

## Entropic-FV 活度系数模型预测膜的溶胀性能

刘庆林

(厦门大学化学工程系, 福建, 厦门, 361005)

**摘要:** 根据 Vrentas - Duda 自由体积理论, 结合基于 UNIFAC 活度系数模型, 在较宽的浓度范围内预测了聚合物膜在溶液中溶胀行为。用 UNIQUAC 方程计算液相中组分的活度, 考虑了温度对模型方程中二元交互作用参数的影响。对水/乙二醇 (EG)/聚乙烯醇 (PVA) 膜体系, 三个不同温度 60℃、70℃ 和 80℃ 下计算结果和实验数据基本一致。模型方程中自由体积部分影响较大, 考虑聚合物的粘弹性贡献对预测结果有一定改进。

**关键词:** 渗透蒸发; 相平衡热力学; 溶胀行为; 自由体积

**中图分类号:** O 623.611

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-4160(2003)05-597-000

## Prediction of swelling behavior of polymeric membranes in solutions using UNIFAC-related activity coefficient model

LIU Qing-Lin

(Department of Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, 361005, Fujian, China)

**Abstract:** In the frame of phase equilibrium the chemical potential of component in liquid phase equals that in polymer when sorption-desorption equilibrium was reached in the solvent/polymer mixture system. Using a simple activity coefficient model in conjunction with the Vrentas-Duda free volume theory, the swelling behavior of polymeric membrane in small molecular solvents was then predicted for the system of H<sub>2</sub>O/EG/PVA over a wide range of concentrations. The activity of solvents in liquid phase was estimated by modified UNIQUAC model equations with temperature-dependent binary interaction parameters, while that in the polymeric membrane phase was predicted by Entropic-FV activity model equation being involved with free volume contribution which cannot be negligible in polymeric system. The estimations consist with experimental data at three temperatures of 60℃, 70℃ and 80℃. It is found that the Entropic-FV model is a suitable alternative to the Flory-Huggins equation for prediction of the swelling characteristic of polymeric membranes. The estimations were improved by taking elastic effect into consideration. The research can be used for polymeric membrane material selection.

**Key words:** pervaporation, phase equilibrium thermodynamics, swelling behavior, free-volume

Liu QL. Prediction of swelling behavior of polymeric membranes in solutions using UNIFAC-related activity coefficient model. Computers and Applied Chemistry, 2003, 20(5):597-600.

### 1 引言

高分子膜材料在小分子溶液中溶胀行为影响渗透蒸发膜分离等过程。对液体混合物在膜中的吸附/解吸行为的研究, 可以定性预测膜对该混合液体中组分的分离系数, 对改进膜性能及探索膜分离过程机理具有指导意义。膜在单组分液相中溶胀实验研究较多, 而实验研究多元液相混合物在膜中的吸附行为难度较大, 数据可靠性低于单组分吸附, 有关文献报道较少。因此理论预测混合液体在膜中的吸

附行为变得重要。目前关于聚合物溶液体系的热力学模型有很多, 大体可分三类: 其一是以过量吉布斯自由能  $G^E$  表示的热力学模型, 它们主要是以过量吉布斯自由能  $G^E$  作为基础, 计算体系的活度、化学势或其它热力学性质; 其二是以状态方程表示的热力学模型; 最后一类是以状态方程和过量吉布斯自由能  $G^E$  联合的热力学模型, 是最近发展的趋势。理想的热力学模型应具有较少的模型参数、较高的准确度和较宽的适用范围。但模型通常很少能同时满足, 如一些假定可使模型较为简单, 但同时会导致模

收稿日期: 2003-8-11; 修回日期: 2003-08-28

基金资助: 国家自然科学基金资助项目 (50243014); 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目

作者简介: 刘庆林 (1965—), 男, 副教授, 博士, 化工专业。

型适用范围较窄。基于 Flory-Huggins 模型预测组分在膜中活度的模型方程含有可调参数<sup>[1]</sup>,而这些参数需要实验数据关联,不完全属于预测型模型方程。基于自由体积理论结合 UNIQUAC (或 UNIFAC) 模型预测聚合物溶液中小分子活度系数的预测方法研究报道较多<sup>[2-6]</sup>。而这类模型中不含可调参数,可直接用于预测膜在液体混合物中的溶胀特性,其中,Entropic-FV 模型<sup>[6]</sup>形式较为简单。对水/乙二醇/聚乙烯醇膜体系,本文尝试基于 Entropic-FV 活度系数模型预测膜的溶胀行为。

## 2 聚合物膜溶胀平衡的预测

当高分子膜在小分子溶液(组分  $i$  和  $j$ ) 中达到溶胀平衡后,组分  $i, j$  在溶液中的化学位应等于在膜中的化学位,即

$$\mu_i^L = \mu_i^M \quad (1)$$

或

$$x_i^L \gamma_i^L = x_i^M \gamma_i^M \quad (1a)$$

式中  $\gamma_i^L$  可用下式求出

$$\ln \gamma_i^L = \ln \gamma_i^{\text{comb}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} \quad (2)$$

对  $\gamma_i^M$  计算,考虑聚合物的自由体积贡献,采用 Entropic-FV 模型方程,

$$\ln \gamma_i^M = \ln \gamma_i^{\text{comb}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} + \ln \gamma_i^{\text{FV}} \quad (3)$$

由于 Entropic-FV 模型方程计算组分的活度通常偏低,本文在此基础上加上聚合物的粘弹性对组分活度的贡献<sup>[7]</sup>

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i^M &= \ln \gamma_i^{\text{comb}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} + \ln \gamma_i^{\text{FV}} + \ln \gamma_i^{\text{el}} \\ &= \ln \gamma_i^{\text{comb-FV}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} + \ln \gamma_i^{\text{el}} \end{aligned} \quad (3a)$$

其中,

$$\ln \gamma_i^{\text{entro-FV}} = \ln \left( \frac{\phi_i^{\text{FV}}}{x_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i^{\text{FV}}}{x_i} \quad (4)$$

$\phi_i^{\text{FV}}$  和  $x_i$  分别为组分  $i$  自由体积分数和摩尔分数,前者由下式求取

$$\phi_i^{\text{FV}} = \frac{x_i(v_i - v_{w_i})}{\sum x_j(v_j - v_{w_j})} \quad (5)$$

$v_i$  为组分  $i$  的摩尔体积,  $v_{w_i}$  为组分  $i$  范得华体积,可由下式计算<sup>[8,9]</sup>。

$$v_{w_i} = 1.448 \times 15.17 \sum v_k^i R_k \quad (6)$$

聚合物粘弹性对组分活度的贡献可用下式表示<sup>[7]</sup>

$$\ln \gamma_i^{\text{el}} = \left( \frac{\rho_a M_i}{\rho_i M_c} \right) \phi_M^{1/3} \quad (7)$$

$\rho_i$  为小分子密度,  $\rho_a$  为聚合物膜的密度,  $M_i$  为小分子分子量,  $M_c$  为高分子晶格间链段分子量。Entropic-

FV 模型中的剩余部分可表达为<sup>[10,11]</sup>

$$\ln \gamma_i^{\text{res}} = \sum_k v_k^i [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i] \quad (8)$$

其中,

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \tau_{mk} \right) - \sum_m \left( \frac{\theta_m \tau_{km}}{\sum_j \theta_j \tau_{jm}} \right) \right] \quad (9)$$

此处,  $m$  和  $j$  是溶液中基团数目。基团  $m$  的面积分率  $\theta_m$  由下式表示

$$\theta_m = Q_m X_m / \sum_k Q_k X_k \quad (10)$$

式中,  $X_m$  是溶液中基团  $m$  的摩尔分率,由下式求出

$$X_m = \left( \sum_j v_j^m W_j / M_j \right) / \left( \sum_j W_j / M_j \sum_n v_n^j \right) \quad (11)$$

## 3 计算结果和讨论

用水/乙二醇/PVA 膜体系验证模型方程。水和乙二醇的摩尔体积,计算  $\ln \gamma_i^{\text{res}}$  所用的交互作用参数和  $\gamma_i^{\text{comb}}$  所用的体积和面积参数取自物性数据<sup>[12]</sup>。PVA 的摩尔体积由 Tait 方程<sup>[13]</sup>计算。

$$V(p, t) = V(o, t) \{ 1 - 0.0894 \ln [ 1 + p/b(t) ] \} \quad (12)$$

其中,  $V(0, t) = 0.71 + 1.3 \times 10^{-3} t - 8.14 \times 10^{-6} t^2 + 2.17 \times 10^{-8} t^3$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $b(t) = 5742 - 4.538t - 4.31 \times 10^{-2} t^2$  (MPa)<sup>[14]</sup>。PVA 平均聚合度为 1750, 聚合物膜的密度为  $\rho_a = 1.2925 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 晶格间链段分子量为  $M_c = 220 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>[11]</sup>。对  $\text{H}_2\text{O}$ , EG 和 PVA 分子基团进行划分,见表 1。

表 1 基团的划分及体积和表面积参数

Table 1 Segments and segment area and volume of group  $J$ <sup>[8]</sup>

Molecular	Name	Main No	Sec No	$v_j^{(i)}$	$R_j$	$Q_j$
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	7	16 (1)	1	0.7567	0.892
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	$\text{CH}_2$	1	2 (2)	2	0.6744	0.540
	OH	5	14 (3)	2	0.530	0.584
PVA	$\text{CH}_2$	1	2 (2)	n	0.6744	0.540
	$\text{CH}_2\text{O}$	13	25 (4)	n	0.9183	0.780

用改进的 UNIQUAC 方程计算液相中组分的活度,考虑了温度对模型方程中二元交互作用参数的影响,交互作用参数和温度的关系可用下式  $\ln a_{ij} = A_{ij} + B_{ij}/T + C_{ij} \ln T + D_{ij} T$  (K) 表示,适应温度范围从 303.55 至 469.85 K。其中所需参数  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$ ,  $C_{ij}$  和

$D_{ij}$  的数值如表 2 所示。

表 2 计算 UNIQUAC 方程的二元交互作用参数所需的常数  
(Aspen Plus Ver: 10.1-0)

Table 2 Parameters needed to obtain the temperature-dependent binary interaction parameters used in UNIQUAC model

COMP I: H <sub>2</sub> O,		COMP J: EG	
$A_{ij}$	-0.601800	$A_{ji}$	0.6018
$B_{ij}$	120.779	$B_{ji}$	-18.6714
$C_{ij}$	0.00	$C_{ji}$	0.00
$D_{ij}$	0.00	$D_{ji}$	0.00

分别用 Entropic-FV 模型方程和本文中的模型方程对 PVA 膜在 H<sub>2</sub>O/EG 混合液中的溶胀行为进行了模拟计算,在其他条件相同时,前者计算的渗透组分在溶胀膜中的质量分数大于后者,而后者模拟结果更接近实验值。在 60℃、70℃ 和 80℃ 3 个温度下,分别用式(3)和式(3a)计算了聚合物膜溶胀平衡时膜相中 H<sub>2</sub>O 和 EG 的质量分数标绘在图 1-图 3,实验结果<sup>[1]</sup>也一并示出。3 个图有共同之处,计算结果在接近纯组分浓度区域与实验值偏差较小,而在中间浓度区域偏差较大。可能是因为在中间浓度区域体系中组分具有强烈的氢键作用,其对组分活度贡献不可忽略。而接近纯组分浓度区域,不同小分子之间的氢键作用较弱。本文未考虑 UNIFAC 二元交互作用参数随温度的变化,而直接采用现有的基团交互作用参数可能也会导致计算偏差。

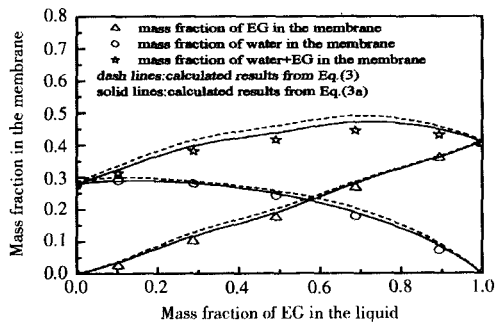


图 1 60℃下溶胀平衡时组分在膜中的质量分数

Fig. 1 Mass fraction of H<sub>2</sub>O and EG in the PVA membrane Calculated results vs experimental data at 60℃

#### 4 结论

用改进的 UNIQUAC 方程模拟液相中组分的活度,Entropic-FV 模型计算溶胀膜相的组分活度可以估算高分子膜的溶胀行为。模型方程可用来预测高分子膜材料对待分离物系中各组分优先吸附性能,

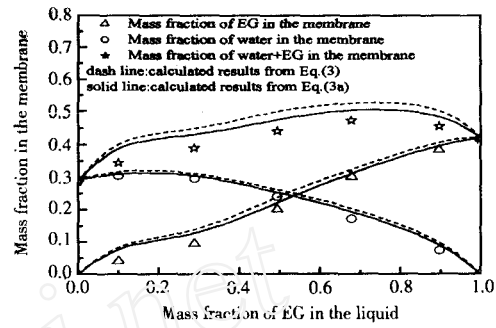


图 2 70℃下溶胀平衡时组分在膜中的质量分数

Fig. 2 Mass fraction of H<sub>2</sub>O and EG in the PVA membrane Calculated results vs. experimental data at 70℃

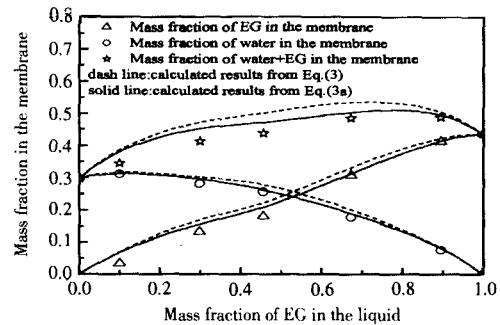


图 3 80℃下溶胀平衡时组分在膜中的质量分数

Fig. 3 Mass fraction of H<sub>2</sub>O and EG in the PVA membrane Calculated results vs experimental data at 80℃

以指导膜材料的开发和选择。对 H<sub>2</sub>O/EG/PVA 膜体系,3 个温度下小分子溶剂在溶胀 PVA 膜中的质量分数理论计算值与实验值基本接近。考虑分子间的氢键作用对组分活度影响,对 H<sub>2</sub>O/EG/PVA 膜等特定体系,若有相平衡实验数据可利用关联求出基团间二元交互作用参数,计算结果可望有进一步改进。

#### 符号说明

- $M_i$  组分  $i$  分子量 ( $g \cdot mol^{-1}$ )
- $n$  混合物中基团总数
- $P$  系统压力 (MPa)
- $Q_k$  式(9)中基团  $k$  的面积参数
- $R$  通用气体常数
- $T$  系统温度 (K)
- $w_i$  组分  $i$  质量分数
- $x_i$  组分  $i$  摩尔分数
- 希腊字母
- $\phi_i^{FV}$  组分  $i$  自由体积分数
- $\gamma_i$  组分  $i$  活度系数
- $\mu^i$  溶剂的化学位 ( $J \cdot mol^{-1}$ )
- $\theta_j$  基团  $j$  面积分数,由式(10)求出
- $\nu_k^i$  组分  $i$  中基团  $k$  的数目
- $\tau_{ij}$  UNIFAC 二元交互作用参数
- $\Gamma_k$  混合物浓度下的基团  $k$  的活度系数,式(9)给出
- $\Gamma_k^i$  混合物浓度下纯组分  $i$  中基团  $k$  的活度系数,式(9)

## References

- 1 Chen Fengrong and Chen Hongfang. Pervaporation separation of ethylene glycol-water mixtures using crosslinked PVA-PES composite membranes. Part II. The swelling equilibrium model of the dense active layer in ethylene glycol/water mixtures. *J Membr Sci*, 1996, 118:169 - 176.
- 2 Oh JS and Bae YC. Liquid-liquid equilibria for binary polymer solutions from modified double-lattice model. *Polymer*, 1998, 39(5): 1149 - 1154.
- 3 Chang BH and Bae YC. Molecular thermodynamics approach for binary polymer solutions on the non-random mixing effect. *Polymer*, 1997, 38(19):4819 - 4823.
- 4 Chang BH, Ryu KO and Bae YC. Chain length dependence of liquid-liquid equilibria of binary polymer solutions. *Polymr*, 1998, 39(8/9):1735 - 1739.
- 5 Jonquieres A, Perrin L, Arnold S and Lochon P. Comparison of UNIQUAC with related models for modeling vapor sorption in polar materials. *J Membr Sci*, 1998, 150:125 - 141.
- 6 Bogdanic G and Vidal J. A segmental interaction model for liquid-liquid equilibrium calculation for polymer solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 2000, 173:241 - 252.
- 7 Castro EF, Gonzo EE and Gottifredi JC. The analysis of sorption data of organic vapors in polymeric membranes through novel theories. *J Membr Sci*, 1996, 113:57 - 64.
- 8 Bogdanic G and Fredenslund A. Revision of the group-contribution flory equation of state for phase equilibria calculations in mixtures with polymers (1) Prediction of vapor-liquid equilibria for polymer solutions. *Ind Eng Chem Res*, 1994, 33:1331 - 1340.
- 9 Andersen JH, Rasmussen P and Fredenslund A. Phase equilibria of polymer solutions by group contribution (1) Vapor-liquid equilibria. *Ind Eng Chem Res*, 1987, 26:1382 - 1390.
- 10 Jonquieres A, Perrin L, Arnold S, Clement R and Lochon P. From binary to ternary systems; general behaviour and modelling of membrane sorption in purely organic systems strongly deviating from ideality by UNIQUAC and related models. *J Membr Sci*, 2000, 174:255 - 275.
- 11 Pappa GD, Voutsas EC and Tassios DP. Prediction of activity coefficient in polymer and copolymer solution using simple activity coefficient models. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38:4975 - 4984.
- 12 Poling BE, Prausnitz JM and O'Connell JP. *The Properties of Gases and Liquids*. 5th Ed. New York: McGraw-Hill, 2000.
- 13 Rodgers PA. Pressure-volume-temperature relationships for polymeric liquids; A review of equations of state and their characteristic parameters for 56 polymers. *J of Appl Polym Sci*, 1993, 48:1061 - 1080.
- 14 Li Zhonghui, Ying Xugen and Liu Guojie. The internal pressure and new solubility parameter of polymeric liquids. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2001, 15:206 - 212.

## 附中文参考文献

- 14 李忠辉, 英徐根, 刘国杰. 聚合物的内压与新溶解度参数. *高校化学工程学报*, 2001, 15:206 - 212.