

自由体积理论

Free-volume theory

丁磊

基础知识

- “ 自由体积概述
- “ 自由体积的概念
- “ 一般物质 Van der Waals 自由体积的计算
- “ 等自由体积理论 (**Fox & Flory**)
- “ 自由体积理论中的几个基本方程(**Doolittle & Turnbull-Cohen & WLF**)
- “ 空穴尺寸和正电子湮没(**The Free-volume hole size & Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy**)
- “ 自由体积理论的优缺点 (**Advantages & Disadvantages**)

基础知识

1. 自由体积概述

- “ 自由体积概念的出现最早可追溯到1935年Hirschfelder等人的工作。
- “ 1951年Doolittle为了定量解释简单碳氢化合物的粘滞性也用到了自由体积。
- “ 接着Beuche提出了非晶态物质中堆砌缺陷的自由体积模型。
- “ 1954年Bondi正式给出了自由体积的三种定义。
- “ 经过Ferry、Flory等人的努力形成了比较完整的自由体积理论。

基础知识

- 自由体积包括具有原子尺寸的缺陷和由于原子无规堆砌而产生的空穴。
- 它提供了原子、分子活动的空间。
 - 自由体积理论的作用：
 - 解释或计算聚合物的玻璃化转变
 - 聚合物溶液的混合热
- 分子扩散性质相关的一些现象（溶液熔体的粘度以及传热、导电等）

基础知识

2. 自由体积的概念

由于基本出发点不同，历史上对自由体积出现了多种定义

- 1954年A.Bondi经过总结将自由体积 V_f 分为三类：
 - 1、Van der Waals 自由体积

Van der Waals 自由体积指分子之间未被填满的空间，即：

$$V_f = V - V_m$$

式中 V 为样品的实际测量体积；

V_m 为从X射线衍射数据得到的Van der Waals 体积，即物质按其自身的几何尺寸能堆砌成紧密排列的最小体积。

∴ V_f 亦称几何学自由体积。

基础知识

- 2、热膨胀自由体积

热膨胀自由体积指无定形物质在一定温度下的体积 V 与该物质在0K的体积 V_0 之差，即：

$$V_f = V - V_0$$

- 3、涨落自由体积

由于热运动（分子重心晃动），使得物质中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：

$$V_f = N_A V_\phi$$

式中 V_ϕ 为热运动分子的重心的扫描体积；

N_A 为Avogadro常数。

显然，涨落自由体积是热膨胀自由体积的一部分。

基础知识

3. 一般物质的Van der Waals自由体积的计算

- “ 由于原子、分子之间具有相互作用，Van der Waals 半径定义为势能曲线的极小值对应的分子距离的一半。
- “ 对于成键原子，Van der Waals 半径取决于化学键的核间距
- “ 对非键合原子，Van der Waals 半径取决于原子间的Van der Waals 相互作用（这种作用受温度的影响较大，但是可取平均值）

基础知识

1964年Bondi提出了计算Van der Waals 体积的方法如下：

- “ 设 r_1 、 r_2 分别是原子1和原子2的Van der Waals 半径， l 是共价键长， m 为辅助参数， h_1 、 h_2 对应两个原子球截体的高（如图1），则有：

$$m = \frac{r_2^2 - r_1^2 + l^2}{2l}$$

$$h_1 = r_1 + l - m,$$

$$h_2 = r_2 - m$$

$$V_1 = \pi h_1^2 \left(r_1 - \frac{h_1}{3} \right) \quad V_2 = \frac{4}{3} \pi r_2^3$$

$$\Delta V = \pi h_2^2 \left(r_2 - \frac{h_2}{3} \right)$$

$$V_m = V_1 + V_2 - \Delta V$$

$$v_m = N_A \cdot V_m = N_A \cdot [V_1 + V_2 - \Delta V] \quad (\text{cm}^3/\text{mol})$$

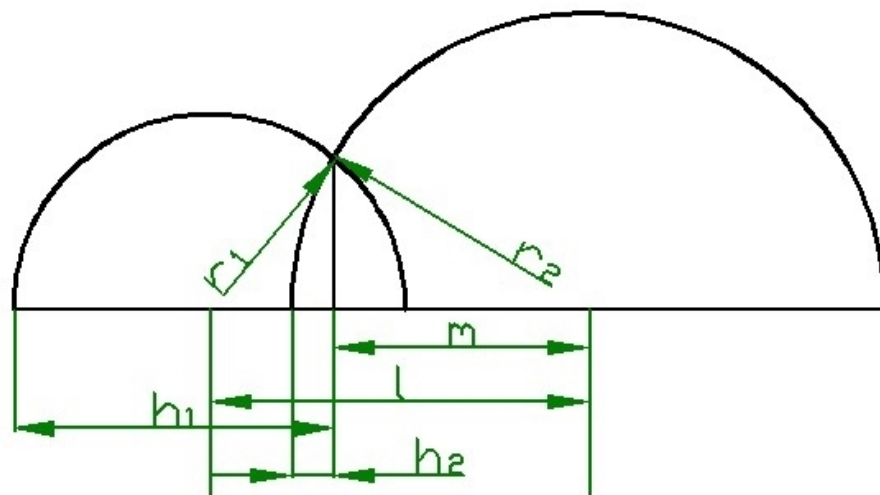


图1 Van der Waals 体积计算方法

基础知识

分子的Van der Waals 体积是组成分子的原子和原子团的Van der Waals 体积之和

聚合物的Van der Waals 体积则是聚合物的基本结构单元的Van der Waals 体积之和

基础知识

表1 部分原子和原子团的Van der Waals半径

原子或原子团	Van der Waals 半径, Å	原子或原子团	Van der Waals 半径, Å
H	1.2	As	2.0
N	1.5	Se	2.0
O	1.4	Br	1.95
F	1.35	Sb	2.2
P	1.9	I	2.15
S	1.85	CH ₃	2.0
Cl	1.80	C ₆ H ₅	1.85

基础知识

4. 玻璃化转变的等自由体积理论

- “ 固体和液体总的宏观体积由两部分组成: 占有体积和自由体积
- “ **占有体积Occupied volume**: 分子或原子实际占有的体积. 是指外推至 0 K 而不发生相变时分子实际占有的体积 V_0
- “ **自由体积Free volume**: 分子间的间隙 V_f , 它以大小不等的空穴无规分散在基体中

$$V_T = V_0 + V_f$$

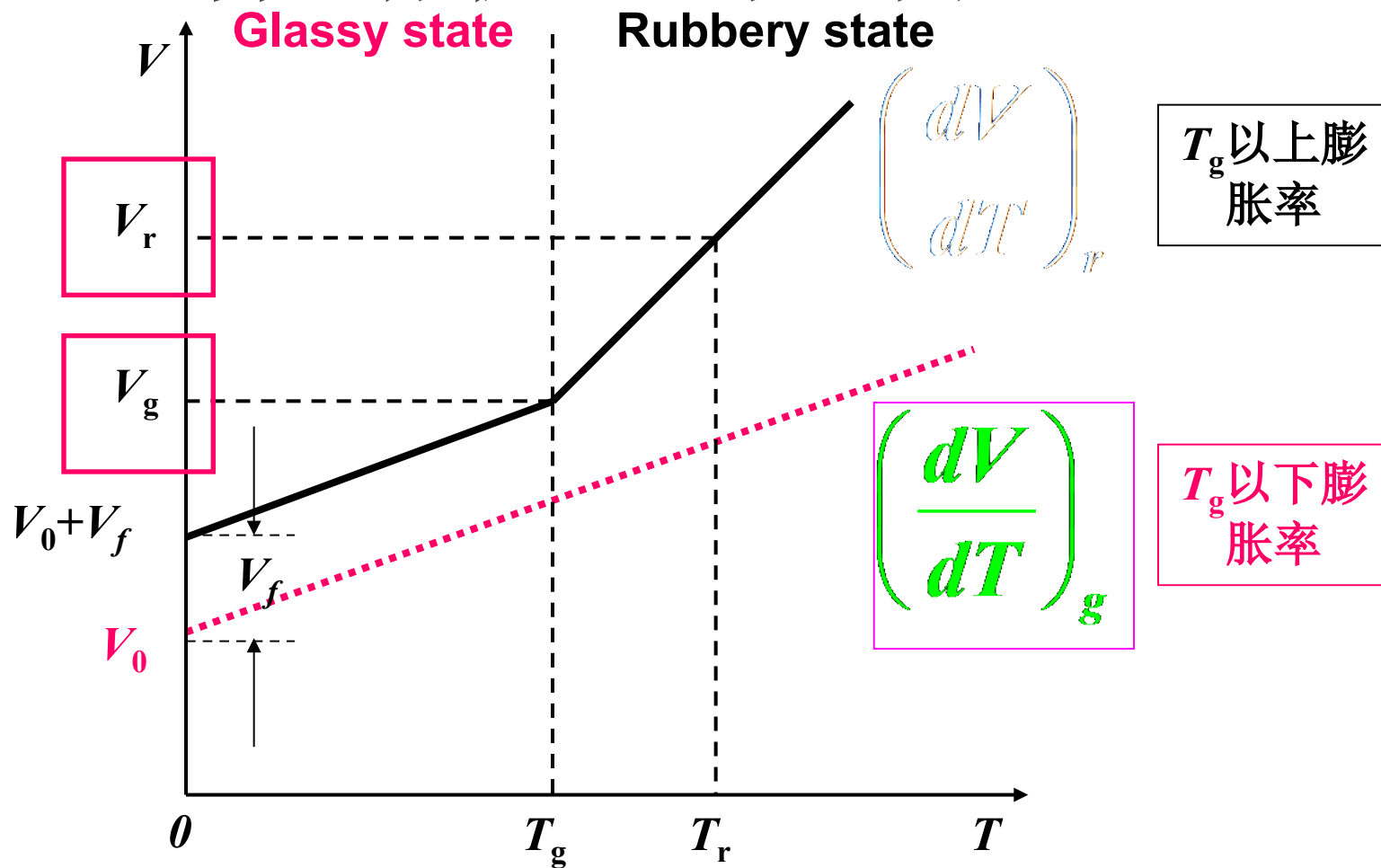
基础知识

体积随温度的变化趋势

- “自由体积理论认为, 玻璃化温度以下时, 链段运动被冻结, 空穴的尺寸和分布基本不变. 即 T_g 以下, 聚合物的 V_f 几乎是不变的. **高聚物体积随温度升高而发生的膨胀是由于固有体积的膨胀**
- “在 T_g 以上时, 链段运动被激发, 高聚物体积随温度升高而发生的膨胀就包括两部分: 固有体积的膨胀和自由体积的膨胀. 因此, **体积膨胀率比 T_g 以下时要大**

基础知识

自由体积理论示意图



基础知识

When $T = T_g$

$$V_g = V_f + V_0 + \left(\frac{dV}{dT} \right)_g T_g$$

V_g – The total volume in T_g temperature

V_f – The free volume below T_g temperature

When $T > T_g$

$$V_r = V_g + \left(\frac{dV}{dT} \right)_r (T - T_g)$$

V_r – The volume at temperature higher than T_g

基础知识

自由体积膨胀率

在 T_g 上下, 体积膨胀率的变化是由于自由体积在 T_g 以上温度时也发生了膨胀

自由体积膨胀率 $\left(\frac{dV}{dT} \right)_f \cdot \left(\frac{dV}{dT} \right)_g$

因此在 T_g 以上某温度时的自由体积 V_{hf} 为:

$$V_{hf} = V_f + T - T_g \left[\left(\frac{dV}{dT} \right)_f \cdot \left(\frac{dV}{dT} \right)_g \right]$$

基础知识

膨胀系数 Coefficient of expansion

- 膨胀系数 α - 单位体积的膨胀率

T_g 以下的膨胀系数(玻璃态)

$$\alpha_g = \frac{1}{V_g} \left(\frac{dV}{dT} \right)_g$$

T_g 以上的膨胀系数(高弹态)

$$\alpha_r = \frac{1}{V_g} \left(\frac{dV}{dT} \right)_r$$

T_g 上下膨胀系数之差

$$\alpha_f = \alpha_r - \alpha_g$$

基础知识

自由体积分数 f

$$f = V_f / V$$

T_g 以下温度的自由体积分数:

$$f = f_g = \frac{V_f}{V_T}$$

T_g 以上温度的自由体积分数:

$$f = \frac{V_{hf}}{V_T} = f_g + \alpha_f (T - T_g)$$

5. 自由体积理论中的几个基本方程

- “ 下面从自由体积模型出发，介绍聚合物自由体积理论中的几个基本方程
- “ 聚合物的粘度 η 是流体阻力的一个表征，粘度和温度的关系最早是用Arrhenius方程表示的：

$$\eta = Ae^{\frac{\Delta E_{\eta}}{RT}}$$

- 式中 Δe_{η} 为粘流活化能（其大小表明了粘度对温度变化的敏感程度）；
 - A为常数。

基础知识

- “ 但是，当聚合物接近玻璃化转变温度时，粘度的温度依赖性大多不遵循Arrhenius方程。
- “ 后来Doolittle、Turnbull-Cohen、Williams-Landel-Ferry从自由体积理论出发，提出了适用于更宽温度范围的半经验关系。

基础知识

5.1 Doolittle粘度方程

- “ Doolittle 对正烷烃分子用外推法得到了分子的极限比体积 V_0 (指液体在绝对零度也不发生相变和缔合所能收缩到的最小体积，作为分子的占有体积)，则自由体积 V_f

$$V_f = V - V_0$$

自由体积分数 f

$$f = V_f / V$$

基础知识

“不同温度下液体粘度与本身的自由体积相关——
Doolittle半经验公式：

$$\eta = A \exp\left(\frac{BV_0}{V_f}\right)$$

或

$$\ln \eta = \ln A + B \left(\frac{1}{f} - 1 \right)$$

式中， A 、 B 为常数， f 为自由体积分数。

实验结果表明，对几乎所有材料而言， $B \approx 1$

基础知识

5.2 Turnbull-Cohen 方程

- “ 假设体系中的分子运动是局限于周围其它分子所形成的一个框圈中，偶尔发生的密度涨落形成了一个空穴，当该空穴的尺寸大到足以使分子发生明显位移时，在第一个分子还未回复到原来位置时，另一个邻近的分子已经跃迁到这个空穴中，这样的位移会引起扩散运动。
- **Turnbull-Cohen** 假定这种运动是框圈中分子横跨空穴的平动（即扩散是由于体系中的自由体积重新分布引起的，不是活化作用的结果，不会改变体系的能量）。

根据统计力学证明在圈内产生的自由体积 v 的几率为：

$$P(v) = \left(\frac{\gamma}{v_f}\right) e^{-\frac{\gamma v}{v_f}}$$

基础知识

$$P(v) = \left(\frac{\gamma}{v_f}\right) e^{-\frac{\gamma v}{v_f}}$$

- “ 式中 γ 为重叠因子，用于修正各原子自由体积之间的重叠， $0.5 \leq \gamma \leq 1$ ，
 $\gamma = 0.5$ 表示自由体积完全重叠；
 $\gamma = 1$ 表示自由体积完全不重叠。

基础知识

设 v^c 是发生扩散的临界空穴体积

则出现一个临界空穴的几率是：

$$P(v^c) = \int_{v_c}^{\infty} P(v) dv$$
$$= e^{-\frac{\gamma v^c}{v_f}}$$

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/147155000012010001>