

高聚物高压下的状态方程*

孙 振 华

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码: 130022)

宋 默**

(中国科学院广州化学研究所, 广州, 邮政编码: 510650)

严 祖 同

(安徽师范大学物理系, 芜湖, 邮政编码: 241000)

摘 要

本文从高分子体系内分子链间相互作用能出发, 得到了一个描述高聚物高压下的等温状态方程

$$P = \frac{B(T,0)}{n-m} \left[\left(\frac{V(T,0)}{V(T,P)} \right)^{n+1} - \left(\frac{V(T,0)}{V(T,P)} \right)^{m+1} \right].$$

从实验中发现 n, m 为普适常数, $n = 6.14, m = 1, 16$. 在不存在转变的情况下, 该方程对处于玻璃态、结晶态及液态高聚物体系均适用。

关键词 状态方程、高聚物、高压

在描述高分子体系的压强(P)、体积(V)、温度(T)三者关系时, 常采用经验或半经验关系式^[1-10]。其中 Tait 等式应用较广。但 Tait 等式并不适用于描述处于结晶态高聚物体系等温压缩行为^[5-12]。对于高分子体系状态方程的理论研究多用平衡态统计力学处理液态高分子体系^[13,14], 并取得了一定的结果。而对于玻璃态及结晶态的高分子体系, 由于处于热力学非平衡态, 因此难以用平衡态统计热力学研究其热力学行为, 所以对处于玻璃态和结晶态的高分子体系, 其状态方程的理论研究报道较少^[15,16]。

本文从高分子体系处于外压强作用下体积压缩起源于分子链节之间距离改变以及在外压强作用下, 体系达到其力学平衡的条件是内能随体积变化及分子链热运动产生的内压强等于外压强这两个前提来研究高分子状态方程。

高压等温状态方程

当外加压强作用高分子体系时, 其力学平衡条件是体系内能随体积变化及分子链热运动所产生的内压强(P_i) 等于外加压强, 即:

$$P = P_i \tag{1}$$

Pastine^[17] 在研究体系随体积变化而产生的内压强时, 认为在一定温度下, 内压强等

* 1990 年 10 月 9 日收到; ** 通讯联系人。

于在绝对零度时体系的内能随体积变化而产生的压强 (P_0) 及分子链的热运动所产生的热压强 ($P_T(V, T)$) 之和

$$P_I = - \left(\frac{dU}{dV} \right)_{T=0} + P_T(V, T) \quad (2)$$

然而在一定温度下, 体系的内压强对体积变化的依赖关系主要体现在内能随体积的变化关系上, 而 $P_T(V, T)$ 对压强的依赖性较小。因此, 我们放弃(2)式中将内能随体积变化所产生的压强与热运动所产生的压强分开讨论的方式, 将 P_I 近似表达为由体系内能随体积的变化而产生的, 将分子链热运动的影响体现在内能随温度的变化及体系在压强为零时平衡体积 $V(T, 0)$ 的变化上, 即:

$$P_I = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (3)$$

根据 Barkev^[6] 的链束模型, 分子链间相互作用能采用 Mie 势能形式, 则体系内能和体积有如下关系:

$$U = - \frac{A}{V^m} + \frac{R}{V^n} \quad (4)$$

V 与压强温度有关, A, R 与分子间势能及分子在空间排列方式有关。

由式(1)、(3)和(4)可得

$$P = - \frac{mA}{V^{m+1}} + \frac{nR}{V^{n+1}} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} B_T &= -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \\ &= - \frac{m(m+1)A}{V^{m+1}} + \frac{n(n+1)R}{V^{n+1}} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} B_T \left(\frac{\partial B_T}{\partial P} \right)_T &= -V \left(\frac{\partial B_T}{\partial V} \right)_T \\ &= - \frac{m(m+1)^2 A}{V^{m+1}} + \frac{n(n+1)^2 R}{V^{n+1}} \end{aligned} \quad (7)$$

其中 B_T 为自体模量。当 $P = 0$ 时, $V = V_{(T,0)}$, $U = U_{(T,0)}$, $B_T = B_{(T,0)}$, 其分别为体系零压强时的摩尔体积, 摩尔相互作用能和自体模量。从以上等式可导出

$$B_{(T,0)} = mn \frac{U_{(T,0)}}{V_{(T,0)}} \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial B_T}{\partial P} \right)_T = m + n + 2 - (n+1)(m+1) \frac{P}{B_T} \quad (9)$$

式(8)为压强等于零时, 高分子体系的自体模量与内聚能密度之间的关系。式(9)为自体模量对压强一阶导数与压强的关系。

若 $(m+1)(n+1) \frac{P}{B_T} = 0$, 可得

$$P = \frac{B_{(T,0)}}{m+n+2} \left[\left(\frac{V_{(T,0)}}{V_{(T,P)}} \right)^{m+n+2} - 1 \right] \quad (10)$$

即为 Murnaghan 方程。

若 $\frac{(m+1)(n+1)}{m+n+2} \frac{P}{B_T} = 1 - \frac{V_{(T,0)}}{V_{(T,P)}}$ 可得

$$1 - \frac{V}{V_0} = \frac{1}{m+n+3} \ln \left(1 + \frac{(m+n+3)P}{B_{(T,0)}} \right) \quad (11)$$

为 Tait 等式。这表明 Murnaghan 方程和 Tait 等式是方程(9)的两个特定条件的解。

对方程(9)进行试探解, 可得出两个解为

$$B_{(T,P)} = B_{(T,0)} \left(\frac{V_{(T,0)}}{V_{(T,P)}} \right)^{m+1} + (n+1)P \quad (12)$$

$$B_{(T,P)} = B_{(T,0)} \left(\frac{V_{(T,0)}}{V_{(T,P)}} \right)^{n+1} + (m+1)P \quad (13)$$

从式(12)和(13)可以得出本体模量与体积, 压强与体积间的关系

$$B_{(T,P)} = \frac{B_{(T,0)}}{n-m} \left[(n+1) \left(\frac{V_{(T,0)}}{V_{(T,P)}} \right)^{n+1} - (m+1) \left(\frac{V_{(T,0)}}{V_{(T,P)}} \right)^{m+1} \right] \quad (14)$$

$$P = \frac{B_{(T,0)}}{n-m} \left[\left(\frac{V_{(T,0)}}{V_{(T,P)}} \right)^{n+1} - \left(\frac{V_{(T,0)}}{V_{(T,P)}} \right)^{m+1} \right] \quad (15)$$

式(14)与 Broadhurst[15]结果一致。式(15)则是本文所得的描述高分子体系等温压缩行为的状态方程。

理论与实验结果讨论

本文选取 6 种高聚物的实验结果(4)讨论了方程(15)的适用性。这 6 种高聚物包括处于玻璃态的聚甲基丙烯酸甲酯, 聚甲基丙烯酸环己酯, 处于结晶态的三种聚乙烯和处于液态的聚甲基丙烯酸丁酯, 发现对这些高聚物, 其 n 和 m 值近于定值, 为

$$m = 1.16 \quad n = 6.14 \quad (16)$$

可视为普适值, 方程(15)成为

$$P = \frac{B_{(T,0)}}{4.98} \left[\left(\frac{V_{(T,0)}}{V_{(T,P)}} \right)^{7.14} - \left(\frac{V_{(T,0)}}{V_{(T,P)}} \right)^{2.16} \right] \quad (17)$$

表 1—4 分别给出了四种高聚物比容 ($V_{(T,P)}/m$, 其中 m 为摩尔质量) 的实验值 (EXP.cc/g) 和从方程(17)得到的理论值 (CAL.cc/g)。

从表 1 和表 2 的数据可以看出, 方程(17)对处于玻璃态的高聚物的等温压缩行为能给出精确的描述, 其比容的实验值和理论值误差为 0.0001(cc/g), 其误差在实验误差范围内。从表 3、4 数据可知, 方程(17)对处于结晶态的支化聚乙烯和处于液态的聚甲基丙烯酸正丁酯同样适用。两者比容的理论值和实验值的平均绝对误差为 0.0007(cc/g), 比玻璃态高聚物的绝对误差来得大些。原因是对结晶态高聚物, 其内部存在着晶区与非晶区, 两者压缩行为有差异; 对于处于液态的高聚物, 分子链运动能力较强, 从而使分子热运动引起的热压强 $P_{T(V,T)}$ 在内压强 P_i 中所占比重增大, 从式(2)简化到(3)式时, 引入了较大的误差。这可从表 4 的结果看出。对处于液态的聚甲基丙烯酸正丁酯, 当温度为 73.5°C 时, 比容的理论值和实验值的绝对误差为 0.0004(cc/g), 但当温度为 199.5°C 时, 绝对误差增大到 0.0009(cc/g)。尽管存在上述影响, 但方程(17)对高聚物等温压缩行为

表 1 聚甲基丙烯酸甲

P(bar)			100	200	300	400	600
$B_{(T,0)}$ (bar)	T (°C)						
38394	17.2	EXP.	0.8420	0.8399	0.8378	0.8358	0.8319
		CAL.	0.8420	0.8399	0.8379	0.8359	0.8320
36684	31.9	EXP.	0.8443	0.8420	0.8399	0.8378	0.8337
		CAL.	0.8443	0.8421	0.8400	0.8379	0.8338
34903	45.9	EXP.	0.8467	0.8444	0.8421	0.8399	0.8357
		CAL.	0.8468	0.8445	0.8422	0.8400	0.8358
33834	56.8	EXP.	0.8488	0.8463	0.8440	0.8417	0.8373
		CAL.	0.8488	0.8464	0.8441	0.8418	0.8374
31464	80.1	EXP.	0.8539	0.8512	0.8487	0.8462	0.8415
		CAL.	0.8539	0.8513	0.8488	0.8464	0.8417
30386	90.8	EXP.	0.8567	0.8539	0.8513	0.8487	0.8439
		CAL.	0.8567	0.8540	0.8514	0.8489	0.8441
29579	100.9	EXP.	0.8591	0.8563	0.8536	0.8509	0.8460
		CAL.	0.8591	0.8564	0.8537	0.8511	0.8461

表 2 聚甲基丙烯酸环

P(bar)			100	200	300	400	600
$B_{(T,0)}$ (bar)	T (°C)						
40665	18.6	EXP.	0.9060	0.9039	0.9018	0.8997	0.8957
		CAL.	0.9061	0.9039	0.9018	0.8997	0.8958
38970	30.3	EXP.	0.9085	0.9063	0.9041	0.9020	0.8978
		CAL.	0.9086	0.9063	0.9042	0.9020	0.8979
37814	41.0	EXP.	0.9108	0.9085	0.9062	0.9040	0.8998
		CAL.	0.9109	0.9086	0.9063	0.9041	0.8999
36654	52.0	EXP.	0.9134	0.9109	0.9085	0.9063	0.9018
		CAL.	0.9133	0.9109	0.9086	0.9063	0.9019
35453	64.0	EXP.	0.9159	0.9134	0.9110	0.9085	0.9040
		CAL.	0.9060	0.9135	0.9111	0.9087	0.9042
34246	74.3	EXP.	0.9181	0.9155	0.9130	0.9105	0.9058
		CAL.	0.9182	0.9156	0.9131	0.9106	0.9060
32485	84.5	EXP.	0.9203	0.9177	0.9150	0.9123	0.9074
		CAL.	0.9204	0.9177	0.9151	0.9125	0.9076

酯的比容值 (cc/g)

800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
0.8281	0.8246	0.8212	0.8180	0.8149	0.8119	0.8091
0.8283	0.8247	0.8213	0.8181	0.8149	0.8119	0.8090
0.8298	0.8261	0.8226	0.8192	0.8160	0.8129	0.8110
0.8299	0.8263	0.8227	0.8193	0.8161	0.8130	0.8099
0.8316	0.8278	0.8242	0.8206	0.8173	0.8141	0.8110
0.8317	0.8279	0.8242	0.8207	0.8173	0.8140	0.8109
0.8331	0.8292	0.8255	0.8219	0.8185	0.8152	0.8121
0.8333	0.8293	0.8256	0.8219	0.8185	0.8152	0.8120
0.8371	0.8329	0.8289	0.8252	0.8216	0.8181	0.8148
0.8373	0.8330	0.8290	0.8252	0.8215	0.8180	0.8147
0.8393	0.8350	0.8308	0.8269	0.8234	0.8199	0.8164
0.8395	0.8351	0.8310	0.8271	0.8233	0.8197	0.8163
0.8412	0.8368	0.8327	0.8287	0.8249	0.8213	0.8179
0.8414	0.8370	0.8328	0.8287	0.8249	0.8212	0.8177

己酯的比容值 (cc/g)

800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
0.8920	0.8881	0.8845	0.8815	0.8784	0.8753	0.8723
0.8920	0.8884	0.8849	0.8815	0.8783	0.8752	0.8721
0.8938	0.8901	0.8865	0.8831	0.8796	0.8764	0.8735
0.8939	0.8902	0.8865	0.8830	0.8797	0.8765	0.8733
0.8957	0.8918	0.8881	0.8846	0.8811	0.8779	0.8750
0.8958	0.8919	0.8882	0.8846	0.8812	0.8779	0.8747
0.8976	0.8936	0.8899	0.8862	0.8828	0.8794	0.8763
0.8978	0.8938	0.8900	0.8863	0.8828	0.8794	0.8761
0.8998	0.8956	0.8918	0.8881	0.8844	0.8809	0.8778
0.8999	0.8958	0.8918	0.8881	0.8844	0.8810	0.8776
0.9014	0.8972	0.8932	0.8894	0.8856	0.8821	0.8788
0.9015	0.8973	0.8932	0.8894	0.8857	0.8821	0.8787
0.9026	0.8982	0.8942	0.8903	0.8865	0.8828	0.8793
0.9023	0.8985	0.8943	0.8903	0.8864	0.8827	0.8791

表 3 聚乙烯(支化)

P(bar)			100	200	300	400	600
$B_{(T,0)}$ (bar)	T (°C)						
32184	19.1	EXP.	1.0686	1.0653	1.0621	1.0689	1.0533
		CAL.	1.0687	1.0655	1.0625	1.0595	1.0537
29801	29.0	EXP.	1.0739	1.0704	1.0668	1.0636	1.0573
		CAL.	1.0741	1.0706	1.0673	1.0641	1.0579
27134	41.4	EXP.	1.0806	1.0766	1.0727	1.0693	1.0619
		CAL.	1.0808	1.0770	1.0733	1.0698	1.0631
24348	51.2	EXP.	1.0877	1.0833	1.0791	1.0751	1.0673
		CAL.	1.0879	1.0837	1.0796	1.0757	1.0683
19338	68.5	EXP.	1.1056	1.1002	1.0947	1.0899	1.0805
		CAL.	1.1059	1.1006	1.0955	1.0907	1.0816

表 4 聚甲基丙烯酸正

P(bar)			100	200	300	400	600
$B_{(T,0)}$ (bar)	T (°C)						
17886	73.5	EXP.	0.9726	0.9674	0.9626	0.9579	0.9494
		CAL.	0.9728	0.9678	0.9630	0.9584	0.9499
16838	82.3	EXP.	0.9782	0.9728	0.9676	0.9627	0.9537
		CAL.	0.9783	0.9730	0.9679	0.9631	0.9541
15772	94.5	EXP.	0.9858	0.9800	0.9743	0.9692	0.9598
		CAL.	0.9860	0.9803	0.9749	0.9697	0.9603
15110	105.6	EXP.	0.9932	0.9871	0.9813	0.9759	0.9660
		CAL.	0.9935	0.9875	0.9818	0.9765	0.9666
14179	118.7	EXP.	1.0025	0.9966	0.9898	0.9839	0.9735
		CAL.	1.0028	0.9964	0.9904	0.9847	0.9742
13020	133.1	EXP.	1.0121	1.0051	0.9982	0.9920	0.9807
		CAL.	1.0125	1.0055	0.9989	0.9928	0.9815
12203	146.4	EXP.	1.0215	1.0140	1.0067	0.9999	0.9884
		CAL.	1.0219	1.0144	1.0074	1.0009	0.9890
11361	160.2	EXP.	1.0312	1.0229	1.0151	1.0081	0.9956
		CAL.	1.0316	1.0236	1.0161	1.0091	0.9965
10488	174.3	EXP.	1.0414	1.0321	1.0239	1.0167	1.0024
		CAL.	1.0417	1.0330	1.0249	1.0175	1.0040
9774	187.5	EXP.	1.0505	1.0408	1.0319	1.0237	1.0098
		CAL.	1.0511	1.0417	1.0331	1.0251	1.0108
9173	199.5	EXP.	1.0599	1.0493	1.0400	1.0314	1.0163
		CAL.	1.0602	1.0502	1.0411	1.0327	1.0177

的比容值 (cc/g)

800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
1.0477	1.0425	1.0377	1.0334	1.0282	1.0249	1.0205
1.0483	1.0431	1.0382	1.0334	1.0289	1.0246	1.0204
1.0515	1.0458	1.0405	1.0359	1.0317	1.0278	1.0231
1.0521	1.0465	1.0413	1.0363	1.0315	1.0269	1.0226
1.0555	1.0499	1.0448	1.0394	1.0351	1.0305	1.0258
1.0568	1.0508	1.0451	1.0400	1.0345	1.0298	1.0251
1.0604	1.0541	1.0482	1.0425	1.0375	1.0330	1.0279
1.0614	1.0549	1.0487	1.0429	1.0374	1.0322	1.0272
1.0721	1.0642	1.0572	1.0510	1.0449	1.0394	1.0345
1.0732	1.0654	1.0581	1.0513	1.0449	1.0388	1.0331

丁酯的比容值(cc/g)

800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
0.9417	0.9345	0.9278	0.9217	0.9161	0.9105	0.9057
0.9421	0.9349	0.9281	0.9219	0.9160	0.9105	0.9052
0.9457	0.9381	0.9310	0.9247	0.9188	0.9219	0.9079
0.9459	0.9384	0.9313	0.9248	0.9187	0.9219	0.9075
0.9511	0.9432	0.9358	0.9291	0.9231	0.9173	0.9121
0.9516	0.9436	0.9363	0.9294	0.9231	0.9171	0.9114
0.9571	0.9490	0.9415	0.9346	0.9282	0.9222	0.9166
0.9576	0.9494	0.9418	0.9347	0.9281	0.9220	0.9162
0.9639	0.9554	0.9476	0.9407	0.9431	0.9280	0.9220
0.9647	0.9561	0.9481	0.9408	0.9339	0.9275	0.9215
0.9707	0.9617	0.9531	0.9457	0.9390	0.9323	0.9264
0.9714	0.9622	0.9538	0.9460	0.9388	0.9321	0.9258
0.9778	0.9681	0.9596	0.9517	0.9447	0.9375	0.9312
0.9783	0.9687	0.9599	0.9518	0.9443	0.9373	0.9308
0.9841	0.9741	0.9653	0.9568	0.9496	0.9432	0.9365
0.9852	0.9751	0.9659	0.9574	0.9496	0.9424	0.9356
0.9906	0.9799	0.9707	0.9627	0.9541	0.9479	0.9412
0.9920	0.9813	0.9716	0.9628	0.9546	0.9471	0.9400
0.9974	0.9864	0.9770	0.9683	0.9590	0.9513	0.9448
0.9983	0.9871	0.9770	0.9677	0.9593	0.9514	0.9441
1.0032	0.9919	0.9817	0.9727	0.9641	0.9565	0.9492
1.0045	0.9928	0.9823	0.9727	0.9640	0.9559	0.9484

仍给出了很好地描述,其理论值和实验值之间的偏差均在实验误差(0.0010—0.0020cc/g)之内。

参 考 文 献

- [1] Curro, J. G., *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, 1974, C11 (2), 321
- [2] Simha, R., *J. Chem. Phys.*, 1964, 41, 1884
- [3] Hartmann, B., Haque, M. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1985, 30, 1553
- [4] Olabisi, O., Simha, R., *Macromolecules.*, 1975, 8, 206
- [5] Quach, A., Simha, R., *J. Appl. Phys.*, 1971, 42, 4592
- [6] Quach, A., Simha, R., *J. Macromol. Sci-Phys.*, 1974, B9, 533
- [7] Mckinney, J. E., Simha, R., *Macromolecules*, 1974, 7, 894
- [8] Simha, R., Wilson, P. S., Olabisi, O., *Kolloid-Z. Z. Polym.*, 1973, 251, 402
- [9] Olabisi, O., Simha, R., *Macromolecules*, 1975, 8, 206
- [10] Zoller, P., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21, 3129
- [11] Zoller, P., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, 23, 1051
- [12] Zoller, P., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1978, 22, 633
- [13] Simha, R., Somcynsky, T., *Macromolecules*, 1969, 2, 342
- [14] 柴志宽, *中国科学*, 1967, B8, 809
- [15] Broadhurst, M. G., Mopsik, F. I., *J. Chem. Phys.*, 1970, 52, 3634
- [16] Barker Jr, R. E., *J. Appl. Phys.*, 1967, 38, 4234
- [17] Pastine, D. J. and Warfield, R. W., *Polymer.*, 1981 22, 1754

EQUATION OF STATE FOR POLYMERS IN HIGH PRESSURE

SUN Zhenhua

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

SONG Mo

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica, Guangzhou, Post code: 510650)

YAN Zutong

(Department of Physics, Anhui Normal University, Anhui, Wuhu, Post code: 241000)

ABSTRACT

In this paper, a new equation of state for polymers is derived theoretically. A comparison of the equation with experimental data is made for 6 polymers at different temperatures and pressures. The results obtained show that the equation of state is suitable to describe the isothermal compressing behaviour of polymers in the state without transitions.

Key words Equation of state, Polymer, High pressure