac{(s-1)}{s} + y^{-1} \ln(1-y) \right] \\ &= \frac{y}{6\tilde{T}(y\tilde{V})^2} [2.409 - 3.033(y\tilde{V})^{-2}] + \\ & \left[2^{-\frac{1}{6}} y (y\tilde{V})^{-\frac{1}{3}} - \frac{1}{3} \right] [1 - 2^{-\frac{1}{6}} y (y\tilde{V})^{-\frac{1}{3}}]^{-1} \end{aligned} \quad (6)$$

其中 s 为分子的链段数, $3c$ 为外自由度数。

由热力学关系式 $P = -(\partial A/\partial V)_T$ 得

$$\frac{\tilde{P}\tilde{V}}{\tilde{T}} = [1 - 2^{-\frac{1}{6}}y(y\tilde{V})^{-\frac{1}{3}}]^{-1} + \frac{2y}{\tilde{T}(y\tilde{V})^2} [1.011(y\tilde{V})^{-2} - 1.2045] \quad (7)$$

式(6)和(7)构成了 SS 方程, 计算时需联立求解这两个式子, 较复杂。该方程存在 T^* 、 P^* 、 V^* 3个可调参数, 在建立过程中采用了以下几个假设:

(1) 非键合链段间作用力采用 $L-J$ 位能, 胞腔位能用方阱位代替;

(2) 聚合物链段和空穴占相同大小位置, 体积变化由胞腔大小和空穴数量共同变化所致;

(3) 自由体积为“似固体”自由体积和“似气体”自由体积线度的叠加。

SS 方程是对胞腔理论的一个较大改进, 理论基础较好, 计算精度较 Flory 方程和 SL 方程有较大改进。但其形式复杂, 失去了 Flory 方程的简单性, 难以实际应用。

3.4 仲崇立等^[6~11]的简化空穴理论状态方程

Simha 和 Somcynsky 的空穴理论状态方程, 理论基础及计算精度均较好, 但形式复杂, 难以实际应用。经研究发现, SS 方程的复杂性在于其被占座席分率无显函数表达式, 而是由式(6)确定。作者通过将不完全晶体中热缺陷的统计理论^[16]借用到液体中, 得到了被占座席分率的一个显函数表达式, 对该模型进行了简化, 导出了形式简单、计算精度相当的简化空穴理论状态方程。根据采用的热缺陷的类型, 被占座席分率有两种表达式。

3.4.1 基于 Schottky 热缺陷的简化空穴理论状态方程(SHT EOS)

将 N 个分子和 N_0 个 Schottky 热缺陷构成的不完全晶体中被占座席分率表达式借用到聚合物液体中, 经一定假设, 可导出聚合物液体中被占座席分率表达式为^[6~10]

$$y \equiv NS/(NS + N_0) = 1 - e^{-c/2S\tilde{T}} \quad (8)$$

式中各变量定义同前。

采用类似 SS 方程的自由体积及晶格能表达式可导出下列形式的简化空穴理论状态方程:

$$\frac{\tilde{P}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \frac{(y\tilde{V})^{\frac{1}{3}}}{(y\tilde{V})^{\frac{1}{3}} - 0.9165y} + \frac{2y}{\tilde{T}(y\tilde{V})^2} \left[\frac{1.1394}{(y\tilde{V})^2} - 1.5317 \right] \quad (9)$$

式中各变量定义同前。

式(8)和式(9)构成了基于 Schottky 热缺陷的简化空穴理论状态方程 SHT EOS。

3.4.2 基于 Frekel 热缺陷的简化空穴理论状态方程(SHTF EOS)

将 N 个分子和 N_0 个 Frekel 热缺陷构成的不完全晶体中被占座席分率表达式借用到聚合物液体中, 经一定假设, 可导出聚合物液体中被占座席分率表达式为^[11]

$$y = \{0.5a - 2 + [(2 - 0.5a)^2 + 4a - 4]^{0.5}\} / 2(a - 1) \quad (10)$$

$$\text{式中} \quad a = e^{-c/2S\tilde{T}} \quad (11)$$

式(9)和式(10)构成了基于 Frekel 热缺陷的简化空穴理论状态方程 SHTF EOS。

SHT EOS 和 SHTF EOS 均有 T^* 、 P^* 、 V^* 3个可调参数, 在建立中采用了下列假设:

(1) 将不完全晶体中热缺陷的表达式借用到聚合物液体;

(2) 非键合链段间作用力采用 $L-J$ 位能, 胞腔位能用方阱位代替;

(3) 聚合物链段和空穴占相同大小位置, 体积变化由胞腔大小和空穴数量共同变化所致;

(4) 自由体积为“似固体”自由体积和“似气体”自由体积线度的叠加。

显而易见, 简化空穴理论状态方程 SHT EOS 和 SHTF EOS 的被占座席分率均有显函数表达式, 较 SS EOS 大为简化。尤其是 SHT EOS 形式十分简单, 后面的计算结果表明, 其计算精度同 SS EOS 相当。SHTF EOS 的计算

精度较 SS EOS 略差,但明显优于 SL EOS 和 Flory EOS,是一类较好的实用模型。

3.5 仲崇立等^[12]的开放胞腔模型状态方程

胞腔理论和空穴理论都是将分子束缚在各自的胞腔里,更似固体的结构,不能反映液体的某些特性,如流动性。作者针对这一问题,提出了“开放胞腔”的概念,允许分子出入胞腔,建立了理论基础和精度更好的开放胞腔模型状态方程(OCM EOS)^[12],形式如下。

$$\begin{aligned} & \frac{s}{3c} \left[\frac{(s-1)}{s} + y^{-1} \ln(1-y) \right] \\ &= \frac{y}{6\tilde{T} (y\tilde{V})^2} [2.405 - 3.033(y\tilde{V})^{-2}] \\ &+ \left[2^{-\frac{1}{6}} y (y\tilde{V})^{-\frac{1}{3}} - \frac{1}{3} \right] \\ &[1 - 2^{-\frac{1}{6}} y (y\tilde{V})^{-\frac{1}{3}}]^{-1} + RR \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\tilde{P}\tilde{V}}{\tilde{T}} = [1 - 2^{-\frac{1}{6}} y (y\tilde{V})^{-\frac{1}{3}}]^{-1} \\ &+ \frac{2y}{\tilde{T} (y\tilde{V})^2} [1.011(y\tilde{V})^{-2} - 1.2045] \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \text{式中 } RR &= \frac{1+U}{3y(10.7\beta)^{-1}e^U + 3(1-y)} \\ U &= \frac{0.0052cy}{2s\tilde{T}(1-y)} \end{aligned}$$

式中 β 为空间结构因子,其他各变量定义同前。该模型中除 T^* 、 P^* 、 V^* 外, β 也为可调参数,共4个参数。但作者发现对大多数物质, β 可取为常数0.2而不影响精度^[12],此时方程有3个可调参数。

OCM EOS 的建立中采用了下面几个主要假设:

- (1) 胞腔是开放的,开放胞腔自由体积表式的导出采用了 Eyring^[17]的有效结构理论;
- (2) 晶格能采用 $L-J$ 位能,胞腔位能用方阱位代替;
- (3) “封闭”胞腔的自由体积采用 SS 方程的表达式。

开放胞腔模型状态方程建立在作者提出的

开放胞腔概念基础上,理论基础较其他模型更好,后面的计算结果表明计算精度最好,较目前常用的理论基础和精度均较好的 SS EOS 有较大改进,是一个较好的理论模型。

4 比较及讨论

从上面的介绍可见,SL、Flory、SS、SHT、SHTF、OCM 这6个方程的理论基础和假设各不相同,因此,对液体热力学性质的描述能力也会有差别。本文将用一些实验数据对其进行检验,以比较它们对液体的描述能力,并得出一些有益的结论。

4.1 聚合物液体的 $P-V-T$ 计算结果

本文首先用15个常见聚合物液体的 $P-V-T$ 数据检验了这6个状态方程的精度,密度百分相对偏差(定义见表中说明)示于表1,该表同时列出了实验数据的温度和压力范围及数据点数。不难看出,OCM EOS 对每个聚合物液体的计算偏差均最小,总平均偏差为0.051%。SHT EOS 次之,总平均偏差为0.067%。SS EOS 和 SHT EOS 精度亦较好,总平均偏差分别为0.072%和0.091%。Flory EOS 精度较差,总平均偏差为0.139%。SL EOS 精度最差,总平均偏差为0.197%。本文选取的15个聚合物液体的实验数据有广泛的温度和压力范围,因此是对状态方程的一个合理的检验。各方程的计算精度不同,是由模型建立的理论基础和假设所致。开放胞腔模型状态方程 OCM EOS 建立在更接近液体真实结构的开放胞腔概念基础上,因而精度最好。SHT、SS 和 SHTF 方程由于采用了较接近液体真实分子间力的 $L-J$ 位能,且在胞腔中引入了空穴,因而精度也较好。Flory 方程和 SL 方程由于假设晶格能同 $1/V$ 成比例,所以计算精度较差。SHT EOS 精度高于 SHTF EOS,这说明不完全晶体中的 Schottky 热缺陷较 Frekel 热缺陷更接近液体的结构。

4.2 大分子烃液体和有机溶剂液体

为了进一步考察这6个状态方程对液体的描述精度,本文用这6个方程计算了17个分子量

表 1 6个方程用于15个常用聚合物液体的密度计算偏差比较

聚合物 ^b	温度 范围 K	压力 范围 MPa	数据 点数	AADρ ^a						数据 源
				SL	Flory	SS	SHT	SHTF	OCM	
LPE	426.1~462.8	0.1~200	63	0.190	0.151	0.066	0.058	0.069	0.046	18
BPE	408.3~471.2	0.1~100	53	0.121	0.087	0.053	0.047	0.057	0.052	18
PP	473.1~563.1	0.0~200	41	0.325	0.242	0.079	0.078	0.089	0.055	19
PIB	325.1~383.1	10~100	70	0.104	0.057	0.010	0.025	0.032	0.008	20
PDMS	297.1~342.1	10~100	60	0.172	0.125	0.015	0.014	0.036	0.026	20
PcHM	395.9~472.1	0.1~200	89	0.277	0.158	0.065	0.063	0.104	0.054	18
PMMA	397.7~432.2	0.1~200	48	0.178	0.174	0.220	0.239	0.250	0.098	18
PBMA	307.1~472.7	0.1~200	118	0.299	0.168	0.078	0.063	0.175	0.061	18
PET	553.1~613.1	10~200	46	0.087	0.072	0.047	0.040	0.040	0.038	19
PVA	308.1~373.0	0.0~80	110	0.071	0.050	0.016	0.019	0.032	0.022	21
PTFE	603.5~645.4	0.0~40	21	0.142	0.102	0.196	0.155	0.128	0.152	22
PST	388.5~468.7	0.1~200	64	0.248	0.153	0.032	0.036	0.054	0.027	23
PoMS	412.5~470.7	0.1~160	43	0.124	0.075	0.038	0.040	0.053	0.032	23
PB	277.1~328.3	0.1~210	86	0.295	0.206	0.042	0.031	0.086	0.045	24
PMP	513.5~592.1	0.0~200	97	0.325	0.275	0.128	0.103	0.157	0.096	25
总平均				0.197	0.139	0.072	0.067	0.091	0.051	

a—— $AAD\rho = \Sigma |\rho_i^{alc} - \rho_i^{exp}| * 100 / (N * \rho_i^{exp})$

b——LPE—线型聚乙烯；
PcHM—聚环己基丙烯酸甲酯；
PBMA—聚正丁基丙烯酸甲酯；
PTFE—聚四氟乙烯；
PoMS—聚邻甲基苯乙烯；
PP—聚丙烯；
PET—聚对苯二甲酸乙酯；
PDMS—聚二甲硅氧烷；
BPE—支链聚乙烯；
PMMA—聚甲基丙烯酸甲酯；
PVA—聚乙酸乙烯酯；
PST—聚苯乙烯；
PB—聚(顺-1,4-)丁二烯；
PMP—聚(4-甲基-1-戊烯)；
PIB—聚异丁烯。

较大的烃液体和6个常用有机溶剂的 $P-V-T$ 关系,密度百分相对偏差分别示于表2和表3,两表同时列出了实验数据的温度和压力范围及数据点数。类似于聚合物液体的结果,OCM EOS 计算精度最好,总平均偏差分别为0.062%和0.049%。SHT、SS 和 SHTF 精度稍差,SL 方程精度最差,密度总平均偏差分别为0.354%和0.227%。造成这种结果的原因同前,这里不再重述。

5 结论

本文介绍了目前最广泛使用的3个聚合物液体状态方程和作者开发的3个新的状态方程

的理论基础和假设,并用15个聚合物液体、17个大分子量烃液体和6个常用有机溶剂的广泛温度和压力范围的 $P-V-T$ 数据作了对比计算。结果表明,作者提出的基于开放胞腔概念的 OCM EOS 精度最好,这证明开放胞腔概念更接近液体的真实结构。SS EOS 和 SHT EOS 精度相当,较 OCM EOS 略差,Flory EOS 和 SL EOS 精度较差,主要是该二方程中晶格能采用了同 $1/V$ 成比例的简化形式,不能较好地描述液体的分子间力。同时这也说明 $L-J$ 位能能较真实地反映液体的分子间力,空穴的引入可以改进胞腔理论的计算精度。整个计算结果表明 SHT EOS 计算精度同理论基础和精度均较

表 2 6个方程用于17个大分子烃液体的密度计算偏差比较

烃 ^b	温度 范围 K	压力 范围 MPa	数据 点数	AADρ ^a						数据 源
				SL	Flory	SS	SHT	SHTF	OCM	
n-C ₈	303.15~393.15	0~120	32	0.309	0.187	0.090	0.082	0.093	0.055	26
n-C ₉	303.15~413.15	0~200	54	0.577	0.400	0.148	0.141	0.118	0.112	27
n-C ₁₂	281.35~313.25	0.1~200	21	0.320	0.205	0.060	0.065	0.105	0.041	28
HMDS	298.15~343.15	0.1~500	30	0.080	0.051	0.063	0.034	0.039	0.032	29
n-C ₁₅	310.95~408.15	0.1~207	37	0.372	0.249	0.086	0.084	0.124	0.070	30
n-C ₁₆	298.15~373.15	0.1~400	25	0.578	0.385	0.076	0.089	0.137	0.056	31
n-C ₁₈	333.15~408.15	0.1~207	32	0.352	0.241	0.089	0.084	0.201	0.076	30
OHT	310.95~408.15	0.1~207	41	0.410	0.271	0.085	0.078	0.152	0.063	30
PPH	310.95~408.15	0.1~207	43	0.380	0.237	0.090	0.076	0.159	0.079	30
CCH	310.95~408.15	0.1~207	43	0.368	0.229	0.082	0.084	0.130	0.065	30
CPPH	310.95~408.15	0.1~207	43	0.382	0.248	0.100	0.091	0.141	0.069	30
CCPD	310.95~408.15	0.1~207	43	0.322	0.194	0.103	0.132	0.192	0.092	30
DCCH	310.95~408.15	0.1~207	43	0.354	0.214	0.078	0.077	0.137	0.065	30
PEH	310.95~408.15	0.1~207	43	0.362	0.232	0.058	0.069	0.131	0.048	30
CHEH	310.95~408.15	0.1~207	42	0.381	0.248	0.075	0.077	0.127	0.062	30
NPD	310.95~408.15	0.1~207	21	0.185	0.117	0.029	0.041	0.055	0.028	30
DPD	310.95~408.15	0.1~207	32	0.280	0.178	0.059	0.071	0.099	0.049	30
总平均				0.354	0.229	0.081	0.081	0.126	0.062	

a—— $AAD\rho = \sum |\rho_i^{alc} - \rho_i^{exp}| * 100 / (N * \rho_i^{exp})$

b——n-C₈—正辛烷；
n-C₁₂—正十二烷；
n-C₁₅—正十五烷；
n-C₁₈—正十八烷；
PPH—1-苯基-3(2-苯乙基)十一烷；
CPPH—9-(3-环戊丙基)十七烷；
DCCH—1,7-二环戊基-4(3-环戊基丙基)庚烷；
CHEH—9(2-环己基乙基)十七烷；
DPD—1-α-十氢萘十五烷；

n-C₉—正壬烷；
HMDS—六甲基二硅醚；
n-C₁₆—正十六烷；
OHT—9-n-正辛基十七烷；
CCH—1-环己烷基-3(2-环己烷基乙基)十一烷；
CCPD—1-环己烷基-4(3-环戊基丙基)十二烷；
PEH—9(2-苯乙基)十八烷；
NPD—1-α-萘基十五烷。

好的 SS EOS 相当,较 OCM EOS 略差,但该模型较 SS EOS 和 OCM EOS 计算大为简化,易于应用,是一个较好的实用模型。基于 Frekel 热缺陷的 SHTF EOS 精度较 SHT EOS 差,这说明不完全晶体中的Schottky热缺陷更接近液体的结构。

表 3 6个常用有机溶剂的密度计算偏差比较

溶剂	温度 范围 K	压力 范围 MPa	数据 点数	AADρ ^a						数据 源
				SL	Flory	SS	SHT	SHTF	OCM	
四氯化碳	273.15~323.15	0.1~198	25	0.232	0.146	0.039	0.035	0.052	0.035	32
环己烷	313.15~383.15	0.1~214	32	0.242	0.140	0.103	0.060	0.095	0.069	34
苯	280.15~400.15	0.1~50	42	0.166	0.082	0.072	0.115	0.062	0.055	33
甲苯	223.15~298.15	0.1~203	42	0.370	0.195	0.032	0.040	0.089	0.032	32
间二甲苯	293.15~473.15	0.1~40	29	0.200	0.066	0.126	0.117	0.123	0.043	33
邻二甲苯	298.15~423.15	0.1~40	26	0.154	0.087	0.066	0.099	0.064	0.059	33
总平均				0.227	0.119	0.073	0.078	0.081	0.049	

a—— $AAD\rho = \Sigma |\rho^{alc} - \rho^{xp}| * 100 / (N * \rho^{xp})$

符 号 表

- A Helmholtz 自由能
3c 每个分子的外自由度
E₀ 晶格能
k Boltzman 因子
N 分子数
N₀ 空穴数
P 压力
r,s 分子的链段数
T 温度
V 体积
V_f 自由体积
y 被占座席分率
Z 配分函数
希腊字母
β OCM EOS 中的空间结构因子
ρ 密度
σ 配分函数中的同体积有关的因子
上标
calc 计算值
exp 实验值
* 对比参数
~ 对比量

2 Soave G. Chem. Eng. Sci,1972,27:1197
3 Flory P J. J. Am. Chem. Soc,1965,86:1833
4 Sanchez I C, Lacombe R H. J. Phys. Chem,1976,80:2352
5 Simha R, Somcysky T. On the Statistical Thermodynamics of Spherical and Chain molecule Fluids. Macromolecules,1969,2:342~350
6 仲崇立. 聚合物溶液及液体的状态方程研究. 北京化工学院博士论文,1993
7 Zhong Chongli, Wang Wenchuan, Lu Huanzhang. Simplified Hole Theory Equation of State for Polymer Liquids. Fluid Phase Equilibria,1993,86:137~146
8 仲崇立, 汪文川, 卢焕章. 高校化学工程学报, 待发表
9 Zhong Chongli, Wang Wenchuan, Lu Huanzhang. Application of the Simplified Hole Theory Equation of State to Polymer Solutions and Blends. accepted by Fluid Phase Equilibria, 待发表
10 仲崇立, 汪文川, 卢焕章. 化工学报, 待发表
11 仲崇立, 韩方煜. 不完全晶体热缺陷统计理论在液体中的应用. 高校化学工程学报, 待发表
12 Zhong Chongli, Wang Wenchuan, Lu Huanzhang. Open-Cell Model for Liquids, I. Equation of State and Its Application to Chain Molecular Liquids. Macromolecules, 1993 (in press)
13 Reed T M, Gubbins K E. Applied Statistical Mechanics. New York: McGraw-Hill Book Company, 1973
14 Flory P J, Orwoll R A, Vrij A. J. Am. Chem. Soc, 1964, 86:3507
15 Prigogine I. The Molecular Theory of Solutions. New York: North-Holland Amsterdam and Interscience, 1957

(下转第223页)

6 参考文献

1 Peng D Y, Robinson D B. Ind. Eng. Chem. Fundam, 1976, 15:59

Artificial Muscle Polymer

He Xiaoquan

(Department of Engineering Ocean University of Qingdao, Qingdao, Shandong 266003)

Summary Different sorts of artificial muscle polymer (AMP),the molecular structure, the shrink mechanism and the dynamical properties of AMP and natural muscle are discussed.

Key words Functional polymer material,Artificial muscle, Mechanochemical conversion

(上接第214页)

16 唐有祺. 统计力学及其在物理化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1979

17 Eyring H, Marchi R P. J. Chem. Edu, 1963, 40: 562

18 Olabisi O, Simha R. Macromolecules, 1975, 8: 206

19 Zoller P. J. Appl. Poly. Sci, 1979, 23: 1057

20 Beret S, Prausnitz J M. Macromolecules, 1975, 8: 536

21 McKinney J E, Goldstein M. J. Res. Nat. Bur. Stand. A, 1974, 78: 331.

22 Zoller P. J. Appl. Poly. Sci, 1978, 22: 633

23 Quach A, Simha R. J. Appl. Phys, 1971, 42: 4592

24 Barlow J W. Polym. Eng. Sci, 1978, 18: 238

25 Zoller P. J. Appl. Polym. Sci, 1977, 21: 3129

26 Boelhouwer J W M. Physica, 1960, 27: 1021

27 Grindley T, Lind J E. J. Chem. Phys, 1978, 68: 5046

28 Landau R, Wiirflinger A. Ber. Bunsenges. Phys. Chem, 1980, 84: 895

29 Lichtrenthaler R N et al. Macromolecules, 1977, 11: 192

30 Cutler W G et al. J. Chem. Phys, 1958, 29: 727

31 Dymond J H, Young K J. J. Chem. Thermody, 1979, 11: 887

32 Mopsik F I. J. Chem. Phys, 1969, 50: 2559

33 Vargaftik N B. Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases. Hemisphere Publishing Corporation, 1975

34 Jonas J et al, J. Phys. Chem, 1980, 84: 109

Equations of State for Polymer Liquids

Zhong Chongli, Ye Qingguo

(Research Center for Computer and Chmical Engineering, Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042)

Summary Theoretical basis and assumptions for the three most widely used equations of state for polymer liquids, named Flory, SL and SS EOSs, and the three new equations of state proposed by the author, named SHT, SHTF and OCM EOSs were introduced in this paper. The comparisons were made using the $P - V - T$ experimental data of 15 polymer liquids, 17 large molecular weight hydrocarbons and 6 organic solvehts. The results show that OCM EOS gave the best accuracy, the accuracy became worse in the order of SS, SHT, SHTF, Flory, SL. The conclutions are that, Open - Cell Model is most close to the real structure of liquids, the introduction of holes can improve on the cell model, and that the $L - J$ potential can describe the interactions in liquids satisfactorily.

Key words Equations of state, Polymer liquids, Cell, Lattice - fluid, hole theory