

3GPa 下高聚物固体的等温压缩行为*

杨 梅 林 沈 家 骥 崔 启 良 邹 广 田

(吉林大学化学系, 长春)

(吉林大学原子和分子物理研究所)

摘 要

十种聚合物固体的等温压缩实验证明 Tait 方程和 Murnaghan 方程在 0—3GPa 范围内能够精确地描述非晶、半晶和结晶聚合物的 P-V 关系; Tait 参数 $C_T = 0.0894$, Murnaghan 参数 $C_M = 0.1016$ 为普遍值. 这两个方程的线性式用起来颇方便, 当有压致松弛时可进行分段处理, 能获得有关结构松弛的信息. 对 Bridgman 多项式的适用性也进行了讨论. 并计算了 Grüneisen 参数.

关键词 高压、聚合物状态方程、聚合物等温压缩

高压下聚合物结构和性能的研究一直受到人们的关注. 1951 年 Weir^[1] 用 Bridgman^[2] 多项式拟合了几种聚合物在 1 万大气压下的等温压缩率. 60 年代以来, 很多人用 Tait^[3] 方程讨论高聚物液体在高压下的性质. Simha^[4] 曾声明 Tait 方程也适用于非晶和半晶聚合物 T_g 以下的等温压缩行为. Zoller^[5,6] 等则认为 Tait 方程不适用于半晶和结晶聚合物固体. 但迄今只有很少的报导讨论 Tait 方程对高聚物固体的适用性, 且压强多为几千巴以下. 至于 Murnaghan^[7] 方程, 则尚未见用于描述聚合物的压缩行为. 本文目的是考察在较宽的 0—3GPa 压强范围内上述几个状态方程对于非晶、半晶和结晶聚合物固体等温压缩行为的适用性, 作为以后讨论高压下聚合物固体结构与性能及进行高压实验研究的基础.

状 态 方 程

本文论及的三个等温状态方程一般写为

$$\text{Bridgman} \quad 1 - V/V_0 = aP - bP^2 + cP^3 \quad (1)$$

$$\text{Tait} \quad 1 - V/V_0 = C_T \ln(1 + P/B_T) \quad (2)$$

$$\text{Murnaghan} \quad P = K_0/K'_0[(V_0/V)^{K'_0} - 1] \quad (3)$$

其中 P 是压强, V 是体积, V_0 是参考体积, K_0 和 K'_0 是相应于 V_0 的体模量及其压强偏导数, a 、 b 、 c 是常数. Neece 和 Squire^[8] 用类似于 Tait 方程的参数 $C_M = 1/K'_0$ 和 $B_M = K_0/K'_0$, 把 (3) 式写成

$$(V_0/V)^{1/C_M} = 1 + P/B_M \quad (4)$$

$$C_T = (V/V_0)C_M/(1 + C_M), \quad B_T + P = (B_M + P)/(1 + C_M) \quad (5)$$

* 国家自然科学基金资助课题. 本刊于 1987 年 2 月 24 日收到.

理论研究^[8,9]和大量实验表明 C_T 与温度和比容无关,是只依赖分子间排斥力的无因次常数。Simha^[4] 等认为对聚合物液体和玻璃态 $C_T = 0.0894$, 得到大量实验证实。 C_M 与 C_T 性质类似, 只当压强范围太宽时轻微地受比容的影响。我们认为在不太宽的压强范围内 C_M 也应有普适值。设 $V/V_0 \approx 1$, 可估出 $C_M \approx 0.10$ 。

参数 B_T 是温度的减函数, 与分子内聚能密度有关, 等温下、无压致转变的范围内是常数^[10]。 B_M 与 B_T 类似。当有压致转变时, B 值跳跃, 式 (2) 和 (4) 应取新的参考点。然而较方便的办法是仍以 $V_0(P=0)$ 为参考点, 而把 (2) 和 (4) 式改写为如下线性式:

$$\exp(-\Delta V/V_0 C_T) = A_T + P/B_T \quad (6)$$

$$(V_0/V)^{1/C_M} = A_M + P/B_M \quad (7)$$

在 $P \ll B$ 范围内, (2) 和 (4) 式展成 (P/B) 的幂级数, 并与 (1) 式比较得到

$$\begin{aligned} a &= C_T/B_T, \quad a = C_M/B_M \\ b &= C_T/2B_T^2, \quad b = C_M(C_M+1)/2B_M^2 \\ c &= C_T/3B_T^3, \quad c = C_M(C_M+1)(C_M+2)/6B_M^3 \end{aligned} \quad (8)$$

由 (5) 式则得到

$$\begin{aligned} C_T/B_T &= (V/V_0)[C_M/(B_M - C_M P)] \\ C_T/2B_T^2 &= (V/V_0)[C_M(C_M+1)/2(B_M - C_M P)^2] \\ C_T/3B_T^3 &= (V/V_0)[C_M(C_M+1)^2/3(B_M - C_M P)^3] \end{aligned} \quad (9)$$

当压缩量不大时, $V/V_0 \approx 1$; $(C_M+2)/2 \approx (C_M+1)$; 对于 $P < B_M$, 可认为 $C_M P \ll B_M$, 则 (8) 式与 (9) 式是一致的。这说明 Bridgman、Tait、Murnaghan 三个等温状态方程在一定条件下是等价的, 适用于同样的压强范围。

实 验 部 分

1. 样品

高压聚乙烯 PE₁ 为市售商品, PE₂ 是燕山公司产品 2F7B; 聚丙烯 PP 是向阳公司产品; 超高分子量聚乙烯 UHMWPE 是北京助剂二厂产品; 聚癸二酰己二胺 Nylon-610 是黑龙江尼龙厂产品 1-850303, $\eta_r = 2.93$; 聚碳酸酯 PC 是日本三菱公司产品, $\bar{M}_n = 9.0 \times 10^4$; 本体聚苯乙烯 b-PS 是兰州化工公司产品, $\bar{M}_n = 1.65 \times 10^6$; 阴离子聚苯乙烯由本实验室制备, $\bar{M}_n = 4.5 \times 10^4$; 聚四氟乙烯 PTFE 和聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA 均为市售棒材。

实验用样品为 $\phi 11 \times 18$ mm 圆柱体。PTFE 和 PMMA 直接车削成所需尺寸。其它样品均在玻管中于 10^{-3} 托真空下熔融, 保证透明无气泡, 由玻管下端开始自然冷却, 缓慢向上移动, 以保证样品柱均匀收缩不产生肉眼可见缺陷, 冷至室温, 几天后取出截取所需长度。选取较大长径比是因为聚合物有较大压缩量。

样品常压下的密度 ρ_0 用液体浮力法于 20°C 测定, 并由此数据算出“零”压体积 V_0 。表 1 中数据是三个独立样品的平均值。

2. 等温压缩

于 20°C 下, 在 HS₄ 型 500 吨两面顶压机^[11]上进行。测量装置、实验及数据处理方法见文献 [11]。样品外裹锯皮作为传压介质, 以保证处于准静水压下。等速升、降压速

率 0.03GPa/min, 施压范围 0—3.5GPa. 考虑到降压回弹的影响, 有效数据点取至 3.0 GPa. 相对体积变化量 $(-\Delta V/V_0)$ 取三个独立样品的平均值(表 1).

3. 误差估计

压缸截面积误差^[11]小于 0.3%; 测距千分表误差小于 $\pm 1\mu\text{m}$. 取样品 $V_0 = 1.7\text{cm}^3$, 截面积 1cm^2 , 则此两项对 $\Delta V/V_0$ 的影响为 $1 \times 0.003 \times 0.0001/1.7 = \pm 2 \times 10^{-7}$, 可以忽略. 于是实验误差主要来自测力表盘误差^[11] $\pm 0.4\%$, 相当于 0—3GPa 范围内平均误差 $\pm 6\text{MPa}$. 样品在 3GPa 总压缩位移不大于 4mm, 故此压强误差导致的最大位移误差为 $6 \times 4/3 = \pm 8\mu\text{m}$. 取平均压强 1.5GPa, 样品密质比 $\rho_s^0/m_s \leq 0.6$, 压缸截面积 $s_0 = 106.4\text{mm}^2$, 由文献 [11] 的 (19) 式估算出 $\Delta V/V_0$ 最大误差为 $\pm 5.1 \times 10^{-4}$. 与文献 [11] 水平一致.

表 1 聚合物固体 20°C 等温压缩的相对体积变化量 $-\Delta V/V_0$.

样 品	a-PS	b-PS	PMMA	PC	PE ₁	PE ₂	UHMWPE	PP	Nylon-610	PTFE
$\rho_0(\text{g/cm}^3)$	1.0515	1.0523	1.1843	1.1937	0.9255	0.9219	0.9729	0.9091	1.0900	2.1849
$V_0(\text{cm}^3)$	1.8987	1.7423	1.7786	1.7818	1.8530	1.8985	1.6920	1.8379	1.8543	1.7017
$P(\text{GPa})$	$-\Delta V/V_0$									
0.25	0.0433	0.0428	0.0357	0.0449	0.0437	0.0512	0.0379	0.0339	0.0341	0.0560
.50	.0724	.0721	.0624	.0756	.0730	.0842	.0645	.0584	.0587	.0908
.75	.0961	.0955	.0812	.0982	.0971	.1047	.0832	.0766	.0811	.1185
1.00	.1151	.1134	.0961	.1160	.1130	.1199	.0973	.0914	.0967	.1386
.25	.1316	.1280	.1076	.1307	.1260	.1321	.1083	.1045	.1100	.1501
.50	.1448	.1398	.1176	.1424	.1374	.1428	.1196	.1152	.1211	.1586
.75	.1555	.1496	.1268	.1521	.1476	.1526	.1293	.1251	.1300	.1658
2.00	.1643	.1580	.1345	.1603	.1568	.1620	.1378	.1334	.1380	.1717
.25	.1723	.1654	.1410	.1676	.1649	.1694	.1456	.1408	.1452	.1767
.50	.1798	.1723	.1465	.1745	.1715	.1754	.1526	.1477	.1521	.1817
.75	.1860	.1784	.1516	.1806	.1766	.1808	.1579	.1536	.1578	.1859
3.00	.1915	.1845	.1565	.1865	.1819	.1859	.1642	.1598	.1632	.1899

结 果 和 讨 论

对实验点的拟合采用最小二乘法. Bridgman 多项式 (1) 对 0—3GPa 的所有实验点拟合(图 1 的虚线)的偏差都在 10^{-3} 量级, 远大于实验误差; 且拟合曲线高压端明显上翘. 用 (6) 和 (4) 式对所有实验点拟合的偏差也大于实验误差; 且误差分布不合理, 低、高压端为负差, 中间部分为正差, 其截距也与 1 相差甚远.

用线性 Tait 方程 (6), 取 $C_T = 0.0894$, 参照 Boyer^[10] 的方法, 对实验点分段拟合. 为避免任意性, 在保证拟合偏差 d_i 正负均匀(尽可能交替)分布及总标准偏差 σ 符合实验水平的条件下分段, 且第一段截距 $A(P_0)$ 应达 1.00, 各段线性相关系数平方 r^2 应达 1.000 水平(相当于信度 1% 以内). σ 计算公式为:

$$\sigma = \left[\sum_{i=1}^n d_i^2 / (n - f) \right]^{1/2} \quad (10)$$

式中 n 为实验点数, 对 k 段线性模型, 自由度 $f = 3k - 1$; 三次多项式 $f = 3k + 1$. 图 2 及表 2 表明拟合是相当精确的. 只有 PTFE 的 σ 稍大于实验误差, 这可能与其烧结成型的受压历史有关.

在 (6) 式获得成功的基础上, 我们用线性 Murnaghan 方程 (7) 做类似处理, 经最佳拟合, 将各种样品的 C_M 值平均, 得到 $C_M = 0.1016$. 用此值代入式 (7), 重新拟合, 结果如图 3 和表 2, 其拟合精度与 Tait 方程一样, 证明 $C_M = 0.1016$ 是普适值.

用 (1) 式分段拟合, 在同样精度要求下, 分段范围基本与图 2 一致; 但对 PMMA 和 PTFE 只须分作三段, UHMWPE 只须分作两段. 表 3 列出了根据 (8) 式由三个方程分段拟合第一段得到的有关参数. 可看到 C_T/B_T 与 C_M/B_M 几乎相等, 它们

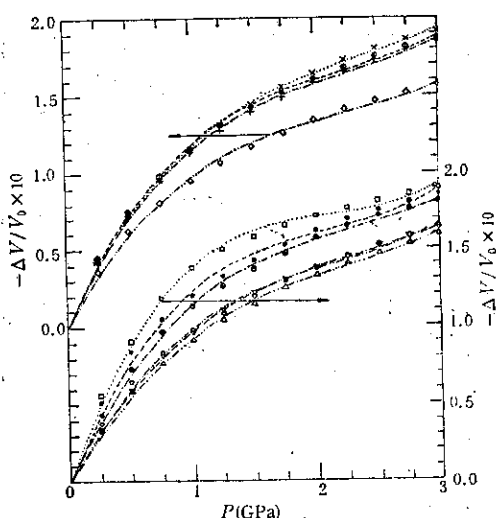


图 1 $-\Delta V/V_0$ 与 P 的关系 (20°C)

虚线是 Bridgman 多项式拟合曲线

...□ PTFE; ---● PE₂; ---○ PE₁; ---○ UHMWPE; ---▽ Nylon-610; ---△ PP; ...× a-PS; ---⊕ PC; ---+ b-PS; ---◇ PMMA

表 2 线性 Tait 方程和 Murnaghan 方程分段拟合聚合物固体等温压缩结果

样 品	a-PS	b-PS	PMMA	PC	PE₁	PE₂	UHMWPE	PP	Nylon-610	PTFE
$\sigma_T \times 10^4$	2.9	1.5	4.9	2.5	2.0	3.9	3.2	2.3	2.2	5.6
$A_T(P_0)$	0.9998	0.9978	0.9953	0.9861	0.9996	0.9967	0.9999	1.0004	1.0000	0.9967
$r_T^2(\min)$	0.9998	0.9997	0.9997	0.9995	0.9989	0.9998	0.9956	0.9998	0.9998	0.9995
$\sigma_M \times 10^4$	4.1	2.5	4.8	1.8	3.1	5.0	4.6	2.0	1.7	5.6
$A_M(P_0)$	0.9994	0.9977	0.9958	0.9718	0.9993	0.9962	0.9998	1.0004	1.0000	0.9957
$r_M^2(\min)$	0.9998	0.9999	0.9997	0.9996	0.9987	0.9997	0.9952	0.9998	0.9999	0.9996

注: 参数下标 T 和 M 分别指 Tait 和 Murnaghan 方程; $A(P_0)$ 为第一段截距; $r^2(\min)$ 为各段线性相关系数平方中最小的一个.

与 a 值也很好地相符. 这说明上述三个状态方程在一定条件下等价的结论是合理的. 个别情况下多项式适用范围较宽, 这首先是由多项式本身性质所决定的; 其次由于 Tait 和 Murnaghan 方程的适用范围并不限于 $P \leq B_T$ 和 $P \leq B_M$ (见图 2、3 和表 3), 它们必然与多项式有差别, 同时这使得 b 和 c 的计算会出现 $c > b > a$ 的情形. 其它各段由于有截距即参考点的影响, 不能使用 (8) 式.

普适值 $C_T = 0.0894$ 已被很多学者接受. 然而 Prausnitz^[12,13]、Kubota^[14] 等却宁愿计算各种样品的 C_T 值. 由 Tait 方程的微分形式

$$-V_0 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = B_T/C_T + P/C_T \quad (11)$$

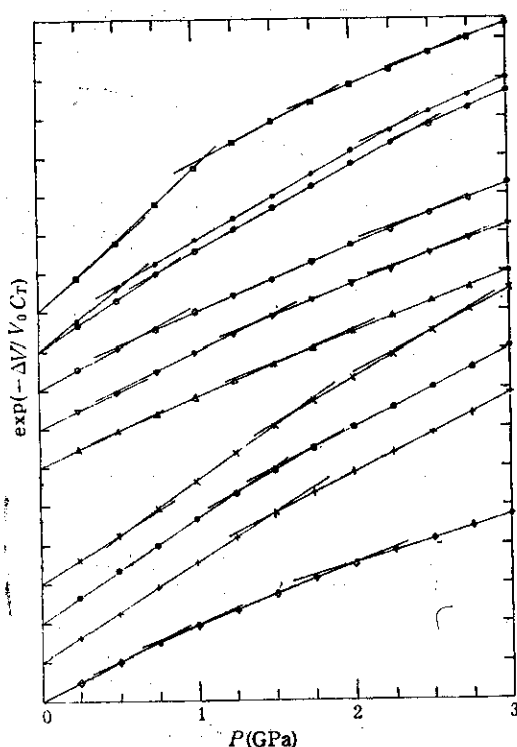


图2 线性 Tait 方程拟合图
为清楚计,图中纵坐标做了相对位移。
纵坐标刻度间隔为 1。

□ PTFE; ● PE₂; ⊖ PE₁; ○ UHMWPE;
▽ Nylon-610; △ PP; × a-PS; ⊕ PC;
+ b-PS; ◇ PMMA

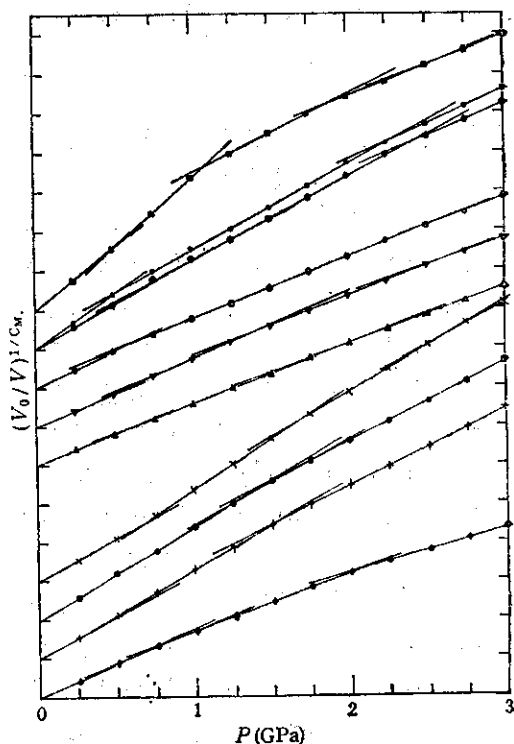


图3 线性 Murnaghan 方程拟合图
为清楚计,图中纵坐标做了相对位移,
纵坐标刻度间隔为 1。

图注同图 2。

的斜率可求得 C_T 值。我们处理 Simha^[45] 和 Zoller^[9] 的七种聚合物数据均未得到 0.0894, 但用此值却都得到满意的结果。用(11)式处理本工作数据, 由图 4 看到没有哪种样品出现与 $C_T = 0.0894$ 直线相平行的区段。但如上所述, 取 $C_T = 0.0894$ 得到的结果是令人满意的。这说明无论液体或固体, 非晶、半晶或结晶聚合物, 取此普适值是很方便实用的。 $C_M = 0.1016$ 也是如此。其原因在于实验点的离散性既使得由(11)式作图计算误差很大, 又使得用(2)和(6)式时成功率很高。这与 Boyer^[10] 的观点是一致的。本工作压差间隔比迄今文献报道的大很多, 因而取 C_T 和 C_M 为普适值更具实际意义。

表 3 分段拟合第一段 Bridgman 参数 α 与 Tait 和 Murnaghan 参数比较

样 品	a-PS	b-PS	PMMA	PC	PE ₁	PE ₂	UHMWPE	PP	Nylon-610	PTFE
α	0.2134	0.2080	0.1660	0.2123	0.2158	0.2506	0.1751	0.1592	0.1650	0.2852
C_T/B_T	0.2233	0.2218	0.1806	0.2395	0.2261	0.2798	0.1891	0.1647	0.1661	0.3151
C_M/B_M	0.2228	0.2213	0.1800	0.2433	0.2262	0.2799	0.1886	0.1641	0.1655	0.3156

Zoller^[5,6] 等认为 Tait 方程不适用于半晶和结晶聚合物固体。证据是 B_T 随 P 增加而逐步变大。本工作中 (6) 和 (7) 式所适用的最窄压强范围超过 0.5GPa, 大大超出了文献报道的范围; B_T 的变化表现为某个压强下的跳跃, 并在相当宽的压强范围内保持稳定; 表明尼龙-610、PP、PE、UHMWPE 这些结晶和半晶聚合物固体是适合 Tait 方程的。

Boyer^[10] 和 Simha^[16] 认为 B_T 的跳跃对应着次级松弛, 并已获得其它实验的旁证。由于文献上迄今尚无 0.5GPa 以上聚合物固体常温次级松弛的数据, 本工作中各种样品 B_T 和 B_M 跳跃点的动态学意义及结构因素尚不清楚, 有待进一步研究, 但可以肯定它们与样品的结构松弛有关。Weir^[1] 曾发现

PTFE 在 25.5°C, 5500atm 下有一个明显的松弛。由图 2 和图 3 可以看到 PTFE 在相近压强 (0.5GPa 附近) 下 B_T 和 B_M 值发生跳跃, 这可能与 Weir 发现的松弛有关。根据参数 A 和 B 同步变化的特点, 容易估算松弛压强

$$P_i = B_i B_{i+1} \Delta A_i / \Delta B_i \quad (12)$$

关于状态方程研究的基本参数 Grüneisen 参数 γ , 容易由其定义求得:

$$2\gamma = - \frac{d \ln K}{d \ln V} \quad (13)$$

等温下 γ 只是 P 的函数, 体模量 $K = -V(\partial P / \partial V)_T$, 则由 (2) 和 (4) 式分别得到

$$\gamma_P = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial K}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{2 C_T} \frac{V}{V_0} - \frac{1}{2} \leq 5.0928$$

$$\gamma_P = \frac{1}{2 C_M} = 4.9237 \quad (14)$$

与 Hartmann^[17] 研究聚合物液体给出的值 $\gamma_{P=0} = 5$ 一致。此结果还说明 γ_P 与 P 无关, 是常数。

综上所述, 本工作研究的十种样品在 20°C, 0—3GPa 压强范围内均未发现一级相变, 但并不排除发生次级转变或松弛。用线性 Tait 方程和 Murnaghan 方程, 取 C_T 和 C_M 的普适值描述聚合物固体的 P - V 关系比用 Bridgman 多项式方便得多, 且能获得结构松弛的信息。

参 考 文 献

- [1] Weir, C. E., *J. Res. NBS.*, 1951, 46, 207.
- [2] Bridgman, P. M., "The Physics of High Pressure", G. Bell and Sons Ltd., London, 1958.

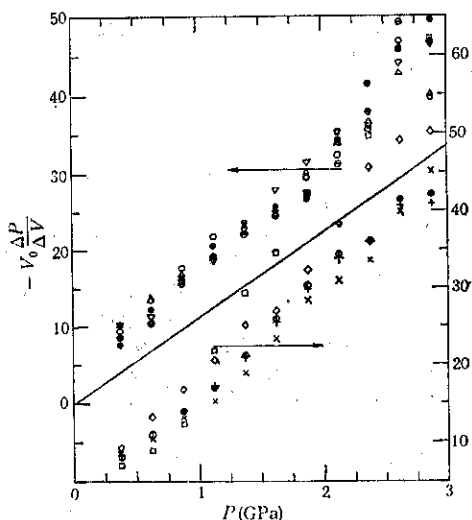


图4 $-V_0 \frac{\Delta P}{\Delta V}$ 对 P 作图,

直线斜率为 $1/0.0894$, 图注同图 2.

- [3] Tait, P. G., "Physics and Chemistry of the Voyage of H. M. S. Challenger", Vol. 4 Part IV, 1888, S. P. LXI.
- [4] Simha, R. et al., *J. Chem. Phys.*, **1964**, 41, 1884; 3870.
- [5] Zoller, P., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1977**, 21, 3129; **1978**, 22, 633; **1979**, 1051; 1057.
- [6] Zoller, P. et al., *J. Macromol. Sci.*, **1980**, B18, 555.
- [7] Murnaghan, F. D., "Finite Deformation of an Elastic Solid", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1951, Chapter 4.
- [8] Neece, G. A. and Squire, D. R., *J. Phys. Chem.*, **1968**, 72, 128.
- [9] Gibson, R. E. and Loeffler, O. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1939**, 61, 2515.
- [10] Boyer, R. F. et al., *Macromolecules*, **1981**, 14, 376; **1982**, 15, 774; **1983**, 16, 1645, **1984**, 17, 1803; *colloid Polym. Sci.*, **1980**, 258, 760.
- [11] 金善孙、邹广田、吴绍曾, 吉林大学自然科学学报, **1981**, (1), 71.
- [12] Beret, S. and Prausnitz, J. M., *Macromolecules*, **1975**, 8, 536.
- [13] Lichtententhaler, R. N. et al., *Macromolecules*, **1978**, 11, 192.
- [14] Kuboda, K. and Ogino, K., *Macromolecules*, **1978**, 11, 514.
- [15] Olabisi, O. and Simha, R., *Macromolecules*, **1975**, 8, 206.
- [16] Quach, A. and Simha, R., *Macromolecules*, **1971**, 4, 268; *J. Appl. Phys.*, **1971**, 42, 4592.
- [17] Hartmann, B. and Haque, M. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1985**, 30, 1553.

ISOTHERMAL COMPRESSION BEHAVIOUR OF POLYMER SOLIDS UP TO 3 GPa

YANG Meilin, SHEN Jiatong

(Department of Chemistry, Jinlin University, Changchun)

CUI Qiliang and ZOU Guangtian

(Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University)

ABSTRACT

The applicabilities of Tait and Murnaghan equations of state and Bridgman polynomial to isothermal compressions of 10 polymer solids have been examined up to 3 GPa at room temperature. Tait and Murnaghan equations are equivalent and their linear forms (6) and (7) are very accurately for multisegmentally fitting the isothermal P-V data of amorphous, semi-crystalline polymer solids with the universal values $C_T=0.0894$ for Tait and $C_M=0.1016$ for Murnaghan parameter. Bridgman polynomial can also be used but is inconvenient when there are pressure-induced transitions. Equation is also presented for Gruneisen parameter from Tait and Murnaghan parameters.

Key words High pressure, Equation of state of polymer, Isothermal compression of polymers