

[ 研究简报 ]

# 聚物流体的范德华凝聚行为

乔宝福, 赵得禄

(中国科学院化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室, 北京 100080)

关键词 范德华作用; 聚物流体; 相图; 蒸气压; 负压强

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)09-1779-03

范德华作用是存在于小分子间和聚合物的重复单元间的作用能. 单个分子由于范德华相互作用凝聚成相.

本文研究了由聚合物的范德华作用导致的凝聚行为. 研究发现, 尽管聚合物同小分子的相行为的形成原因不同(聚合物体系的相行为是由动能、构象熵项和范德华作用能三项相互竞争的结果, 而小分子的相行为是由动能和范德华作用能相互竞争的结果), 但是它们表现出了极为相似的相行为.

## 1 理论基础

在格子模型中采用无规自避链, 只考虑最近邻相互作用来模拟范德华作用, 我们从统计热力学的角度提出了一个聚合物纯流体的理论<sup>[1]</sup>. 在该理论中, 聚合物的状态方程可以用下式表示:

$$P_r = T_r \left\{ \phi/N - [\phi + \ln(1 - \phi)] - [z - 2 + (2/N)] \phi^2 \frac{e^{1/2 T_r} - 1}{\phi(e^{1/2 T_r} - 1) + 1} \right\} \quad (1)$$

式中,  $T_r = T/T^*$ ,  $T^* = -z\varepsilon/2k$ ,  $P_r = P/P^*$ ,  $P^* = kT^*/\alpha^*$ ,  $\phi = 1/V_r = V^*/V$ ,  $V^* = nN\alpha^*$ , 下标  $r$  和上标  $*$  分别表示该性质为约化量和特征量,  $\varepsilon$  为链段间的范德华作用能,  $P$ ,  $V$ ,  $T$  分别是压强、体积和温度,  $z$  是格子体系的配位数,  $k$  为 Boltzmann 常数,  $\alpha^*$  为单位格子的体积,  $n$ ,  $N$  和  $\phi$  分别为聚合物的分子数、链长和体积分数.

## 2 结果与讨论

在聚合物体系中, 动能项变成了小分子体系的  $1/N$  倍. 构象熵项是聚合物区别于小分子的特有的贡献项. 动能项和构象熵产生的排斥力同范德华作用产生的吸引力平衡的结果是聚合物体系处于一个稳定的凝聚状态. 计算在三维格子模型中进行, 即  $z=6$ . 首先通过联立  $\partial P_r/\partial V_r = 0$  和  $\partial^2 P_r/\partial V_r^2 = 0$ , 计算出聚合物约化临界点的链长依赖性(表 1). 随分子量的增加, 约化临界温度趋近于一个恒定值, 这是以前的文献没有报道过的. 约化临界压强和约化临界体积都与链长有一定的标度关系(图 1).

Table 1 The reduced critical points at different chain lengths with  $z=6$

$N$	$T_{r,c}$	$P_{r,c}$	$V_{r,c}$
1	0.458	$6.98 \times 10^{-2}$	2.30
10	0.831	$6.19 \times 10^{-3}$	4.65
100	1.167	$3.27 \times 10^{-4}$	12.05
1 000	1.328	$1.25 \times 10^{-5}$	35.71
10 000	1.386	$4.19 \times 10^{-7}$	111.11
100 000	1.406	$1.35 \times 10^{-8}$	333.33
$\rightarrow \infty$	$\rightarrow 1.415 0$	$\rightarrow$	$\rightarrow \infty$

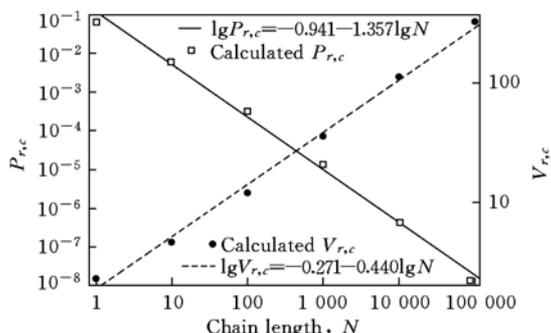


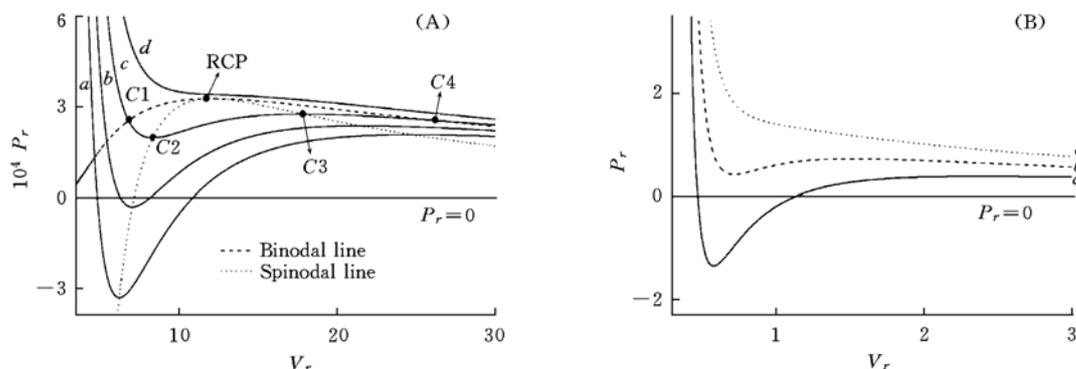
Fig. 1 The scaling relations between the reduced critical pressure and the chain length, and the reduced critical volume and the chain length in cubic lattice model

收稿日期: 2005-12-31.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50521302)资助.

联系人简介: 赵得禄(1942年出生), 男, 研究员, 博士生导师, 从事聚合物热力学理论研究. E-mail: zhaodl@iccas.ac.cn

从表 1 可以看出, 在链长为有限值的前提下, 链长对体系的约化临界量只有定量的影响, 因此取  $N=100$  的体系作为研究对象. 图 2(A) 是用约化量表示的聚物流体的相图. 选取了约化温度接近于其临界值的几组曲线作为研究对象以便能够全面研究聚合物的相图.



**Fig. 2 Pressure (reduced)-volume (reduced) diagrams of polymer at different reduced temperatures with  $N=100$  and  $z=6$ (A) and van der Waals non-ideal fluid at different reduced temperatures(B)**

(A) a.  $T_r=1.11$ ; b.  $T_r=1.13$ ; c.  $T_r=1.15$ ; d.  $T_r=1.17$ . C1 and C4, liquid-gas equilibrium points; C2 and C3, metastability limit points; RCP, Reduced Critical Point. (B) a.  $T_r=0.7$ ; b.  $T_r=0.9$ ; c.  $T_r=1.1$ . See P.261 in ref. [2].

图 2 还给出了范德华非理想流体的相图<sup>[2]</sup>. 尽管范德华非理想流体的相行为是动能与范德华作用能平衡的结果, 有别于聚物流体的情况, 但可以看出它们的相图相似: (1) 约化温度高于其临界值时压强单调递减, 聚合物呈气体状态[如图 2(A)的曲线 d]; (2) 约化温度低于其临界值时的  $P_r, V_r, T_r$  行为可以用图 2(A)中的曲线 a, b 或 c 表示. 以曲线 c 为例, 它被 4 个点(C1 和 C4 是液气平衡点, C2 和 C3 是亚稳态的极限点)分成 5 部分: 点 C1 左边的部分是液体部分; C1 和 C2 之间是过热液体区间; C2 和 C3 之间违反  $(\partial P/\partial V)_T < 0$  的稳定条件, 是不存在的<sup>[2]</sup>; C3 和 C4 之间是过冷气体; C4 点右边的部分是气态区间.

这种相似性是由于聚物流体体系的动能随着链长的增加迅速下降, 但由于构象熵的存在, 它们的加和与范德华作用能的平衡关系得以保持.

由于实验中一直没有观察到聚合物的蒸气压, 人们大都认为蒸气压只能存在于小分子体系. 其实, 早在 1976 年, Sanchez 和 Lacombe<sup>[3]</sup> 就从理论上提出纯聚物流体是有蒸气压的. 本文进一步证实了他们的观点[图 2(A)]. 从表 1 和图 2 可以看出, 随着链长增加, 对应的约化临界点会向右下方移动, 即随着链长的增加, 聚合物的蒸气压存在的区间会越来越小. 在链长无穷大时, 蒸气压完全消失, 而且体系的实际温度一般远小于临界温度, 这意味着体系的液-气平衡蒸气压远小于其临界值. 因此实验上观察不到聚合物的蒸气压.

从图 2 还可看到负压强现象<sup>[4]</sup>. 通过对式(1)的计算发现, 范德华作用能在一定的区间会超过动能项和构象熵的加和而占主导地位, 吸引力大于排斥力的结果是聚合物体系向内收缩, 这就是负压强产生的原因. 而在其余的区间是动能项和构象熵的加和占主导地位, 聚合物对外界容器有推力作用, 这时产生正压强. 气体不能有负压强存在是因为范德华作用会使它塌缩成液体或固体. 固体和液体存在负压强是体系内产生空穴的结果.

事实上, 早在 1850 年 Berthelot<sup>[5]</sup> 就系统地研究了负压强下的小分子液体. 近些年来, 负压强也受到了越来越多研究工作者的重视<sup>[6~15]</sup>. 聚合物溶液和共混体系的负压强已有实验报道<sup>[8~15]</sup>. 本文的研究结果表明, 聚合物纯流体的负压强同范德华非理想流体的负压强在如下方面是定性一致的:

- (1)  $P_r \sim V_r$  曲线在所有的区间都是连续的, 无论压强是正值还是负值;
- (2) 在链长和配位数固定的情况下, 当约化温度低于某一特定值时负压强现象就会出现;
- (3) 聚合物所能承受的最大负压强可以由  $(\partial P_r/\partial V_r)_{z, N, T_r} = 0$  和  $P_r < 0$  联立得到, 该值也称为空穴的均相成核极限<sup>[10]</sup>;
- (4) 负压强是一种亚稳状态, 只能存在于过热液体区间.

由图 2 还发现, 由于链长的影响, 聚物流体的负压强同范德华非理想流体的负压强在定量上有很大的差异.

### 3 结 论

本工作考虑的是聚合物/空格子体系, 对于聚合物/溶剂双组分体系, 式(1)仍适用, 但需用 $(\varepsilon_{PP} + \varepsilon_{SS} - 2\varepsilon_{PS})$ 代替 $\varepsilon$ <sup>[1,15]</sup>. 因此, 本文的计算结果在聚合物溶液中具有很明显的应用价值.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Li X. , Zhao D. . J. Chem. Phys. [J], 2002, **117**: 6803—6809
- [ 2 ] Landau L. D. , Lifshitz E. M. . Statistical Physics, 3rd Ed. [M], Oxford: Butterworth Heinemann, 1980
- [ 3 ] Sanchez I. C. , Lacombe R. H. . J. Chem. Phys. [J], 1976, **80**: 2352—2362
- [ 4 ] Imre A. , Van Hook W. A. . Chem. Soc. Rev. [J], 1998, **27**: 117—123
- [ 5 ] Berthelot M. . Ann. Chim. (Phys.) [J], 1850, **30**: 232—237
- [ 6 ] Zheng Q. , Durben D. J. , Wolf G. H. *et al.* . Science [J], 1991, **254**: 829—832
- [ 7 ] Pool P. H. , Sciortino F. , Essmann U. *et al.* . Nature [J], 1992, **360**: 324—328
- [ 8 ] Imre A. , Van Hook W. A. . J. Polym. Sci. , Part B: Polym. Phys. [J], 1994, **32**: 2283—2287
- [ 9 ] Imre A. , Van Hook W. A. . J. Polym. Sci. , Part B: Polym. Phys. [J], 1997, **35**: 1251—1259
- [ 10 ] Imre A. , Martinas K. , Rebelo L. P. N. . J. Non-Equilib. Thermodyn. [J], 1998, **23**: 351—375
- [ 11 ] Imre A. R. . Chinese J. Polym. Sci. [J], 2003, **21**: 241—249
- [ 12 ] Trevena D. H. . Cavitation and Tension in Liquids [M], Bristol: Adam Hilger, 1987
- [ 13 ] Debenedetti P. G. . Metastable Liquids: Concepts and Principles [M], Princeton: Princeton University Press, 1996
- [ 14 ] Imre A. R. , Maris H. J. , Williams P. R. . Liquids under Negative Pressure [M], Dordrecht: Kluwer, 2002
- [ 15 ] Li X. , Zhao D. . J. Chem. Phys. [J], 2003, **119**: 3996—4004

## Van der Waals Condensed Behavior of Polymer Fluids

QIAO Bao-Fu, ZHAO De-Lu\*

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Institute of Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract** The condensed behavior of polymer fluids were studied based on the van der Waals interaction. By comparing the phase diagram of pure polymer fluids and that of van der Waals non-ideal fluids, it is found that (1) pure polymer fluids show a similar phase diagram to van der Waals non-ideal fluids; (2) the differences between the phase diagrams were caused by the difference of chain lengths. It is explained that why the vapor pressure of polymer is hard to detect and why the negative pressure can exist in polymer liquids. It is also found that some scaling relations exist between the reduced critical pressure and the chain length, and the reduced critical volume and the chain length.

**Keywords** Van der Waals interaction; Polymer fluid; Phase diagram; Vapor pressure; Negative pressure  
(Ed. : W, Z)