

基于格子的链状流体分子热力学模型

辛琴, 许笑春, 黄永民, 彭昌军, 刘洪来*, 胡英

华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 化学系, 上海 200237

* 联系人, E-mail: hliu@ecust.edu.cn

收稿日期: 2008-07-28; 接受日期: 2008-10-05

国家自然科学基金项目(批准号: 20736002, 20776040)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2009CB219902)、教育部长江学者与创新团队发展计划项目(编号: IRT0721)和高等学校学科创新引智计划项目(编号: B08021)资助

摘要 格子模型是高分子溶液理论最常采用的流体模型, 在此基础上建立的分子热力学模型在流体混合物的热力学性质、相平衡行为的计算等方面有广泛的应用. 最近, 我们对基于格子的混合亥氏函数模型重新进行了审视, 采用统计力学理论推导与计算机模拟相结合的现代分子热力学研究方法建立了新的分子热力学模型, 可以反映高分子链枝化、配位数、链刚性、共聚物链组成、氢键、压力等的影响, 对小分子系统和高分子溶液的热力学性质和相平衡关系的计算不仅与 Monte Carlo 模拟结果吻合, 比现有其他理论预测效果更好, 对高分子溶液、离子液体混合物等实际系统的相平衡计算也取得令人满意的结果, 显示出模型优越的工程应用价值. 本文对上述工作进行了系统总结.

关键词

分子热力学模型
链状流体
格子模型
相平衡
计算机模拟

1 引言

经过半个多世纪的发展, 基于格子模型的溶液理论在计算高分子系统的热力学性质和相平衡关系方面已经取得了巨大的成功, 在涂料、墨水、凝胶、高分子材料等各个领域有着广泛的应用. 所谓格子模型, 是假设高分子溶液由格子堆积而成, 格子的邻座数为 z (对于最简单的立方格子, $z = 6$), 高分子由 r 个链节组成, 高分子链节与溶剂分子大小相同, 每个格子可以被高分子的一个链节或一个溶剂分子占据, 只有处于相邻格子上的高分子链节或溶剂分子间才有相互作用能 $-\varepsilon$. 当系统中不存在空的格子时, 称为密堆积格子, 为不可压缩液体, 在此基础上建立的模型不能反映压力变化对系统热力学性质和相行为的影响. 如果假设系统中存在一定数量未被溶剂分子或高分子链节占据的空穴, 且空穴的数量随系统压

力而变化, 则称为格子流体, 为可压缩流体, 在此基础上可以建立描述流体 pVT 关系的状态方程, 从而反映压力对系统行为的影响. Flory^[1]和Huggins^[2]于 1942 年分别独立建立的密堆积格子理论(也称为 Flory-Huggins 格子理论, FHT), 虽然只能做到定性而非定量地描述高分子溶液的热力学性质和相行为, 但它仍然为高分子溶液理论的发展奠定了理论框架. 例如在此基础上发展起来的局部组成型过量函数模型, 像 Wilson 模型^[3]和 NRTL 模型^[4]等都是化工分离过程研究中应用十分广泛的模型. 为克服 FHT 中平均场近似的缺陷, 之后发展起来的 Guggenheim^[5]似晶格理论很好的考虑了链节间的连接性. 严琪良^[6]的计算机模拟结果表明, Guggenheim 的混合熵是迄今为止最好的格子流体无热混合熵的表达式, 很多格子模型中都保留了这一表达式, 如著名的 UNIQUAC

局部组成型活度系数模型^[7]和在此基础上发展起来的UNIFAC基团贡献模型^[8]等, 也包括下面介绍的本组的工作。

20 世纪 70 年代后期开始, Freed及其同事^[9]对格子系统的统计力学理论进行了深入研究, 提出的格子集团理论(Lattice Cluster Theory, 简称LCT)是格子模型上又一个里程碑式的进展。该理论在格子模型上构造了一个巨配分函数, 并采用类似于Mayer处理非理想流体的方法, 对巨配分函数按配位数的倒数 z^{-1} 和对比交换能 ϵ/kT 作两重展开, 得到了多项式形式的格子模型的严格解。但由此得到的高分子溶液的混合亥氏函数的表达式特别复杂, 实际使用的式子往往是它的截断式, 即使仅仅取级数的前两次项, 得到的公式也长达数个页面, 使理论在工程上的应用受到极大限制。尽管模型形式复杂, 但LCT理论还是被进一步用于描述单体尺寸、结构、排列次序、链柔性和链刚性等对聚合物相分离的影响^[10-18]。

为使LCT更适合于工程应用, 本课题组在LCT基础上进行简化, 采用高分子溶液的计算机模拟数据确定简化模型中经验的普适性常数, 构建了修正的Freed理论, 即Revised Freed模型(RFT)^[19,20]。该模型不仅形式简单, 而且对短链高分子溶液^[21]和三元均聚高分子溶液的液液平衡^[22,23]的计算效果并不比截断后的LCT差。通过引入一个与链组成相关的有效交换能参数 ϵ^{eff} 将该模型推广至无规共聚物溶液, 可以描述无规共聚物组成对液液平衡的影响^[24,25]。Bae等^[26-28]利用RFT的一个变异版本描述对称(即各组分链长接近)的高分子共混物, 其中的参数也都是采用计算机模拟关联得到的。此外, Lambert等^[29]、赵德禄等^[30]在FHT基础上结合计算机模拟发展了聚合物溶液的热力学模型。

然而, 通过计算机模拟数据检验发现^[24,31-33], 现有理论并不完全令人满意, 或是理论基础不够严密、或是引入了不合理的近似或假设, 或是因为公式过于复杂而得不到有效应用, 特别是对二元高分子溶液临界组成和多元高分子溶液相行为的预测尚有比较大的误差, 也不能很好地描述配位数和链刚性等分子特性对高分子溶液相行为的影响。针对上述问题, 最近我们对基于格子的混合亥氏函数模型重新

进行了审视, 采用统计力学理论推导与计算机模拟相结合的现代分子热力学研究方法^[34]建立了新的模型, 取得令人满意的结果。本文就本课题组近年来关于构建多元Ising格子、密堆积格子高分子溶液以及格子流体模型等三方面的研究工作做一总结。

2 多元 Ising 格子的混合亥氏函数模型

当系统中所有组分的链长均为 1 时, 称为Ising格子系统。由于统计力学至今只能解决最简单的一维和二维Ising格子的推导, 对于三维Ising格子, 除了无穷级数展开的方式, 要得到精确的亥氏函数或其他热力学性质的解析表达式至今仍然是一个没有解决的问题, 因此必需寻求一条不同于传统统计力学的途径。在统计力学理论推导的基础上引入计算机模拟似乎是一个有效的方法, Carnahan-Starling硬球流体状态方程的建立就是一个最好的例子^[35]。在格子模型上构造分子热力学模型, 通常的做法是先分别计算混合熵 $\Delta_{\text{mix}}S$ 和混合热力学能 $\Delta_{\text{mix}}U$, 然后由下述热力学关系计算混合亥氏函数 $\Delta_{\text{mix}}A$

$$\Delta_{\text{mix}}A = \Delta_{\text{mix}}U - T\Delta_{\text{mix}}S, \quad (1)$$

这样构造模型隐含了一个假设, 混合熵仅仅来源于不同分子的排列组合, 分子间的相互作用对其没有影响。但根据 Gibbs-Helmholtz 方程 $(\partial(A/T)/(1/T))_T=U$ 可知, $\Delta_{\text{mix}}S$ 和 $\Delta_{\text{mix}}U$ 之间并不是完全独立的。实际上, 不同分子间相互作用的差异必然导致非随机混合, 从而引起混合熵的变化。我们正是基于这样的认识为出发点构造多元 Ising 格子和高分子系统的分子热力学模型的。

2.1 多元 Ising 格子的混合亥氏函数

假设 Ising 格子系统中有 K 个组分, 每个组分的分子数为 $N_i (i = 1, \dots, K)$, 每个分子占据 Ising 格子上 的一个格点。在格子模型中, 只有紧邻的格位间才有相互作用, 因此只要统计混合前后相邻分子对的数目即可计算系统的混合热力学能。设混合后系统中 i 分子与 j 分子的相邻分子对数为 $N_{ij}=N_{ji}$, 则

$$2N_{ii} + \sum_{j \neq i}^K N_{ij} = zN_i, \quad i = 1, \dots, K, \quad (2)$$

系统的混合热力学能可由下式计算:

$$\Delta_{\text{mix}}U = (1/4) \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K N_{ij} \epsilon_{ij}, \quad (3)$$

式中 $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ii} + \epsilon_{jj} - 2\epsilon_{ij}$ 为 i 分子与 j 分子的交换能. 在理想的随机混合时, 相邻分子对的数目可以由 $2N_{ii}/N_{ij} = x_i/x_j$, 结合式(2)计算, 这就是 Williams-Bragg 随机近似理论(RMA). 由于分子间相互作用的差异, 实际上混合物并非理想的随机混合, 我们可以通过引入非随机因子 $\Gamma_{ij}(i, j=1, \dots, K)$ 来度量混合的非随机性, 即

$$\frac{2N_{ii}}{N_{ij}} = \Gamma_{ij} \frac{x_i}{x_j}, \quad (4)$$

Γ_{ij} 是温度及组成的函数. 随着温度的升高, 分子间相互作用的影响减小, 混合将趋于随机, 非随机因子趋于 1, 即 $\lim_{T \rightarrow \infty} \Gamma_{ij} = 1$. 式(4)结合(2), 代入式(3)得

$$\Delta_{\text{mix}} U = \frac{zN}{4} \sum_{i=1}^K \left(\sum_{j=1}^K x_i x_j \epsilon_{ij} \Gamma_{ij}^{-1} / \sum_{j=1}^K x_j \Gamma_{ij}^{-1} \right). \quad (5)$$

可见, 如果能够获得非随机因子随温度和组成的变化关系, 即可得到系统的混合热力学能. 严琪良等^[36]通过计算机分子模拟发现, 二元 Ising 格子系统的非随机因子随组成呈线性变化关系, 并进一步从统计力学推导得到斜率与系统对比温度的定量关系, 得到了二元系的非随机因子表达式. 杨建勇等^[37]进一步通过计算机模拟发现, 在不同温度下, 多元 Ising 格子系统的非随机因子对组成也都呈现出很好的线性关系. 通过对这些数据的分析, 特别是对温度和斜率及截距之间关系的分析, 最后得出一个多元 Ising 格子系统的非随机因子表达式:

$$\Gamma_{ij} = \sum_{k=1}^K x_k \exp \left(\frac{\tilde{\epsilon}_{ij} + \tilde{\epsilon}_{ik} - \tilde{\epsilon}_{jk}}{2} \right), \quad (6)$$

其中, $\tilde{\epsilon}_{ij} = \epsilon_{ij} / kT$. 代入式(5)并进一步通过 Gibbs-Helmholtz 方程积分即可得到多元 Ising 格子的混合亥氏函数:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta_{\text{mix}} A}{N_p kT} = & \sum_{i=1}^K x_i \ln x_i + \frac{z}{4} \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K x_i x_j \tilde{\epsilon}_{ij} \\ & - \frac{z}{16} \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K x_i x_j \tilde{\epsilon}_{ij}^2 + \frac{z}{8} \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K \sum_{k=1}^K x_i x_j x_k \tilde{\epsilon}_{ij} \tilde{\epsilon}_{ik} \\ & - \frac{cz}{16} \left(\sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K x_i x_j \tilde{\epsilon}_{ij} \right)^2, \end{aligned} \quad (7)$$

由于 $\Delta_{\text{mix}} U$ 表达式比较复杂, 在获得上式的积分过程

中已经作了级数展开, 其中 $c=1.1$ 是根据二元 Ising 格子系统的临界温度得到的. 上式中的第一项是无热系统的混合熵, 其余各项是格子间相互作用引起的剩余贡献.

式(7)对 $1/T$ 求导可得到混合热力学能表达式. 对各组分的分子数求导可得到相应组分的化学势, 进而可以进行相平衡计算. 其他热力学性质可以进一步由热力学关系推导得到.

2.2 与 MC 模拟结果的比较

MC 模拟结果, 作为一种精确的机器实验数据, 已经成为检验理论模型可靠性的重要手段. 杨建勇等^[37]用 MC 方法对二元、三元和四元 Ising 格子系统的混合热力学能和液液平衡进行了模拟, 并与上述模型预测结果进行了系统比较, 发现本模型对混合热力学能的预测结果与模拟吻合得非常好. 对两元和三元 Ising 系统液液平衡的预测结果表明^[37], Williams-Bragg 的 RMA 过高估计了分相区; 虽然 Freed 理论相比较 RMA 已经有了很大的改进, 但仍然存在着一一定的偏差, 特别是在临界点附近; 而本模型可以很好的再现模拟结果, 其预测结果几乎和计算机模拟数据完全吻合.

2.3 对实际系统的应用

Ising 格子模型是一个理想化的模型, 它要求不同分子的体积大小完全相等, 只有处于相邻格子上的分子才存在 van der Waals 相互作用, 格子的邻座数为 6 (简单立方格子). 实际分子并不这么简单, 例如不同分子的大小不可能完全相等, 一般液体的邻座数大多在 8~12 之间, 分子之间也不仅仅只有 van der Waals 相互作用, 特别是对于液液分相的系统, 分子间常常存在氢键等定向作用. 尽管如此, 基于 Ising 格子的分子热力学模型对于由摩尔体积相近的组分组成的系统仍是适用的, 例如对 298.15 K 的糠醛-2,2,4-三甲基戊烷-苯, 298.15 K 的庚烷-甲基吡咯烷酮-苯和 307.65 K 的苯胺-己烷-甲基环戊烷的 3 个三元混合物液液平衡的计算表明^[37], 尽管不可避免地存在分子体积不同造成的影响, 模型仍然可以通过调节组分间的交换能来很好地关联液液共存曲线.

对于分子间氢键等定向作用的影响, 胡英等提

出了一个双重格子模型^[19,20,38]。如图 1 所示, 格子混合物中实际存在两种*i-j*分子对, 一种是形成了定向相互作用的分子对(图中以粗线条相连), 其定向作用能为 $-\delta\epsilon_{ij}$ 。另一种是不存在定向作用的分子对(图中以虚线相连)。我们可以将具有定向作用的分子对看成是一种虚拟的组分, 没有定向作用的分子对是另一种虚拟的组分, 它们在一个虚拟的Ising格子空间上混合, 其混合亥氏函数为 $\Delta_{\text{sec},ij}A/N_{ij}kT$ 。按照双重格子模型, *i-j*分子对的有效作用能应为 $-\epsilon_{ij}+\Delta_{\text{sec},ij}A/N_{ij}kT$, 只要将有效作用能取代Ising格子模型中的van der Waals作用能 $-\epsilon_{ij}$ 即可将式(7)应用于具有定向作用的系统。由于我们并不清楚各种定向作用能的具体数值, 实际计算时双重格子模型的作用相当于为有效作用能引入一个随温度变化的关系, 式(7)中的交换能则由下式取代^[38]:

$$\tilde{\epsilon}_{ij} = \epsilon_{ij} / kT = [\epsilon_{(1)ij} + \delta\epsilon_{(2)ij} / kT + \delta\epsilon_{(3)ij} / (kT)^2] / kT, \quad (8)$$

式中 $\epsilon_{(1)ij}$ 、 $\delta\epsilon_{(2)ij}$ 和 $\delta\epsilon_{(3)ij}$ 可以由二元系的液液平衡数据关联得到。

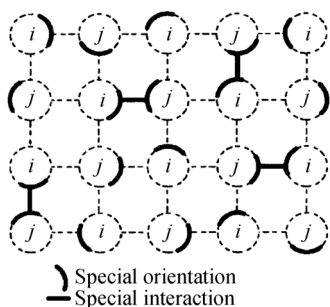


图 1 *i* 分子和 *j* 分子定向作用的双重格子模型示意图

由于 Ising 格子模型过于理想化, 其用于实际流体混合物相平衡计算的实用价值并不大, 它的价值主要体现在为进一步构建链状分子系统特别是高分子系统的分子热力学模型提供了一个很好的基础。

3 高分子系统的混合亥氏函数模型

高分子的摩尔质量可以从 $10^3 \sim 10^7$ 或更高, 相对于溶剂小分子其显著的特点是它的长链状结构, 使分子具有很大的柔性, 可以几乎是任意地弯曲卷缩, 从而使它比一般分子有更复杂的构型, 在热力学上

的表现主要在于有复杂的混合熵, 这一特点使得从严格的统计力学理论出发建立高分子系统的分子热力学模型面临很大挑战。迄今有成效的高分子系统的分子热力学模型大多建筑在格子模型的基础上, 最重要的部分是如何准确计算无热溶液的混合熵, 然后采用随机混合近似或其他近似方法计算混合热力学能, 最后由式(1)得到混合亥氏函数。例如 Flory-Huggins理论^[1,2]、Guggenheim理论^[5]、Freed理论^[9~18]等。严琪良^[6]曾用计算机模拟结果检验几个常用的格子模型后发现, 对于无热混合熵, Guggenheim理论预测的结果是最好的, 与计算机模拟的结果几乎完全一致。这也表明, 在格子模型的范畴下, 要正确描述高分子系统的热力学行为, 其关键的问题是如何正确地估算高分子链节间的相互作用对混合亥氏函数的贡献。

3.1 高分子系统的混合亥氏函数

根据 Gibbs-Helmholtz 方程, 系统的混合亥氏函数可以由混合热力学能对温度积分得到, 即

$$\Delta_{\text{mix}} A / T = (\Delta_{\text{mix}} A / T)_{1/T \rightarrow 0} + \int_0^{1/T} (\Delta_{\text{mix}} U) d(1/T), \quad (9)$$

$(\Delta_{\text{mix}} A / T)_{1/T \rightarrow 0}$ 是温度无穷大时系统的混合亥氏函数, 此时链节间的相互作用对系统的热力学性质已经没有影响, 所以它就是系统的无热混合熵 $-\Delta_{\text{mix}} S_0$, 按照严琪良等的结论, 它可以由 Guggenheim 模型计算。式(9)右边的第二项即为链节间相互作用对系统混合亥氏函数的剩余贡献, 它包括混合热力学能和由于链节间的相互作用引起的熵效应两部分。因此, 式(9)可表示为:

$$\Delta_{\text{mix}} A = -T \Delta_{\text{mix}} S_0 + \Delta A'. \quad (10)$$

为了计算剩余混合亥氏函数, 我们将链状流体的混合过程设计成 3 个步骤完成(见图 2): 第一步, 不同组分的链状分子在纯物质状态下被解离成单体; 第二步, 不同单体之间互相混合; 第三步, 混合物中的单体重新缔合形成链状分子。则系统的剩余混合亥氏函数为这三个假设过程的亥氏函数的变化之和, 即

$$\Delta A' = \Delta A'_1 + \Delta A'_2 + \Delta A'_3. \quad (11)$$

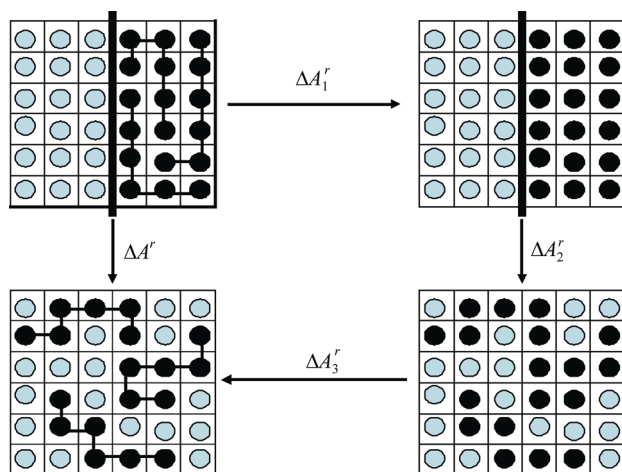


图 2 链状分子系统混合过程示意图

显然, 第二步就是Ising格子的混合过程, ΔA_2^r 即为Ising格子的混合剩余亥氏函数, 可以直接采用前面构建的多元Ising格子的剩余混合亥氏函数, 但其中的摩尔分数需要由相应的体积分数代替; 第一步和第三步分别为化学键的断裂和形成, 其化学键能的变化刚好相互抵消, 但由于化学键的断裂和形成的环境不一样, 引起的熵效应是不一样的. 前者是在纯物质中, 化学键断裂前后的环境没有变化, 所以熵效应等于 0; 后者是在混合物中, 为了形成链状分子, Ising格子混合物的单体首先必须排列成链状分子的位形, 然后形成化学键, 熵效应就是由于Ising格子混合物的单体形成链状分子的位形而产生的. 为了计算这种熵效应, 我们借用了Zhou和Stell提出的自由空间模型中化学缔合的统计力学理论^[39-41]的方法. 按照该理论, 单体缔合形成链状分子对系统亥氏函数的贡献为

$$\Delta A_3^r = -\sum_{i=1}^K kTN_i \ln y_i^{(r)}, \quad (12)$$

$y^{(r)} = g^{(r)} \exp(\epsilon^{(r)}/kT)$ 为 r 阶空穴相关函数, $g^{(r)}$ 为 r 阶径向分布函数. 第一步和第三步的亥氏函数变化总和为

$$\Delta A_1^r + \Delta A_3^r = -\sum_{i=1}^K kTN_i \ln g_i^{(r)}, \quad (13)$$

$g_i^{(r)}$ 是 Ising 格子混合物中某个组分 i 的单体刚好形成链状分子的构形时的 r_i 阶径向分布函数. 由此可见, 解决 r 阶径向分布函数的计算问题是构建链状分子混合亥氏函数模型的关键. 理论上, 我们可以根据统计力学理论从单体间的相互作用出发进行推导,

遗憾的是, 由于数学上的巨大困难迄今仍然无法纯粹运用统计力学推导出严格的 r 阶径向分布函数表达式. 在自由空间模型的构造过程中, 通常采用一定的近似方法进行处理, 比较著名的是Kirkwood的累积近似^[42], 即将 $g_i^{(r)}$ 表示成 (r_i-1) 个 2 阶(即相邻链节间的)径向分布函数 $g_i^{(2)}$ 的累积形式 $g_i^{(r)} = [g_i^{(2)}]^{r_i-1}$. 胡英等^[43]在构造硬球链流体的状态方程时, 根据计算机模拟结果还考虑了间位链节对相关性的影响, 理论上还应该考虑更远距离的链节对相关性的影响, 但这种影响已经很微弱, 可以忽略不计. 我们假设Kirkwood的累积近似方法在格子模型中仍然可以采用, 同时将分子内远程链节对的相关性用 λ_i 个相邻链节对的相关性近似表达, 即

$$\frac{(\Delta A_1^r + \Delta A_3^r)}{N_r kT} = -\sum_{i=1}^K \frac{(r_i-1+\lambda_i)}{r_i} \ln g_i^{(2)}, \quad (14)$$

2 阶径向分布函数可以由非随机因子[式(6), 其中的摩尔分数换成体积分数]计算,

$$g_i^{(2)} = 1 / \sum_{j=1}^K \phi_j \Gamma_{ij}, \quad (15)$$

最后得到完整的多元链状流体的混合亥氏函数模型为

$$\begin{aligned} \frac{\Delta_{\text{mix}} A}{N_r kT} = & \sum_{i=1}^K \frac{\phi_i}{r_i} \ln \phi_i + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^K \phi_i \frac{q_i}{r_i} \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \\ & + \frac{z}{4} \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K \phi_i \phi_j \tilde{\epsilon}_{ij} - \frac{z}{16} \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K \phi_i \phi_j \tilde{\epsilon}_{ij}^2 \\ & + \frac{z}{8} \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K \sum_{k=1}^K \phi_i \phi_j \phi_k \tilde{\epsilon}_{ij} \tilde{\epsilon}_{ik} - \frac{cz}{16} \left(\sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K \phi_i \phi_j \tilde{\epsilon}_{ij} \right)^2 \\ & + \sum_{i=1}^K \frac{r_i-1+\lambda_i}{r_i} \phi_i \ln \left(\sum_{j=1}^K \phi_j \Gamma_{ij}^{-1} \right), \end{aligned} \quad (16)$$

其中 λ_i 是根据链长为 4^[44] 和链长为 200^[45] 的两个二元高分子溶液的临界点模拟数据关联得到的, 即 $\lambda_i = z(r_i-1)(r_i-2)(ar_i+b)/6r_i^2$, 其中 $a = 0.1321$ 和 $b = 0.5918$ ^[46].

3.2 与 MC 模拟结果的比较

式(16)是一个比较通用的多元链状流体的混合亥氏函数模型, 预测的二元高分子溶液的液-液平衡曲线、旋节线和混合热力学能与计算机模拟结果能很好地吻合, 显著优于Flory-Huggins理论, 比Freed理论和修正的Freed理论也有所改进, 特别是对二元液-

液平衡临界温度和临界组成的预测, 明显优于其他理论和模型^[46]. 虽然 λ_i 是根据二元高分子溶液的MC模拟结果拟合得到的, 仍可以扩展至三元以及多元高分子溶液或高分子共混物, 如混合溶剂高分子溶液^[47], 多元链状流体混合物^[48]等. 例如, 对于三元系液-液平衡的计算表明, 新模型对只有一个分相区(type I)、2个分相区(type II)或3个分相区(Type III)的三种类型的三元相图以及三相平衡均能预测, 与MC模拟结果能很好地吻合, 明显优于其他理论模型. 通过修正还可以进一步扩展至描述高分子的枝化度^[49]、格子配位数^[49]、链刚性^[50]等对系统相行为的影响. 大多数情况下, 上述模型都能很好地定量或定性的描述各类因素对高分子系统相平衡的影响, 预测精度有了很大的提高.

该模型还可以应用于共聚高分子系统, 例如随机共聚高分子溶液^[51], 与陈霆等^[24]的MC模拟结果以及其他格子理论, 如FHT和RFT^[25]比较发现, 模型能很好的表达共聚物组成对随机共聚物溶液相平衡的影响.

3.3 对实际系统的应用

模型应用于实际二元高分子系统时, 首先需要确定各组分的链长 r_i 和组分之间的交换能 ϵ_{ij}/k . 通常对于链长较短或者摩尔体积较小的组分, 我们可以将其看作是溶剂, 其链长设为 1, 然后利用实验测得的液-液平衡临界会溶温度和临界组成确定另一个组分的链长和交换能. 对于交换能参数, 必要时可以应用双重格子模型将其表达为温度的函数. 针对不同的系统, 本模型都能给出很好的拟合效果^[46-52]. 对于仅仅具有UCST的系统, 式(8)取第一项或/和第二项即可; 对于具有LCST或环形部分互溶区的系统, 则必须取到第三项. 对于高分子共混物, 不能指定其中的一个组分为溶剂, 可以根据每个组分的van der Waals体积估算其分子链长, 此时模型中唯一的可调参数为交换能. 由二元系关联得到的模型参数可以很好地预测三元混合物的液液共存曲线, 显示出该模型良好的工程实际应用价值.

离子液体(ILS)是有广阔应用前景的一种绿色溶剂, 对其热力学性质和相行为的研究已引起了广泛重视. 由于离子液体的正负离子间存在很强的静电吸引作用, 加上 N、O 和 F 等元素的存在导致系统中

存在大量的氢键, 使ILS的相平衡和热力学性质呈现复杂的变化. 除了传统的NRTL和UNIQUAC等活度系数模型, 以及仍然存在较大偏差的COSMO-RS模型^[53,54]外, 新的理论模型还鲜有报道. 我们尝试使用格子模型来描述ILS的相平衡, 将ILS的正负离子对看成是中性的链状分子, 将本模型应用于这种特殊的系统中, 发现可以很好地描述各种离子溶液的相平衡现象, 包括汽液平衡、液液平衡和无限稀释活度系数等^[47,55].

在式(16)的基础上添加凝胶网络的弹性对系统亥氏函数的贡献后, 模型还可以令人满意地应用于热敏性的凝胶系统溶胀平衡的计算^[56].

4 格子流体模型

要在格子模型上反映系统压力变化对热力学性质和相行为的影响, 描述系统的 pVT 关系, 需要采用格子流体模型.

4.1 格子流体模型

所谓格子流体模型就是部分格位被空穴占据, 空穴的多少可以反映系统的压力变化. 对于由 N_i 个 r_i 节的分子 $i(i=1, \dots, K)$ 组成的高分子系统, 我们设计了两步过程计算系统的混合亥氏函数^[57-59]: 第一步, 由密堆积的纯组分混合形成密堆积的混合物; 第二步, 将这种密堆积混合物处理为一种虚拟的物质“a”, 再与 N_0 个空穴“0”混合, 形成在 T 、 p 下的实际混合物系统.

$$\Delta_{\text{mix}} A = \Delta_{\text{mix}} A_I + \Delta_{\text{mix}} A_{II}, \quad (17)$$

其中第一步的混合亥氏函数 $\Delta_{\text{mix}} A_I$ 可以由式(16)计算. 第二步的混合亥氏函数 $\Delta_{\text{mix}} A_{II}$ 仍可以由式(16), 此时组分 1 为空穴, 组分 2 为虚拟物质“a”, 该虚拟系统的组成则与实际系统的密度有关,

$$\begin{aligned} \frac{\Delta_{\text{mix}} A_{II}}{N_r kT} = & \frac{1}{\tilde{\rho}} \left\{ (1 - \tilde{\rho}) \ln(1 - \tilde{\rho}) + \frac{\tilde{\rho}}{r_a} \ln \tilde{\rho} + \right. \\ & \frac{z}{2} \left[-(1 - \tilde{\rho}) \ln[1 + (q_a - 1)\tilde{\rho}] + \tilde{\rho} \frac{q_a}{r_a} \right. \\ & \left. \left. \ln \frac{q_a}{1 + (q_a - 1)\tilde{\rho}} \right] + \frac{z}{2\tilde{T}} (1 - \tilde{\rho}) \tilde{\rho} - \frac{cz}{4\tilde{T}^2} \right. \\ & \left. \left. (1 - \tilde{\rho})^2 \tilde{\rho}^2 - \frac{r_a - 1 + \lambda_a}{r_a} \tilde{\rho} \ln \left[\frac{1 + (1 - \tilde{\rho})D}{1 + (1 - \tilde{\rho})\tilde{\rho}D} \right] \right] \right\}. \quad (18) \end{aligned}$$

由热力学的基本关系式 $p = -(\partial A / \partial V)_{T,x}$, 可以得到格子流体的状态方程,

$$\begin{aligned} \tilde{p} = & \tilde{T} \left\{ -\ln(1-\tilde{\rho}) + \frac{z}{2} \ln \left[\frac{z}{2} \left(\frac{1}{r_a} - 1 \right) \tilde{\rho} + 1 \right] \right\} \\ & - \frac{z}{2} \tilde{\rho}^2 - \frac{cz}{4\tilde{T}} (3\tilde{\rho}^4 - 4\tilde{\rho}^3 + \tilde{\rho}^2) \\ & + \frac{r_a - 1 + \lambda_a}{r_a} \tilde{T} \tilde{\rho}^2 \frac{[1 + (1-\tilde{\rho})D]^2 - 1}{[1 + (1-\tilde{\rho})D][1 + (1-\tilde{\rho})\tilde{\rho}D]}, \quad (19) \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} D = & \exp(1/\tilde{T}) - 1; \quad r_a^{-1} = \sum_{i=1}^K \phi_i / r_i; \\ \varepsilon_{aa} = & \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K \theta_i \theta_j \varepsilon_{ij}; \quad \varepsilon_{ij} = (1 - \kappa_{ij}) \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}}, \quad (20) \\ \tilde{T} = & kT / \varepsilon_{aa}; \quad \tilde{p} = p v^* / \varepsilon_{aa}; \quad \tilde{\rho} = N_r v^* / V; \\ \lambda_a = & z(r_a - 1)(r_a - 2)(ar_a + b) / 6r_a^2. \quad (21) \end{aligned}$$

4.2 对实际系统的应用

上述格子流体模型可以用于描述小分子溶剂系统、离子液体系统、高分子系统的一系列热力学性质, 如 pVT 性质、汽液平衡等.

对于纯物质, 模型有四个分子参数: 配位数 z , 单个链节的体积 v^* , 链节数 r , 链节间的相互作用能 $-\varepsilon$. 在实际应用时, 我们一般可以设定 z 为 10, v^* 为 $9.75 \text{ cm}^3/\text{mol}$, 能量参数 ε 可以视具体情况表示成与温度有关的函数形式. 这些参数可以通过关联纯物质的饱和蒸气压或/和饱和液体体积数据或 pVT 数据得到. 格子流体模型应用于混合物系统时, 仅有一个二元的参数 κ_{ij} , 用于表示二元能量参数 ε_{ij} 与纯物质能量参数 ε_{ii} 和 ε_{jj} 之间的关系. 对包括烷烃、烯烃、炔烃、环烷烃、环烯烃、芳香烃、卤代烃、酮类、醇类以及少量的无机物等在内的大约 70 余种小分子的汽液平衡数据的关联结果, 都取得了不错的效果. 对大约 40 种小分子混合物的汽液平衡数据的关联, 同样有较好的效果. 具体内容可以见文献[60].

对于高分子或离子液体系统, 纯物质参数可以通过关联它们的 pVT 数据得到, 然后通过调节二元能量参数拟合混合体系的热力学性质. 初步的研究表明, 现在的格子流体模型能够很好的描述小分子与高分子或离子液体混合物的一些热力学性质, 如汽液平衡、气体的溶解度等, 更多的工作还在完善中.

5 结束语

尽管过去半个多世纪对石油化工和高分子系统的分子热力学模型研究已经取得很大进展, 建立能定量描述复杂流体及其混合物的热力学性质和相行为的分子热力学模型, 仍是一个艰巨的任务. 复杂流体的复杂性主要表现在: 首先, 复杂流体往往具有复杂的分子结构, 包括分子的官能团组成及其排列方式、拓扑结构、枝化程度、分子刚性等; 其次, 分子间存在复杂的相互作用, 除了 van der Waals 相互作用, 往往还存在氢键、电子授受、芳香环间的 π - π 叠加等定向弱化学作用、长程静电相互作用以及在溶液中存在的由于溶剂效应引起的亲、疏水相互作用等; 第三, 由于分子结构和相互作用的复杂性导致的混合物中分子聚集态的复杂多样性, 例如氢键作用引起的多聚体、嵌段共聚高分子的微观相结构、表面活性剂在溶液中形成的胶束和囊泡结构、不同相界面的分子组装等, 这种复杂的聚集态结构往往具有多尺度的特性. 如何从复杂的分子结构、分子间相互作用和微观聚集态结构出发, 建立能描述这些复杂流体混合物的热力学性质和相行为的分子热力学模型, 对分子热力学研究本身来说是一个巨大的挑战, 对复杂材料的制备和结构控制则具有重要的实际指导意义.

由于系统的复杂性, 我们必须对实际分子及其相互作用、流体的微观结构做合乎逻辑的模型化, 格子模型是高分子系统最为常用的模型之一. 即使如此, 在简单流体中已经比较成熟的从统计力学出发经过严格的数学推导得到解析模型的方法在分子系统也显得越来越力不从心, 采用统计力学推导、合理的简化假设和计算机模拟相结合的方法发展新的分子热力学模型不失为一种有效的方法, 这里的分子模拟不仅仅用其结果作为模型检验的标准, 而是参与到分子热力学模型建立的过程中[34]. 我们在构建基于格子模型的分子热力学模型时, 充分发挥了这个方法的优势, 例如在建立 Ising 格子的混合亥氏函数模型时, 关键是获得非随机因子随温度和组成的变化关系, 我们通过 MC 模拟发现非随机因子随组成呈线性关系[36,37]. 对于二元 Ising 格子, 我们从统计力学出发导出了其斜率与对比温度的关系[36]; 对

于多元系, 我们则根据二元系的结果和MC模拟的信息, 假设了一个合适的非随机因子模型. 最终得到的Ising格子混合亥氏函数模型不仅形式简单而且对热力学性质和相行为的预测结果与计算机模拟结果吻合得很好, 比其他理论更准确^[37]. 在建立高分子系统的混合亥氏函数模型时, 我们首先用MC模拟证实Guggenheim模型是无热混合熵最好的模型, 其预测结果几乎是完美的; 然后借鉴化学缔合统计力学理论构造链状流体状态方程的方法, 将剩余混合亥氏函数的计算分解成3个步骤, 为了计算由单体缔合形成链状分子所引起的亥氏函数的变化, 采用了Kirkwood的累积近似, 并进一步用液液平衡临界点的MC模拟结果确定了链状分子内长程相关性的贡献^[46]. 由此得到的高分子系统的混合亥氏函数模型不仅形式简单、预测效果好, 而且具有很好的柔性, 可以很容易地拓展到枝链高分子^[49]、共聚高分子^[51]等更复杂的混合物系统, 也能够反映配位数和链刚性的影响^[49].

模型化的流体毕竟是实际流体的一种近似, 以它为基础建立的分子热力学模型即使能与计算机模拟结果完全吻合, 也可能与实际流体有一定的差异. 这种差异可以通过采用合适的实验数据拟合模型参

数的方法在一定程度上予以消除, 也可以进一步引入经验或半经验的方法改进模型, 例如我们通过引入双重格子模型建立交换能随温度的变化关系, 使得模型能够关联高分子溶液的各种复杂的相变行为, 如LCST型、环形以及计时沙漏型等液液平衡相图; 通过考虑凝胶网络的弹性自由的贡献, 模型被扩展至凝胶系统溶胀平衡的计算, 效果令人满意; 通过引入空穴的方法还可以进一步反映压力对高分子系统相平衡的影响.

高分子系统不仅有复杂的相行为, 更由于其丰富多彩的分子结构而产生复杂的相界面结构, 它们对高分子材料的宏观性能有着重要的影响. 如何定性或定量描述高分子在界面区的吸附状态和分子构型是当前高分子凝聚态物理的研究热点之一, 其中密度泛函理论^[61]和自洽场理论^[62]是应用最广也是最有效的两个理论方法, 但它们均需要与准确的非均匀系统的亥氏函数表达式相结合才能进行具体计算. 本文描述的模型虽然是针对均匀系统的相平衡计算而建立起来的, 但以此为基础通过泛函级数展开或权重密度近似, 也可以获得非均匀系统的亥氏函数近似表达式, 从而可以用于研究高分子在界面区的行为^[63].

参考文献

- 1 Flory P J. Thermodynamics of high polymer solutions. *J Chem Phys*, 1942, 10: 51—61 [\[DOI\]](#)
- 2 Huggins M L. Some properties of solutions of long-chain compounds. *J Chem Phys*, 1942, 46: 151—158 [\[DOI\]](#)
- 3 Wilson G M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A new expression for the excess free of mixing. *J Am Chem Soc*, 1964, 86: 127—130 [\[DOI\]](#)
- 4 Renon H, Prausnitz J M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J*, 1968, 14: 135—144 [\[DOI\]](#)
- 5 Guggenheim E A. *Mixtures*. Oxford: Oxford University Press, 1952.
- 6 严琪良. 链状分子流体热力学性质的计算机模拟研究. 博士学位论文. 上海: 华东理工大学, 1997
- 7 Abrams D S, Prausnitz J M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J*, 1974, 21: 116—128 [\[DOI\]](#)
- 8 Fredenslund A, Gmehling J, Rasmus P. *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC, A Group Contribution Method*. Amsterdam: Elsevier Press, 1977
- 9 Freed K F. New lattice model for interacting, avoiding polymers with controlled length distribution. *J Phys A: Math Gen*, 1985, 18: 871—887 [\[DOI\]](#)
- 10 Bawendi M G, Freed K F. A lattice model for self-avoiding polymers with controlled length distributions. II. Corrections to Flory-Huggins mean field. *J Chem Phys*, 1986, 84: 7036—7047 [\[DOI\]](#)
- 11 Bawendi M G, Freed K F. A lattice model for self- and mutually avoiding semiflexible polymer chains. *J Chem Phys*, 1987, 86: 3720—3730 [\[DOI\]](#)
- 12 Bawendi M G, Freed K F, Mohanty U. A lattice field theory for polymer systems with nearest-neighbor interaction energies. *J Chem Phys*, 1987, 87: 5534—5540 [\[DOI\]](#)

- 13 Bawendi M G, Freed K F. Systematic corrections to Flory-Huggins theory: Polymer-solvent-void systems and binary blend-void systems. *J Chem Phys*, 1988, 88: 2741—2756[DOI]
- 14 Dudowicz J, Freed K F, Madden W G. Role of molecular structure on the thermodynamic properties of melts, blends, and concentrated polymer solutions. Comparison of Monte Carlo Simulations with the Cluster Theory for the Lattice Model. *Macromolecules*, 1990, 23: 4803—4819[DOI]
- 15 Dudowicz J, Freed K F. Effect of monomer structure and compressibility on the properties of multicomponent polymer blends and solutions: 1. Lattice cluster theory of compressible systems. *Macromolecules*, 1991, 24: 5076—5095[DOI]
- 16 Dudowicz J, Freed K F. Molecular influences on miscibility patterns in random copolymer/homopolymer binary blends. *Macromolecules*, 1998, 31: 5094—5104[DOI]
- 17 Buta D, Freed K F, Szleifer I. Monte Carlo test of the lattice cluster theory: Thermodynamic properties of binary polymer blends. *J Chem Phys*, 2001, 114: 1424—1434[DOI]
- 18 Dudowicz J, Freed K F, Douglas J F. New patterns of polymer blend miscibility associated with monomer shape and size asymmetry. *J Chem Phys*, 2002, 116: 9983—9996[DOI]
- 19 Hu Y, Lambert S M, Soane D S, Prausnitz J M. Double-Lattice model for binary polymer solutions. *Macromolecules*, 1991, 24: 4356—4363[DOI]
- 20 Hu Y, Liu H L, Soane D S, Prausnitz J M. Binary liquid-liquid equilibria from a double-lattice model. *Fluid Phase Equilibria*, 1991, 67: 65—86[DOI]
- 21 严琪良, 姜建文, 刘洪来, 胡英. 链状分子系统相平衡的 Monte Carlo 模拟. *化工学报*, 1995, 46(5): 517—523
- 22 姜建文, 严琪良, 刘洪来, 胡英. 三元链状分子系统液液平衡的计算机模拟. *化工学报*, 1996, 47(5): 637—641
- 23 杨建勇, 彭昌军, 刘洪来, 胡英. 三元链状分子系统液液平衡的 Monte Carlo 模拟和分子热力学模型. *化工学报*, 2006, 20(5): 673—678
- 24 Chen T, Liu H L, Hu Y. Monte Carlo simulation of phase equilibria for random copolymers. *Macromolecules*, 2000, 33: 1904—1909[DOI]
- 25 Chen T, Peng C J, Liu H L, Hu Y. Molecular thermodynamics model for random copolymer solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 2005, 233: 73—80[DOI]
- 26 Chang B H, Ryu K R, Bae Y C. Chain length dependence of liquid-liquid equilibria of binary polymer solutions. *Polymer*, 1998, 39: 1735—1739[DOI]
- 27 Chang B H, Bae Y C. Molecular thermodynamics approach for liquid-liquid equilibria of the symmetric polymer blend systems. *Chem Eng Sci*, 2003, 58: 2931—2936[DOI]
- 28 Chang B H, Bae Y C. Phase behaviors of symmetric polymer blend systems. *J Polym Sci: Part B*, 2004, 42: 1532—1538[DOI]
- 29 Lambert S M, Soane D S, Prausnitz J M. Liquid-Liquid Equilibria in binary systems: Monte-Carlo simulations for calculating the effect of nonrandom mixing. *Fluid Phase Equilibria*, 1993, 82: 59—68[DOI]
- 30 Qiao B F, Zhao D L. A theory of polymer solutions without the mean-field approximation in Flory-Huggins theory. *J Chem Phys*, 2004, 121: 4968—4973[DOI]
- 31 Houdayer J, Müller M. Phase diagram of random copolymer melts: A computer simulation study. *Macromolecules*, 2004, 37: 4283—4295[DOI]
- 32 Liang H J, He X H, Jiang W, Jiang B Z. Monte Carlo simulation of phase separation of A/B/A-B ternary mixtures. *Macromol Theory Simul*, 1999, 8: 173—178[DOI]
- 33 Jiang J W, Yan Q L, Liu H L, Hu Y. Monte Carlo simulations of liquid-liquid equilibria for ternary chain molecule systems on a lattice. *Macromolecules*, 1997, 30: 8459—8462[DOI]
- 34 Hu Y, Liu H L. Participation of molecular simulation in the development of molecular-thermodynamic models. *Fluid Phase Equilibria*, 2006, 241: 248—256[DOI]
- 35 Carnahan N F, Starling K E. Equation of state for non-attracting rigid spheres. *J Chem Phys*, 1969, 51: 635—636[DOI]
- 36 Yan Q L, Liu H L, Hu Y. Analytical expressions of Helmholtz function of mixing for Ising model. *Fluid Phase Equilibria*, 2004, 218: 157—161[DOI]
- 37 Yang J Y, Xin Q, Sun L, Liu H L, Hu Y, Jiang J W. A new molecular thermodynamic model for multicomponent Ising lattice. *J Chem Phys*, 2006, 125: 164506[DOI]

- 38 Hu Y, Liu H L, Shi Y H. Molecular thermodynamic theory for polymer systems I. A close-packed lattice model, *Fluid Phase Equilibria*, 1996, 117: 100—106[DOI]
- 39 Stell G, Zhou Y Q. Chemical association in simple models of molecular and ionic fluids. *J Chem Phys*, 1989, 91: 3618—3623[DOI]
- 40 Zhou Y Q, Stell G. Chemical association in simple models of molecular and ionic fluids. II. Thermodynamic properties. *J Chem Phys*, 1992, 96: 1504—1506[DOI]
- 41 Zhou Y Q, Stell G. Chemical association in simple models of molecular and ionic fluids. III. The cavity function. *J Chem Phys*, 1992, 96: 1507—1515[DOI]
- 42 Kirkwood J G, Lewinson V A, Alder B J. Radial distribution functions and the equation of state of fluids composed of molecules interacting according to the Lennard-Jones potential. *J Chem Phys*, 1952, 20: 929—938[DOI]
- 43 Hu Y, Liu H L, Prausnitz J M. Equation of state for fluids containing chainlike molecules. *J Chem Phys*, 1996, 104: 396—404[DOI]
- 44 Yan Q L, Liu H L, Hu Y. Simulation of phase equilibria for lattice polymers. *Macromolecules*, 1996, 29: 4066—4071[DOI]
- 45 Panagiotopoulos A Z, Wong V. Phase equilibria of lattice polymers from histogram reweighting Monte-Carlo simulations. *Macromolecules*, 1998, 31: 912—918[DOI]
- 46 Yang J Y, Yan Q L, Liu H L, Hu Y. A molecular thermodynamic model for binary lattice polymer solutions. *Polymer*, 2006, 47: 5187—5195[DOI]
- 47 Liu H L, Yang J Y, Xin Q, Hu Y. Molecular thermodynamics of mixed-solvent polymer solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 2007, 261: 281—285[DOI]
- 48 Xin Q, Peng C J, Liu H L, Hu Y. A molecular thermodynamic model of Multi-component Chain-like fluid mixtures based on lattice model. *Ind Eng Chem Res*, 2008, doi: 10.1021/ie800924r
- 49 Yang J Y, Peng C J, Liu H L, Hu Y. A generic molecular thermodynamic model for linear and branched polymer solutions in a lattice. *Fluid Phase Equilibria*, 2006, 244: 188—192[DOI]
- 50 杨建勇. 基于格子模型的高分子溶液分子热力学. 博士学位论文. 上海: 华东理工大学, 2006
- 51 Xin Q, Peng C J, Liu H L, Hu Y. A molecular thermodynamic model for binary lattice random copolymer solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 2008, 267: 163—171[DOI]
- 52 Yang J Y, Peng C J, Liu H L, Hu Y. Liquid-liquid equilibria of polymer solutions with oriented interactions. *Fluid Phase Equilibria*, 2006, 249: 192—197[DOI]
- 53 Heintz A. Recent developments in thermodynamics and thermophysics of Non-aqueous mixtures containing ionic liquids. A review. *J Chem Thermodyn*, 2005, 37: 525—535[DOI]
- 54 Verevkin S P, Safarov J B, Bich E, Hassel E, Heintz A. Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids vapor pressures and activity coefficients of n-alcohols and benzene in binary mixtures with 1-Methyl-3-butyl-imidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl) imide. *Fluid Phase Equilibria*, 2005, 236: 222—228[DOI]
- 55 Yang J Y, Peng C J, Liu H L, Hu Y. Calculation of vapor-liquid and liquid-liquid phase equilibria for systems containing ionic liquids using a lattice model. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 6811—6817[DOI]
- 56 Huang Y M, Jin X C, Liu H L, Hu Y. A molecular thermodynamic model for the swelling of thermo-sensitive hydrogels. *Fluid Phase Equilibria*, 2008, 263: 96—101[DOI]
- 57 Hu Y, Ying X G, Wu D T, Prausnitz J M. Molecular thermodynamics of polymer solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 1993, 83: 289—300[DOI]
- 58 Hu Y, Ying X G, Wu D T, Prausnitz J M. Liquid-liquid equilibria for solutions of polydisperse polymers. Continuous thermodynamics for the lattice-fluid model. *Fluid Phase Equilibria*, 1994, 98: 113—128[DOI]
- 59 Hu Y, Ying X G, Wu D T, Prausnitz J M. Continuous thermodynamics for polymer solutions II. Lattice-fluid model. *Chinese J Chem Eng*, 1995, 3: 11—22
- 60 Xu X C, Liu H L, Peng C J, Hu Y. A new molecular-thermodynamic model based on lattice fluid theory: Application to pure fluids and their mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 2008, 265: 112—121[DOI]
- 61 Wu J Z. Density functional theory for chemical engineering: from capillarity to soft materials. *AIChE J*, 2006, 52: 1169—1193[DOI]
- 62 Scheutjens J M H M, Fleer G J. Statistical theory of the adsorption of interacting chain molecules. 1. Partition function, segment density distribution, and adsorption isotherms. *J Phys Chem*, 1979, 83: 1619—1635[DOI]
- 63 陈学谦, 孙蕾, 刘洪来. 固液界面高分子吸附的格点密度泛函. *华东理工大学学报*, 2007, 33: 746—749