

固态高聚物状态方程的研究

孙 振 华

(中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理开放实验室, 长春, 130022)

宋 默*

(中国科学院广州化学研究所, 广州, 510650)

本文从理论上导出了一个新的三参数固态高聚物的状态方程

$$P = \frac{B_0}{4.98} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7.14} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2.16} + \frac{T}{T_0} \right]$$

在不发生转变的温度区域内, 它适用于描述固态高聚物的压强-体积-温度关系。方程形式简单, 物理参数的意义较明确。

关键词: 状态方程, 固态高聚物。

在高聚物状态方程的研究中, 多数理论工作集中在液态体系上^[1-7], 而对固态高聚物的理论工作并不多见。有关固态高聚物的压强(P)-体积(V)-温度(T)的实验数据文献已有报道^[8,9], 但在描述它们之间的关系时, 都采用经验或半经验的状态方程, 其中 Tait 等式应用最广

$$V(P, T) = V(0, T) \left\{ 1 - 0.0894 \ln \left[1 + \frac{P}{B(T)} \right] \right\} \quad (1)$$

$$V(0, T) = A_0 + A_1 T + A_2 T^2 + A_3 T^3 + \dots \quad (2)$$

$$B(T) = B_0 \exp(-B_1 T) \quad (3)$$

Tait 等式能对结晶态和玻璃态高聚物的 P - V - T 关系给出很好的描述, 但它纯属经验方程式, 其中参数的物理意义不明确, 同时, 需要的参数多达 6 个。

近来, Hartmann^[10]对高分子液体提出了一个三参数状态方程

$$\left(\frac{P}{B_0} \right) \left(\frac{V}{V_0} \right)^5 = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} - \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \quad (4)$$

并将该方程直接推广应用于高分子固体^[11], 用它研究了高聚物的玻璃化转变行为, 但该方程对结晶高聚物的适用性不好, 缺乏理论基础。

因此, 在描述固态高聚物 P - V - T 关系时, 需要一个有着一定的理论基础、形式简单的状态方程。本文就是本着此目的, 试图从理论上建立一个新的三参数状态方程。

状 态 方 程

对于一个高分子体系, 总压强(P)等于内压强(P_0)和热压强(P_T)之和^[12]

$$P = P_0 + P_T \quad (5)$$

其中 $P_0 = -(\mathrm{d}U/\mathrm{d}V)_{T=0}$, 取决于绝对零度时, 体系的内能随体积变化的规律, P_T 是由高分子

链热运动所产生的压强。

根据 Barker^[13] 的链束模型, 分子间相互作用势能与分子间距离的关系采用 Mie 势能函数形式, 则在绝对零度时, 体系的内能与体积有如下关系

$$U(V) = -A/V^m + R/V^n \quad (6)$$

其中 n 、 m 为常数, A 、 R 是与分子间势能及分子在空间的排布方式有关, 而与体积无关的常数。且

$$P_0 = -(\mathrm{d}U/\mathrm{d}V)_{T=0} = -\frac{mA}{V_0^{m+1}} + \frac{nR}{V_0^{n+1}} \quad (7)$$

$$B(0, P) = -V(\partial P/\partial V)_{T=0} = -\frac{m(m+1)A}{V_0^{m+1}} + \frac{n(n+1)R}{V_0^{n+1}} \quad (8)$$

其中 $B(0, P)$ 为体系在绝对温度为零度、压强为 P 时的本体模量。

当 $P_0 = 0$ 时, $V = V_0$ (体系在 $P = 0$, 绝对温度为零度时的平衡体积), $B(0, P) = B_0$ (体系在 $P = 0$, 绝对温度为零度时的本体模量), 可得

$$-\frac{mA}{V_0^{m+1}} + \frac{nR}{V_0^{n+1}} = 0 \quad (9)$$

$$B_0 = -\frac{m(m+1)A}{V_0^{m+1}} + \frac{n(n+1)R}{V_0^{n+1}} \quad (10)$$

从以上等式, 我们可得到

$$B(0, P) = \frac{B_0}{n-m} \left[(n+1) \left(\frac{V_0}{V} \right)^{n+1} - (m+1) \left(\frac{V_0}{V} \right)^{m+1} \right] \quad (11)$$

$$P_0 = \frac{B_0}{n-m} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{n+1} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{m+1} \right] \quad (12)$$

这些结果表明了在绝对零度时, 体系的本体模量和压强随体积变化的规律。

在分子等温状态方程的研究中, 我们的结果表明了对于结晶态、玻璃态和液态的各种高分子体系, 其 n 、 m 为一普适常数^[14]

$$n = 6.14, m = 1.16 \quad (13)$$

故

$$P_0 = \frac{B_0}{4.98} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7.14} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2.16} \right] \quad (14)$$

在研究高分子固体热压强 P_T 与 VT 之间关系时, 将高分子的链振动简化为谐振子模型, 根据 Debye^[15] 理论, 可得

$$P_T = \gamma E/V \quad (15)$$

其中 γ 为 Grüneisen 参数, 其值依赖于体积的变化, E 为分子链的振动能量, 由下式给出

$$E = aT \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\left(\frac{\theta_D}{T}\right)} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (16)$$

其中 θ_D 为 Debye 温度。当 $T > \theta_D$ 时, E 正比于 T 。

对于大多数小分子固体, 在压强不太高的情况下, $\frac{\gamma}{V}$ 为一常数^[16]。我们可以假设这一关系式同样适用于高分子固体。故

$$P_T = KT \quad (T > \theta_D) \quad (17)$$

K 为一常数。此关系式已在聚乙烯固体中得到了很好的验证^[17]。

结合式 (5), (14), (17) 可得

$$P = \frac{B_0}{4.98} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7.14} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2.16} + \frac{T}{T_0} \right] \quad (T > \theta_D) \quad (18)$$

其中

$$T_0 = B_0 / 4.98K \quad (19)$$

式(18)为我们得到的新的三参数状态方程.

理论与实验的比较

为验证方程(18)的适用性, 我们选用了六种高聚物的实验数据对其进行验证^[8,9]. 其中三种处于结晶态, 三种处于玻璃态. 所选择的实验温度高于 Debye 温度^[15], 且在此温度范围内不发生转变.

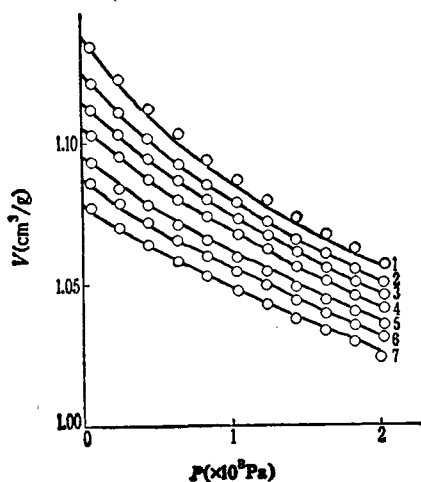


图1 HMWPE 的 P - V - T 关系

$T(K)$: 1—364.65; 2—352.35; 3—341.95; 4—329.95; 5—317.15; 6—306.55; 7—291.85

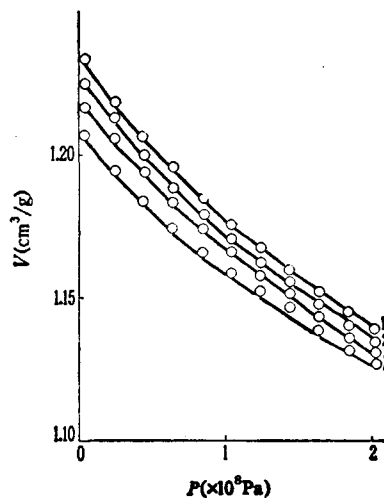


图2 PMP 的 P - V - T 关系

$T(K)$: 1—346.05; 2—334.35; 3—322.85; 4—302.15;
图1—4中实线部分为理论值, 圆点为实验值

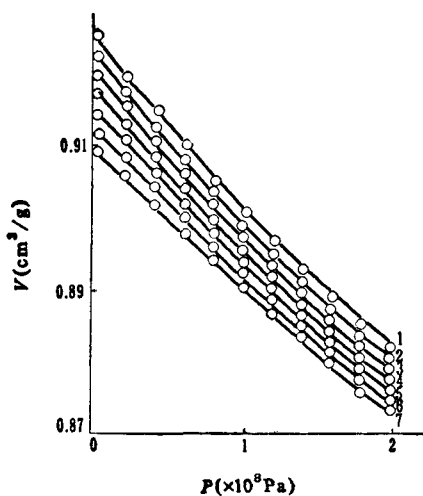


图3 PMMA 的 P - V - T 关系

$T(K)$: 1—363.95; 2—353.25; 3—340.85; 4—329.95;
5—319.05; 6—305.05; 7—290.35

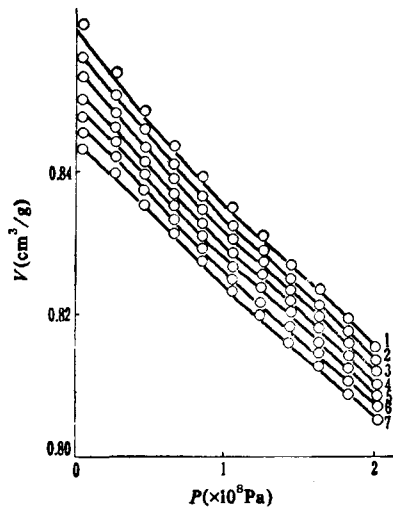


图4 PCHMA 的 P - V - T 关系

$T(K)$: 1—357.65; 2—347.45; 3—337.15; 4—325.15;
5—314.15; 6—303.45; 7—291.75

图1和图2分别为处于晶态的超高分子量聚乙烯(HMWPE)和聚4-甲基戊烯-1(PMP)的 P - V - T 关系. 图3和图4分别为处于玻璃态的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚甲基丙烯酸环己酯(POHMA)的 P - V - T 关系. 从图中可以清楚地看到, 方程(18)对处于结晶态和处于玻璃态的四种高聚物在测试的温度范围内是适用的.

表1列出了六种高聚物 B_0 , V_0 , T_0 参数, 以及理论值与实验值的平均误差. 同时, 表中亦列出了 Hartmann^[11] 的结果以利于比较.

表1 给定的六种高聚物的 B_0 , V_0 , T_0 参数值及平均误差 ΔV

聚合物	方程	$V_0(\text{cm}^3/\text{g})$	$T_0(\text{K})$	$B_0(\times 10^8 \text{Pa})$	$\Delta V(\text{cm}^3/\text{g})$	文献
聚丙烯酸正丁酯	(18)	0.8776	1099	53.0	0.0001	[9]
	(4)	0.8849	1781	36.2	0.0002	
聚甲基丙烯酸甲酯	(18)	0.8062	1554	56.8	0.0003	[9]
	(4)	0.8126	2535	41.7	0.0005	
聚甲基丙烯酸环己酯	(18)	0.8666	1527	61.6	0.0003	[9]
	(4)	0.8757	2567	44.3	0.0007	
超高分子量聚乙烯	(18)	0.9835	974	80.2	0.0005	[9]
	(4)	0.9586	1221	50.9	0.0022	
聚4-甲基-1-戊烯	(18)	1.1182	1117	44.2	0.0008	[8]
	(4)	1.1207	1658	26.1	0.0011	
低密度聚乙烯	(18)	0.9800	979	73.1	0.0009	[9]
	(4)	—	—	—	—	

表1的结果表明, 方程(18)对处于结晶态和玻璃态的上述6种高聚物是适用的. 其理论值和实验值的偏差均在实验误差范围之内 $[0.0010-0.0020 \text{cm}^3/\text{g}]$. 与 Hartmann 的方程(4)比较, 方程(18)更为精确, 且有一定的理论基础. 以 B_0 , T_0 , V_0 的数值来看, 本文的 B_0 值略大于 Hartmann 值, 而 V_0 , T_0 则较 Hartmann 的值为小.

参 考 文 献

- [1] 柴志宽, 中国科学(B), 1987, 8, 809.
- [2] Simha, R.; Somcynsky, T., *Macromolecules*, 1969, 2, 342.
- [3] Sanchez, I. C.; Lacombe, R. H., *J. Phys. Chem.*, 1976, 80, 2353.
- [4] Lacombe, R. H.; Sanchez, I. C., *J. Phys. Chem.*, 1976, 80, 2568.
- [5] Flory, P. J.; Orwoll, R. A.; Vrij, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 3507.
- [6] Eichinger, B. E.; Flory, P. J., *J. Trans. Faraday Soc.*, 1968, 64, 2035.
- [7] Dee, G. T.; Walsh, D. J., *Macromolecules*, 1988, 21, 811.
- [8] Zoller, P., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21, 3129.
- [9] Olabisi, O.; Simha, R., *Macromolecules*, 1974, 7, 897.
- [10] Hartmann, B.; Haque, M. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1985, 30, 1553.
- [11] Hartmann, B.; Haque, M. A., *J. Appl. Phys.*, 1985, 58, 2831.
- [12] Pastine, D. J.; Warfield, R. W., *Polymer*, 1981, 22, 1754.
- [13] Barker, R. E. Jr., *J. Appl. Phys.*, 1967, 38, 4234.
- [14] 孙振华, 宋 默, 严祖同, 科学通报, 1990, 15, 1794.
- [15] Curro, J. G.; *J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem.*, 1974, C11, 321.
- [16] Yamamoto, S.; Ohno, I.; Anderson, O. L., *J. Phys. Chem. Solids*, 1987, 48, 143.
- [17] Brodurst, M. G.; Mopsik, F. I., *J. Chem. Phys.*, 1970, 52, 2634.

Equation of State for Polymer Solids

Sun, Zhen-Hua

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, 130022)

Song, Mo*

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica, Guangzhou, 510650)

Abstract

A new equation of state for polymer solids is given by

$$P = \frac{B_0}{4 \cdot 98} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7.14} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2.16} + \frac{T}{T_0} \right]$$

comparison of the equation of state with experimental data is made for six kinds of polymers at different temperatures and pressures. The results obtained shown that the equation is suitable to describe the compression behavior of solid polymers in the region without transition.