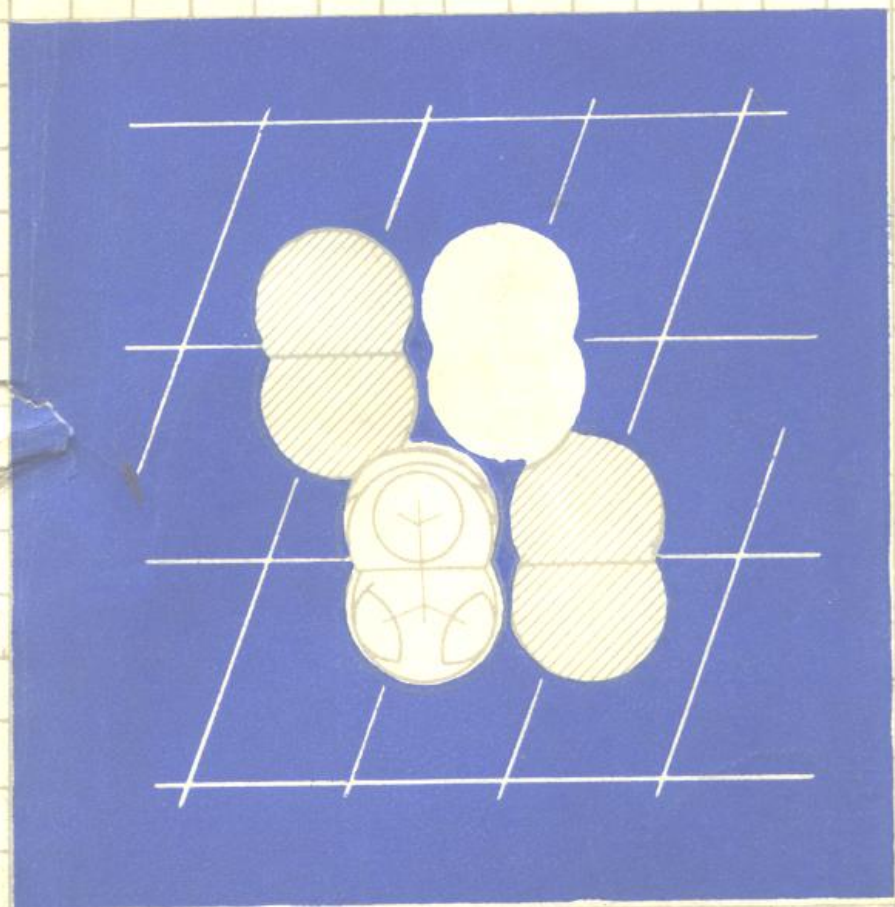


聚合物自由体积

卓启疆



成都科技大学出版社

141.73
345

聚合物自由体积

卓启疆 编著

成都科技大学出版社

内 容 简 介

本书主要介绍自由体积的基本概念、自由体积的各种定义、计算方法和自由体积的半定量或定量关系,以及自由体积在聚合物物理化学中的应用。

目前国内较为详细讨论自由体积的图书尚不多见,该书的内容广泛、收集资料全面,对从事聚合物合成、加工及性能研究的科技人员和有关专业师生有一定的参考价值。

聚合物自由体积

卓启疆 编著

成都科技大学出版社出版

四川省新华书店发行

四川教育学院印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/32 印张: 6.0625

1987年9月第1版 1987年9月第1次印刷

印数: 1-3000 字数: 130千字

ISBN7-5616-0121-2/TQ·11

统一书号: 15475·50

定价: 1.04元

序 言

高分子材料科学的发展在国民经济和现代科学技术中的作用日益显著，几乎涉及了所有部门。材料中自由体积（或称空穴）的存在与材料的扩散性、热膨胀、流体粘度、力学强度等皆有密切联系。在 高 分 子 材 料 方 面，P.J.弗洛利（Flory）于1950年即提出了无定形聚合物的玻璃化转变温度，它相当于一个等自由体积状态的概念。近年来，在一些高分子的专著和教科书中已逐渐出现有关自由体积理论的章节。自由体积理论在 高 分 子 溶 液 和 玻 璃 化 转 变 方 面 的 研 究 十 分 引 入 注 目。但是在聚合物的传热、电性质、界面等方面的研究工作尚不多见。

卓启疆同志编著的《聚合物自由体积》一书，比较详细地介绍了关于自由体积的各种定义，计算方法和自由体积的半定量或定量关系，以及聚合物的某些物理性能。书中对聚合物的状态方程作了典型介绍。这一专著对从事聚合物合成、加工和性能研究的科技人员和有关专业的师生有一定的参考价值。

徐 僖

1986年 5 月22日

40837

前 言

本书介绍了自由体积理论及其在聚合物物理化学中的应用。全书分为四章。第一章为自由体积的基本概念，介绍自由体积的定义和统计力学对自由体积的理论处理。第二章为聚合物的状态方程，介绍了几个比较常见的模型及其对聚合物状态方程的处理。第三章为聚合物溶液，对自由体积在溶液热力学方面的应用作了较为详细的介绍。第四章为聚合物玻璃体，对WLF方程及等自由体积分数概念进行了较详尽的讨论。

本书是在对高分子材料学科的研究生授课讲稿的基础上经修改而成。该课程是为了加深研究生的基础理论和开拓理论知识的需要而开设的。本书涉及内容广泛，参考文献庞杂，本书提出的章节编排和逻辑性是否妥当，尚请读者批评指正。

在编写本书的过程中曾得到很多方面的帮助和支持。首先要感谢我的老师——徐僖教授，他对全书的编排和内容作了宝贵的指导，感谢四川大学孙泽民副教授对书稿提出的修改意见。最后还要感谢我校图书馆提供的文献资料和我校出版社同志们的大力支持。

卓 启 疆

目 录

绪论	(1)
第一章 自由体积的基本概念	
第一节 膨胀自由体积	(3)
1-1 一般物质的 $0K$ 体积计算	(3)
1-2 聚合物占有体积的计算	(11)
第二节 几何学自由体积	(13)
2-1 一般物质的 Van der Waals 体积计算	(13)
2-2 聚合物的 Vander Waals 体积计算	(16)
第三节 涨落自由体积	(16)
3-1 涨落自由体积的概念	(16)
3-2 统计物理的一些基本概念	(19)
3-3 Maxwell-Boltzmann 分布	(23)
3-4 配分函数	(27)
3-5 涨落自由体积的计算	(29)
第二章 聚合物的状态方程	
第一节 Van der Waals 方程	(41)
1-1 Van der Waals 方程	(41)
1-2 对比状态方程	(42)
1-3 热膨胀系数 α 和等温压缩系数 β	(43)
第二节 胞腔模型状态方程	(44)
2-1 Lennard-Jones-Devonshire 胞腔模型	(45)
2-2 谐振子近似方法	(54)
2-3 方阱近似方法	(59)
第三节 晶格模型状态方程	(61)
3-1 单体与聚合物的混合配分函数	(62)
3-2 聚合物液体的配分函数	(67)
3-3 状态方程	(68)
第四节 Flory 格子模型状态方程	(72)

4-1 配分函数	(73)
4-2 状态方程式	(76)
4-3 热膨胀系数和压缩系数	(78)

第三章 聚合物溶液

第一节 聚合物的溶解	(80)
------------	------

1-1 溶解的“相似”原则	(80)
1-2 混合焓	(81)
1-3 混合熵	(88)
1-4 溶解度参数	(92)
1-5 聚合物—溶剂相互作用参数	(96)

第二节 溶液临界温度	(114)
------------	-------

2-1 上临界溶液温度和下临界溶液温度	(114)
2-2 θ 温度	(120)
2-3 结构对临界溶液温度的影响	(121)

第三节 溶液的粘度	(122)
-----------	-------

3-1 局部粘度	(123)
3-2 B^* 值的意义	(128)
3-3 相对粘度	(129)

第四章 聚合物玻璃体

第一节 聚合物玻璃体的热力学概念	(134)
------------------	-------

第二节 聚合物玻璃体的粘度与自由体积	(138)
--------------------	-------

2-1 Doolittle粘度方程	(138)
2-2 Turnbull—Cohen方程	(140)
2-3 WLF 方程	(144)

第三节 自由体积与聚合物的玻璃化过程	(146)
--------------------	-------

3-1 零点体积和自由体积	(147)
3-2 玻璃化转变温度与自由体积	(153)
3-3 等自由体积状态	(162)

第四节 玻璃化转变的松弛作用	(173)
----------------	-------

4-1 压力对松弛时间的影响	(173)
4-2 温度和压力二者对松弛时间的影响	(175)
4-3 稀释剂对松弛时间的影响	(177)

附录	(179)
----	-------

绪 论

近年来，自由体积理论用于阐述高分子物理学方面的一些问题已引起了人们的注意，研究工作也有不少报导。在高分子物理学方面的专著和教科书大多写入自由体积理论的内容。

目前，对于自由体积的定义还没有一致的意见，因此在文献中出现了各种各样的定义。通常可以将自由体积理解为：在某温度 T 时物质的实际体积 V 与该物质分子的占有体积 V_0 之差，即 $V - V_0 = V_f$ 。自由体积的含义是，分子不是完全紧密的堆砌，在分子之间总是有空隙存在，这部分空隙体积即为自由体积。因而自由体积理论也有称为“空穴理论”的。

自由体积理论用于聚合物的玻璃化转变比较为人们所熟知，例如，WLF 方程，这个方程可以解释聚合物的松弛时间问题，其中就包含了一个自由体积分数 $f_g \approx 0.025$ 。在聚合物溶液中的混合热、混合熵、相互作用参数都可以根据自由体积理论进行计算，并可以对聚合物的溶剂以及混合溶剂的选择进行预测。在聚合物的流变学方面，自由体积理论是从另一个角度对熔体粘度、溶液粘度进行计算的，这对流延成型、纺丝、涂层等工艺条件的确定提供一定的理论依据。此外，在聚合反应，聚合物材料的断裂力学方面，已有从自由体积理论来进行研究的文献报导，例如，在研究聚合物断裂力学时，把自由体积与Griffith理论相联系起来。在聚合物的传

输性质方面，如聚合物材料的传热、导电、粘合等都与分子的扩散性有关，显然自由体积理论在扩散性质的研究方面起着极其重要的作用。

由于各研究工作者的基本出发点不同，使自由体积出现多种定义。本书根据 A. Bondi [J. Phys. Chem, 58, 929 (1954)] 的定义把自由体积分为三类：

1. 热膨胀自由体积 热膨胀自由体积（或简称膨胀自由体）定义为无定形物质在任一温度下的体积 V 与该物质在 $0K$ 的体积 V_0 之差，即：

$$V_f = V - V_0$$

2. 几何学自由体积 几何学自由体积定义为物质的粒子之间未被填满的空间，即：

$$V_f = V - V_v$$

式中 V 为该物质的实际测量体积； V_v 为粒子（或分子）的占有体积，亦称为 Van der Waals 体积。

3. 涨落自由体积 由于热涨落（分子重心的晃动）的结果，使物质产生原子尺寸数量级的空穴，这种空穴的总和即为涨落自由体积，

$$V_f = N_A V_0$$

式中 V_0 为分子由于热振动，重心的扫描体积， N_A 为 Avogadro 常数

显然，涨落自由体积是包括在热膨胀自由体积之内的。

第一章 自由体积的基本概念

第一节 热膨胀自由体积

1-1 一般物质的0K体积计算

这里所谓的一般物质是指低分子量的有机化合物。在以下介绍的0K体积计算方法中,有的是经验式,有的是以实测数据为基础的半经验式以及有一定理论依据的计算式,但都应注意其适用条件。

1. Goldhammer方法⁽¹⁾

Goldhammer在1910年提出了一个密度计算的经验式:

$$\rho_L - \rho_V = M\rho_c \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (1-1)$$

式中 ρ_L 、 ρ_V 分别为液相和蒸气相的密度, M 为常数(通常等于3.8), 注脚 c 表示临界条件, 即 ρ_c 为临界密度, T_c 为临界温度。当 $(\rho_L - \rho_V)$ 与 $(1 - T/T_c)^{1/3}$ 成线性关系时, 则容许上式外推至0K时的密度 ρ_0 。某些物质的这种线性关系如图1-1所示。

2. 特征常数加和法

Sugden根据Goldhammer方法对很多有机化合物的0K体积 V_0 值进行了计算, 在分析了 V_0 值与物质的化学结构关系的基础上, 提出用体系加和法来求算 V_0 值。根据Sugden方法的计算结果, 与用Goldhammer方法得到的值相比较, 误差在2%以内, 一些化合物的0K摩尔体积 v_0 值见表1-1。

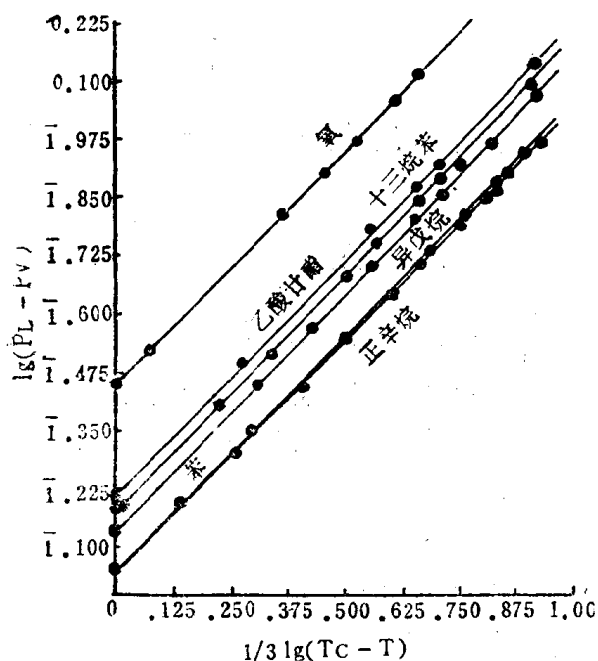
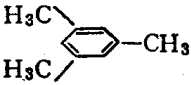


图1-1 ($\rho_L - \rho_v$) 与 $(T_c - T)$ 的对数关系

表1-1 一些化合物的外推 v_o 值与
计算值的比较(cm^3/mol)

化 合 物	结 构 式	Goldhammer法	Sugden 法
		外 推 值	/ 计 算 值
乙 烷	CH_3-CH_3	41.4	42.4
苯		71.2	71.4
三 甲 苯		115.0	114.9
甲 醇	CH_3-OH	32.3	30.9
乙 酸	CH_3-COOH	46.7	45.9
十二 醇	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{OH}$	186.4	190.4
丙 酮	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	56.0	56.5
苯 甲 醇	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	88.3	88.9
乙 醚	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$	77.1	77.3

Sugden提出的原子和键型的特征常数见表1—2。

表1—2 Sugden的原子和键型的特征常数^[2](cm^3/mol)

H=6.7	Br=22.1	三键=15.5
C=1.1	I=28.3	双键=8.0
N=3.6	P=12.7	三元环=4.5
O=5.9	S=14.3	四元环=3.2
F=10.3	O(醇中)=3.0	五元环=1.6
Cl=19.3	N(胺中)=0.9	六元环=0.6

W. Biltz^[1]提出的特征常数加和法的原子和键型特征常数如表1—3所示。

表1—3 Biltz的原子和键型的特征常数(cm^3/mol)

H=6.45	O, O(羧基)=23.3	CO(酮中)=12.1
C(脂肪族)=0.77	Cl=16.3	双键=8.6
C(芳香族)=5.1	Br=19.2	三键=16
O(醇中)=10.5	I=24.5	

现将Sugden和Biltz的特征常数体系加和法对某些化合物的计算结果列于表1—4中进行比较。

表1—4 Sugden和Biltz法的计算值和外推值、测量值的比较(cm^3/mol)

化 合 物	Sugden法		Biltz法	
	外推值 ^a	计算值 ^a	测量值 ^b	计算值 ^a
乙 烷	41.4	42.4	40.0	40.3
苯	71.2	71.4	69.3	69.3
三 甲 苯	115.0	114.9	113.3	110.3
甲 醇	32.3	30.9	30.5	30.6
乙 酸	46.7	45.9	44.7	44.1
十二 醇	186.4	190.4	180.8	181.0
丙 酮	56.0	56.5	55.2	53.1
苯 甲 醇	88.3	88.9	88.1	87.1
乙 醚	77.1	77.3	75.8	78.2

*从Golhammer方法得到；b从晶体密度测得；c从体系的特征常数加和得到。

3. 从分子量与密度的关系计算

Doolittle^[8]提出了外推近似法求算正烷烃在绝对零度时的体积值（以每摩尔或每克计）。从实验得到正烷烃同系物的密度值，再以密度倒数的对数对分子量的倒数作图，则得到一直线束，而每一直线都对应于每一测量温度。该直线束表示为

$$\ln(1/\rho) = a/M + b \quad (1-2)$$

式中 ρ 为密度（g/cm³），M为分子量，a和b仅为温度的函数，即

$$\begin{aligned} \ln a &= c_1 T + c_2 \\ b &= c_3 T c_4 + c_5 \end{aligned} \quad (1-3)$$

式中的c都为常数， $c_1 = 0.00275$ ， $c_2 = 2.303$ ， $c_3 = 0.000182$ ， $c_4 = 1.19$ ， $c_5 = 0$ 。当 $T = 0$ 时， $\ln a = 2.303$ ， $b = 0$ 。

$$\begin{aligned} \text{故} \quad \ln(1/\rho) &= 10/M \\ \text{或} \quad v_0 &= e^{10/M} \end{aligned} \quad (1-4)$$

对于（1-4）式，当正烷烃的分子量很大时，每克物质的体积等于1cm³，显然这是没有意义的。这是因为Doolittle将常数略小于0的 C_5 （ $= -0.005$ ）简化成0的缘故。

根据（1-2）式对正烷烃作图，如图1-2，基本上是一直线关系。Doolittle认为将直线外推至绝对零度，其可靠性是有根据的；因为直线不是某几个分子量的化合物的巧合，而是若干分子量大小不同的化合物都在此直线上（在不同的温度下），故外推是有广泛数据基础的。

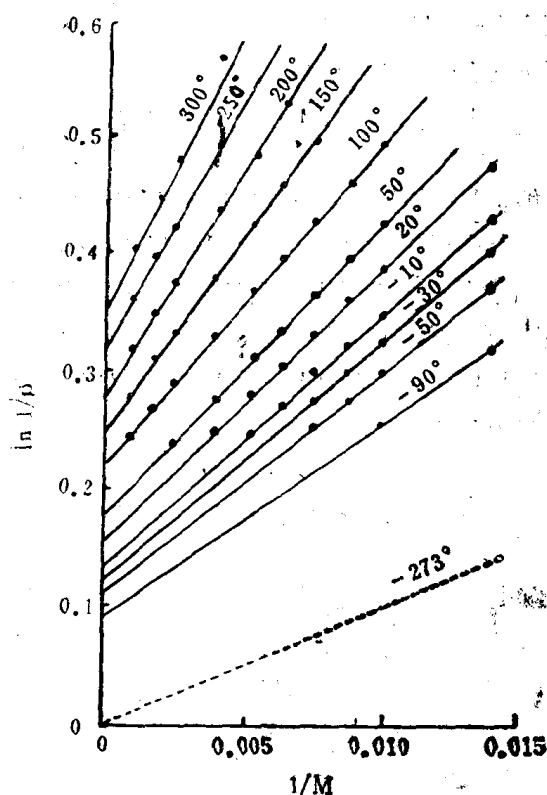


图1-2 正烷烃的体积对数与
分子量倒数的关系

这种外推方法与Goldhammer方法的比较见表1-5。

表1-5 Doolittle 外推法与 Goldhammer
方法得到的 ρ_0 值(g/cm^3)

	戊 烷	庚 烷	辛 烷	壬 烷
烷烃的分子量	72	100	114	128
Goldhammer 方法	0.8751	0.9140	0.9119	0.9250
Doolittle 外推法	0.8706	0.9050	0.9162	0.9250

4. Hildebrand液态内压法

Hildebrand所定义的内压力 P_i 为:

$$P_i = \left(\frac{dU}{dV} \right)_T = T \left(\frac{dP}{dT} \right)_V - P = \frac{T\alpha}{\beta} - P \quad (1-5)$$

式中 U 为内能, P 为外压力, α 为热膨胀系数, β 为等温压缩系数。当 $P = T(dP/dT)_V$ 时, $P_i = (dU/dV)_T = 0$, 则液体的内能处于最小值, 在这个压力下液体分子的占有体积就和在0K时分子的占有体积相等。Cutler〔4〕在研究比较高分子量的烃类压缩性时, 根据Hildebrand条件, 外推至0K时获得了比较满意的结果。

在热力学上,

$$\left(\frac{dU}{dV} \right)_T = T \left(\frac{dP}{dT} \right)_V - P \quad (1-6)$$

在低温下, $T(dP/dT)_V$ 比 P 大, 而 $(dP/dT)_V$ 为正值, 则 $(dU/dV)_T$ 必然为正值。当体积开始减小时(在压力下), 内能减小。若当压力的数值超过 $T(dP/dT)_V$ 时, $(dU/dV)_T$ 就变成负值, 这时内能随体积的减小而增大。

内能随压力变化的情况是:

$$\left(\frac{dU}{dP} \right)_T = -T \left(\frac{dV}{dT} \right)_P - P \left(\frac{dV}{dP} \right)_T \quad (1-7)$$

因 $(dV/dT)_P$ 为正值, $(dV/dP)_T$ 为负值, (1-7)式右端的两项符号正好与(1-6)式相反。在低温下, $T(dV/dT)_P$ 的数值比 $P(dV/dP)_T$ 大, 则 $(dU/dP)_T$ 是负值, 故内能随压力的增大而减小。如果压力增大到已使 $|P(dV/dP)_T| > |T(dV/dT)_P|$ 时, $(dU/dP)_T$ 则变为正值, 这时内能就随压力的增大而增大。

因此, 当压力超过 $T(dP/dT)_V$ 的数值时, $(dU/dP)_T$

和 $(dU/dV)_T$ 二者都要改变符号。从等容线的斜率可以找到临界值 $P = T(dP/dT)_v$, 即 $(dU/dP)_T = (dU/dV)_T = 0$, 这时液体的内能处于最小值。在这个压力下液体的体积就相当于在 0K 的体积。

Cutler 根据 Hildebrand 条件得到的数据是: 9(2-苯乙基)十七烷在 135°C 时的压力为 9100 bars, 9(2-环己基乙基)十七烷在 135°C 时的压力为 7240 bars, 115°C 时为 8270 bars。所得到的占有体积见表 1—6。

表 1—6 Hildebrand 条件 ($P_i = 0$) 得到的 v_0 与外推法的比较

化 合 物	Hildebrand 条件			比容外推值 cm ³ /g
	温 度 C°	压 力 bars	cm ³ /g	
9(2-苯乙基)+十七烷	135	9100	0.99	0.96
9(2-环己基乙基)+十七烷	135	7240	1.04	0.98
	115	8270	1.02	

显然, 由 Hildebrand 条件所得到的 v_0 值略有偏高。

5. Van der Waals 方程

Van der Waals 方程用于液体时, 体系的总能量为^[6],

$$E = \frac{3}{2} NRT - \frac{a}{V}, \quad (1-8)$$

当 $T = 0$ 时,

$$E = -a/V_0 \quad (1-9)$$

而 E_0 与 Van der Waals 方程中的常数 a , b 之间的关系为

$$E_0 = ab/V_0^2, \quad (1-10)$$

式中 E_0 为液体在绝对零度时的蒸发能, V_0 为液体在绝对零

度时的体积。

Miller⁽⁶⁾根据Kirchhoff-Rankine方程可求得 E_0 ，即

$$\ln P = a + \left(\frac{\Delta C_p}{R} \right) \ln T - \frac{E_0}{RT} \quad (1-11)$$

式中 ΔC_p 为定压比热差，用蒸气压随温度而变化的下列方程

$$\log P = a - b \log T - c/T \quad (1-12)$$

式中的 a, b, c 为常数，可以在文献[5]中查到，当蒸气在遵从理想气体定律的范围内，摩尔蒸发热可用Clansius-Clapeyron公式计算：

$$L_T = RT^2 \frac{d \ln P}{dT} = R(2.303c - bT) \quad (1-13)$$

但是根据Kirchhoff定律，

$$L_T = L_s + \int_0^T \Delta C_p dT,$$

式中 L_T 为在某一温度下的蒸发热， L_s 为液体冷却至绝对零度时的蒸发热， ΔC_p 为液体上蒸气的比热差〔即 $C_p(\text{蒸气}) - C_p(\text{凝聚液})$ 〕。将上二式相比较而得到：

$$L_s = 2.303RC \quad \text{cal/mol},$$

$$\text{或} \quad L_s = 2.303RC/M \quad \text{cal/mol}. \quad (1-14)$$

此 L_s 即为 (1-10) 式中的 E_0 。

根据 (1-10) 式对一些有机化合物的计算结果列于表 1—7 中。