

玻璃态链状均聚物的线膨胀系数的计算*

邹义龙

吴和融

(华东化工学院物理系, 上海) (华东化工学院高分子材料系, 上海)

摘 要

借助似谐振子模型和统计方法, 对玻璃态链状均聚物作了一般讨论, 并推出比热和线膨胀系数的一般表达式。最后, 以 PS 为例, 把理论值与实验值作了比较, 结果是令人满意的。

关键词 链节、等效原子、似谐振子、均聚物、玻璃态、比热、线膨胀

R-B-Z 的分子理论^[1], 对稀溶液中高分子性质的了解获得了一定的成功。可是, 对具有重要实用价值的凝聚态高分子性质的微观研究, 长期以来却未能取得明显的进展。

Choy 等采用格点模型^[2], 对比较简单的晶态聚合物的热性质作了讨论, 并解释了 PE 的负膨胀现象, 取得了一定的成功。然而, 非晶态聚合物结构远比晶态复杂。通常认为, 非晶态柔性高分子可用无规线团模型。对玻璃态链状高分子的这种无规线团模型意味着链节的公有化, 也即此时已难以辨别聚合物中某一链节究竟属于哪一条高分子链。每一链节的运动被局限在有限的空间范围内, 并可能同时受到属于不同高分子链的众多链节的共同作用。在这有限的空间范围内, 链节的运动形式主要是振动, 链节之间复杂的相互作用, 使链节运动偏离理想的谐振动。

每个链节包含一定数量运动着的原子。设想链节内不同性质的原子可用性质相同的等效原子来替代, 每个等效原子在作似谐振动。对聚合物内等效原子运动的统计性质的研究, 可望了解聚合物的各种物理性质。为检验这种设想的合理性, 我们对非晶态链状均聚物的比热及线膨胀系数作了计算。结果表明, 这种设想对玻璃化转变温度以下的各种非晶态链状均聚物都是适用的, 因此, 还是比较满意的。

似谐振子模型

链状高分子的基本性质与链的末端距有关。末端距不为零的链状高分子可相当于一个大的电偶极子。在结构上, 这个电偶极子取决于组成高分子链的每一个链节。因此, 每个链节相当于一个元电偶极子。元电偶极矩等于组成链节的 n 个原子对电偶极矩的总贡献。

为方便仅讨论链状均聚物。把每一个链节都看成由 n 个性质相同、彼此独立的等效原子所组成, 等效原子的电偶极矩取作 qb 。此处 q 为电量, $|qb|$ 为电偶极矩的大小。把

* 1988年10月12日收到。

本体聚合物内原子间复杂的相互作用, 归结为等效原子间相互作用。对不同的本体聚合物, 相应的等效原子的性质是不同的。等效原子在邻近原子的近程作用下作谐振动, 同时又受到均聚物内由空间电荷分布提供的一个远程的屏蔽的库仑作用, 使等效原子作似谐振动。参见图 1 和图 2。其中图 2b 描述发生在 x 方向上的等效原子的似谐振动。

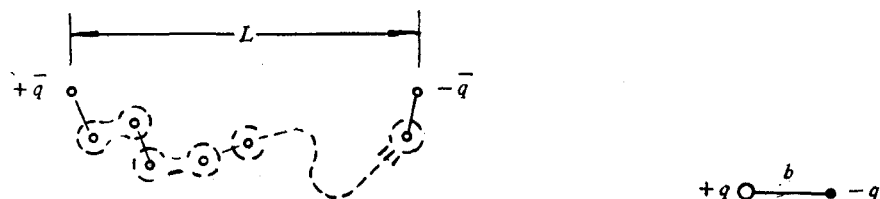
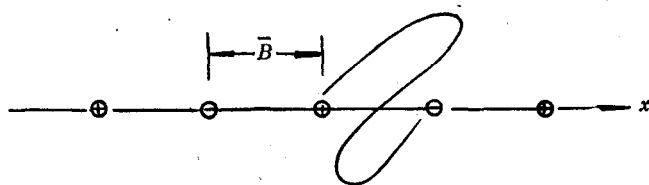


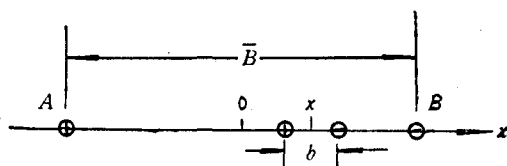
图 1 链、链节与等效原子

a. 一个链状高分子相当于一个大的电偶极子, 它由众多的链节构成。链节之间电性联系, 在图中用虚线表示。 L 为末端距, 端电荷的电量为 $\pm q$

b. 每个链节内含 $\bar{n}$ 个等效原子。每个等效原子相当于一个电偶极子



a. 以链的端电荷为骨架的空间电荷分布的一维表示。图中显示某一条可能的链, 并取空间异号电荷的平均间距为 $\bar{B}$



b. 在 x 方向上空间异号电荷 A、B 内作似谐振动的某一等效原子。该原子的质心位于 b 的中心, 坐标为 x

图 2 等效原子与空间异号电荷

如图 2 所示, 若在坐标轴 x 方向上间隔 AB 中属于某一链节的一个等效原子的质心已移动到 x , 此时, 该等效原子所受到的屏蔽库仑势仿电离气体问题处理, 可近似地写成

$$V^{\pm} = \frac{\pm q}{\frac{\bar{B}}{2} \pm x} e^{-\left(\frac{\bar{B}}{2} \pm x\right)/\xi} \quad (1)$$

式中 $V^{\pm}$ 分别表示正、负空间电荷在 x 处的电势, 但主要来自与链节最相邻的空间异号电荷 $A_{(+)}$ 和 $B_{(-)}$ 的作用。 $\bar{B}$ 为空间异号电荷之间的平均距离, ξ 可理解为空间电荷能对此等效原子发生有效作用的距离, 可称为“关联长度”。指数项代表众多的等效原子对空间电荷 A、B 等的屏蔽。于是, 电量为 q 的这一等效原子所具有的附加的静电势能

$$\hat{H}' = -qE^+b - qE^-b \quad (2)$$

其中

$$E^\pm = -\frac{\partial V^\pm}{\partial x}$$

利用(1)式, $\hat{H}'$ 可写成

$$\hat{H}' = -q\bar{q}b \left[\frac{e^{-(\frac{\bar{B}}{2}+x)/\xi}}{(\frac{\bar{B}}{2}+x)^2} + \frac{e^{-(\frac{\bar{B}}{2}+x)/\xi}}{\xi(\frac{\bar{B}}{2}+x)} + \frac{e^{-(\frac{\bar{B}}{2}-x)/\xi}}{(\frac{\bar{B}}{2}-x)^2} + \frac{e^{-(\frac{\bar{B}}{2}-x)/\xi}}{\xi(\frac{\bar{B}}{2}-x)} \right] \quad (3)$$

通常, 等效原子在平衡位置附近的很小区域内运动, 因此

$$\frac{\bar{B}}{2} \gg x, \quad \xi \gg x$$

成立。于是(3)式可进一步改写成

$$\begin{aligned} \hat{H}' = & -2q\bar{q}b \left\{ \frac{e^{-\bar{B}/2\xi}}{\bar{B}/2} \left(\frac{2}{\bar{B}} + \frac{1}{\xi} \right) + x^2 \frac{e^{-\bar{B}/2\xi}}{\bar{B}/2} \right. \\ & \left. \cdot \left[\left(\frac{2}{\bar{B}} + \frac{1}{\xi} \right) \left(\frac{1}{2\xi^2} \right) + \left(\frac{2}{\bar{B}/2} + \frac{1}{\xi} \right) \left(\frac{1}{\bar{B}\xi/2} \right) \right] + \dots \right\} \end{aligned} \quad (4)$$

等效原子的总哈密顿为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad (5)$$

其中

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \quad (6)$$

此处 m 为等效原子质量, 等于链节质量 $\bar{m}$ 除以等效原子数 $\bar{n}$ 。 ω 为振动圆频率。要求 $\hat{H}' \ll \hat{H}_0$, 也即 $\hat{H}'$ 相对于 $\hat{H}_0$ 是一个微扰。

在一级近似下, 第 n 个谐振子能级的能量修正值为

$$\begin{aligned} \langle \hat{H}' \rangle_n = & -\frac{4q\bar{q}b}{\bar{B}} \left(\frac{2}{\bar{B}} + \frac{1}{\xi} \right) e^{-\bar{B}/2\xi} - \frac{\hbar}{2m\omega} \frac{4q\bar{q}b}{\bar{B}} \left[\frac{1}{\bar{B}\xi^2} + \frac{1}{2\xi^3} \right. \\ & \left. + \frac{8}{\bar{B}^2\xi} + \frac{2}{\bar{B}\xi^2} \right] e^{-\bar{B}/2\xi} - \frac{n\hbar}{m\omega} \frac{4q\bar{q}b}{\bar{B}} \left[\frac{1}{\bar{B}\xi^2} + \frac{1}{2\xi^3} \right. \\ & \left. + \frac{8}{\bar{B}^2\xi} + \frac{2}{\bar{B}\xi^2} \right] e^{-\bar{B}/2\xi} \end{aligned} \quad (7)$$

故等效原子在第 n 个振子能级上的能量值为

$$\begin{aligned} \varepsilon_n = & \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega + \langle \hat{H}' \rangle_n \\ = & n\delta + \Delta \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \end{aligned} \quad (8)$$

其中

$$\begin{aligned} \delta = & \hbar\omega - \frac{\hbar}{m\omega} \frac{4q\bar{q}b}{\bar{B}} \left(\frac{3}{\bar{B}\xi^2} + \frac{1}{2\xi^3} + \frac{8}{\bar{B}^2\xi} \right) e^{-\bar{B}/2\xi} \\ \Delta = & \frac{1}{2} \hbar\omega - \frac{4q\bar{q}b}{\bar{B}} \left(\frac{2}{\bar{B}} + \frac{1}{\xi} \right) e^{-\bar{B}/2\xi} \end{aligned} \quad (9)$$

$$-\frac{\hbar}{m\omega} \frac{2q\bar{q}b}{B} \left(\frac{3}{B\xi^2} + \frac{1}{2\xi^3} + \frac{8}{B^2\xi} \right) e^{-\bar{B}/2\xi} \quad (10)$$

比较 δ 和 Δ 中各项大小,并略去高阶微量则可近似地写成

$$\delta \approx \hbar\omega \quad (11)$$

$$\Delta \approx \frac{1}{2} \hbar\omega - \frac{4q\bar{q}b}{B} \left(\frac{2}{B} + \frac{1}{\xi} \right) e^{-\bar{B}/2\xi} \quad (12)$$

至此,我们已得到了链节中作一维运动的等效原子的能谱,由此即可推论与链节运动有关的链状均聚物的一系列性质。

c 与 α 的计算

比热 c 和线膨胀系数 α 是两个与固态高聚物的热学性质有关的物理量,有赖于高聚物的整体性质。可以期望,通过对链节的热性质的统计研究,来推断 c 和 α 的定量关系。

采用晶体问题的 Einstein 处理方法,认为每一个等效原子平均具有三个独立的振动自由度,即每个链节平均具有 $3\bar{n}$ 个独立的振动自由度。于是,关于链节的配分函数

$$Z = \prod_{i=1}^{\bar{n}} Z_i = \prod_{i=1}^{3\bar{n}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_n} \\ = \left(\frac{e^{-\beta\Delta}}{1 - e^{-\beta\delta}} \right)^{3\bar{n}} \quad (13)$$

此处 Z_i 表示等效原子的配分函数, $\beta = \frac{1}{KT}$, K 为玻尔兹曼常数。这样,每个链节的内能

$$U = 3\bar{n} \left[\frac{\delta}{e^{\beta\delta} - 1} + \Delta \right] \quad (14)$$

每个链节对比热的贡献

$$c' = \frac{3\bar{n}\delta^2 e^{\beta\delta}}{(e^{\beta\delta} - 1)^2 KT^2} \quad (15)$$

于是,质量为 1 克的某高聚物的比热,为

$$c = \frac{3\bar{n}}{\bar{m}} \frac{\delta^2 e^{\beta\delta}}{(e^{\beta\delta} - 1)^2 KT^2} \\ \approx \frac{3\bar{n}K}{2\bar{m}} \left[\frac{\left(\frac{\hbar\omega}{KT} \right)^2}{ch \left(\frac{\hbar\omega}{KT} \right) - 1} \right] \quad (16)$$

这就是玻璃态链状均聚物比热的一般表达式。

理想晶体的线膨胀系数可通过晶格常数随温度的变化去处理,但是,对非晶态高聚物却不存在晶格常数。高聚物的特征线度可由链节或链节内的等效原子的特征线度去描写。最简单的一个特征线度就是与方向无关的一个量子平均值

$$\sqrt{\langle l^2 \rangle_n} = \sqrt{\langle x^2 \rangle_n + \langle y^2 \rangle_n + \langle z^2 \rangle_n} \quad (17)$$

描写等效原子对平衡位置的空间偏移。其中 $\langle x^2 \rangle_n$ 表示等效原子对平衡位置在 x 方向上

的偏移。脚标 n 表示等效原子所处的量子态。宏观上可能察觉的只是 $\langle x^2 \rangle_n$ 的统计平均值

$$\overline{\langle x^2 \rangle_n} = \frac{\hbar}{m\omega} \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar} - 1} + \frac{1}{2} \right) \quad (18)$$

那末对链节而言, 与温度有关的特征线度可定义为

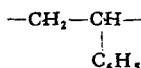
$$\begin{aligned} \bar{l} &= \sqrt{\overline{n \langle l^2 \rangle_n}} \\ &= \sqrt{\frac{3\bar{n}\hbar}{m\omega} \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar} - 1} + \frac{1}{2} \right)} \end{aligned} \quad (19)$$

这是一个与晶格常数或键长之类线度可以比较的量子意义下线度, $\bar{l}$ 随温度的相对变化也就是玻璃态均聚物的线膨胀系数

$$\begin{aligned} \alpha_m &= \frac{1}{\bar{l}} \frac{\partial \bar{l}}{\partial T} \\ &\approx \frac{1}{2T} \frac{\frac{\hbar\omega}{KT}}{\text{sh}\left(\frac{\hbar\omega}{KT}\right)} \end{aligned} \quad (20)$$

对非晶态, 链节的受热膨胀方向完全任意, 只有 $1/3$ 的链节对空间某一方向上的线膨胀系数有贡献。因此, 在计算中可取 $\alpha_m/3$ 为理论值以与实验值进行比较。

作者曾对 PS、PP、PMMA 和 POM 等作了计算。在 $T < T_g$ 的广泛温度范围内, 计算结果与实验值相比较能很好地一致。以聚苯乙烯 (PS) 为例, $T_g = 373\text{K}$, 链节结构式



故 PS 链节质量 $\bar{m} \sim 1.74 \times 10^{-22}$ 克, 每个链节内可含 $\bar{n} = 16$ 个等效原子。PS 的比热 c 和热膨胀系数 α 的实验值随样品及测试条件而异。据文献[3]介绍, $c \sim 1\text{kJ/kg} \cdot \text{K}$, $\alpha \sim 10^{-4}/\text{K}$ 量级。 α 值较难测量。 α 随温度变化缓慢, 近乎线性地随温度升高而略有增大。当温度接近于玻璃化转变温度 T_g 时, α 值变化较快。理论计算值与实验值的比较见表 1 及图 3。

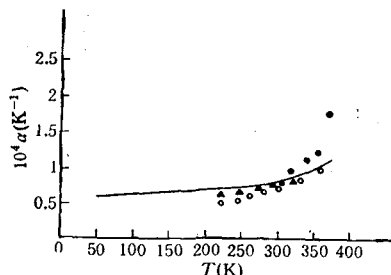


图 3 PS 线膨胀系数 α 随温度 T 的变化
实验值圆圈和三角取自文献[7], 黑点取自文献[5], 在 $T < T_g$ 的广泛温度范围内, 据文献[3], α 实验值一般在 $0.6-0.8$ 之间, 未在图中画出。实线代表理论计算值。

表 1 物理量 c 和 α 随温度 T 变化

$T(\text{K})$	50	100	150	200	250	300	320	340	350	373
$c(\text{J/g} \cdot \text{K})$	0.2597	0.4501	0.6254	0.8086	1.013	1.233	1.324	1.419	1.519	1.719
$10^{-14}\omega(\text{s}^{-1})$	0.420	0.731	0.995	1.220	1.390	1.529	1.569	1.606	1.611	1.570
$10^4\alpha_{\text{理}}(\text{K}^{-1})$	0.698	0.699	0.709	0.735	0.810	0.882	0.923	0.997	0.997	1.156
$10^4\alpha_{\text{实}}(\text{K}^{-1})$						0.78	0.96	1.12	1.22	1.80

注: 实验值 c 在温度 $T = 50-300\text{K}$ 范围内, 取自文献[4], 在 $T = 300-373\text{K}$ 范围, 取自文献[5]。实验值 α 在温度 $T = 300-373\text{K}$ 范围内, 取自文献[5], 而在 $T = 50-300\text{K}$ 范围内按文献[3,6] 为 $0.6-0.8$, 未在表中列出。

讨 论

在比热 c 及线膨胀系数 α 的理论计算中,都需要用到等效原子的振动频率,但不同温度下聚苯乙烯链节中等效原子的振动频率未见报道。为此,在表 1 的理论计算中先假定比热 c 的理论表达式是正确的,用 c 的实验值推算出同温度下聚苯乙烯链节中等效原子的振动频率,再用这个值代入线膨胀系数 α 的理论表达式,进而算出相应温度下的 α 的理论值,以与 α 的实验值进行比较。类似地还可对 PP、PMMA 和 POM 等进行计算,结果表明, α 理论值的数量级及随温度变化的趋势,在相当广泛的温度范围内与实验结果一致。但当温度 $T \rightarrow T_g$ 时,计算值与实验值的差别增大,由此明确地指出似谐振子模型的适用范围。在 $T < T_g$ 的温度范围内,计算值与实验值的差异,这与采用等效原子概念有关,如果适当考虑到链节的复杂性,可望得到改善。

在晶体问题中 Einstein 频率与温度无关,但等效原子的振动频率却与温度有关。可以认为,等效原子的“振动”,实际上已包括了一切可能的运动方式。在 $T < T_g$ 的温度范围内,除振动以外,主要是转动。随温度上升,转动成份增加,高分子链变得柔软,直至出现玻璃化转化。从表中也可看出,这时等效原子的振动频率发生很大改变。因此,在作进一步计算中还应注意转动项对比热的贡献。但不可把溶液高分子的全部性质和晶态高聚物的特殊性质不适当地移到非晶态高聚物问题中去。

最后,若考虑到稳定条件 $\delta H = 0$ 和关联长度 ξ 的意义,并对 $\bar{B}$ 作适当理解,就可把本文所讨论的非晶态问题过渡到晶态去。文中引入的等效电偶极子,是为问题处理方便而引进的一种简化模型,在于强调原子间的电磁联系。等效原子间相互作用,包括了一切可能的实际原子之间的相互作用,而限于电偶极相互作用。当把红外光谱与等效原子的振动频率相联系时,可望给出非晶态链状均聚物的光电性质与温度的联系。这时电量将起重要作用。但在热性质问题中,正如本文所讨论的,关系不大。

参 考 文 献

- [1] Rouse Jr., P. E., *J. Chem. Phys.*, 1953, 21(7), 1271.
Bueche, F., *J. Chem. Phys.*, 1954, 22(4), 603.
Zimm, B. H., *J. Chem. Phys.*, 1956, 24(2), 269, 279.
- [2] Choy, C. L., Wong, S. P., and Young, K., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1984, 22, 979.
Chen, F. C., Choy, C. L., and Young, K., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1980, 18, 2331.
- [3] Brandrup, J., Immergut, E. H. Eds., *Polymer Handbook*, Wiley, New York, 1974.
- [4] Dainton, F. S., Evans, D. M., Hoave, F. E., Melia, T. P., *Polymer*, 1962, 3, 263.
- [5] VDMA, Kenndaten für die Verarbeitung Thermoplastischer Kunststoffe, Teil 1, Thermodynamik, Hanser, 1979.
- [6] Boundy, R. H., Boyer, R. F. Eds., "Styrene, Its Polymers, Copolymers and Derivations", Reinhold Publishing Corp, New York, 1952.
- [7] Gilmour, I. W., Trainor, A., and Haward, R. H., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 1978, 16, 1277.

THE CALCULATION OF COEFFICIENT OF LINEAR EXPANSION FOR CHAIN HOMOPOLYMERS OF GLASSY STATE

ZOU Yilong and WU Herong

(*East China Institute of Chemical Technology, Shanghai*)

ABSTRACT

This paper gives the general discussion for chain homopolymers by quasi-harmonic oscillator model and statistical method. It obtain an expression of coefficient of linear expansion. The values of calculation are in good agreement with experiment values. The result is satisfying.

Key words Mer, Equivalent atom, Quasi-harmonic oscillator, Homopolymer, Glassy state, Specific heat, Linear expansion