

教 学

WLF 方程——链段运动的特殊温度依赖关系^{*}

何平笙

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: WLF 方程是特殊的运动单元——链段运动所服从的特殊温度依赖关系。链段运动时内能的变化是不重要的, 主要发生的是熵的变化。原因是高分子的“大”, 量变必然引起质变, 量“大”引起的质变是新的结构参数“柔性”的产生, 产生聚合物特有的橡胶高弹性, 并具有自己特有的温度依赖关系——WLF 方程。

关键词: WLF 方程; 链段运动; 自由体积

WLF (Williams-Landel-Ferry) 方程

$$\ln a_T = \ln \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right) = - \frac{C_1 (T - T_s)}{C_2 (T - T_s)} \quad (1)$$

是高分子科学中一个非常具有特性的方程, 它反映的是高分子链段运动特有的温度依赖关系。

大凡学过物理化学的人都知道, 几乎所有分子运动的温度依赖性规律都服从阿累尼乌斯(Arrhenius)方程

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta H / RT} \quad (2)$$

这里 τ 是体系的某物理量(弛豫时间); ΔH 是活化能; R 是气体常数; T 为绝对温度。的确, 高分子链的整链运动(流动)或者是高分子链中比链段小的运动单元(链节, 基团等)与温度的关系都可用式(2)的阿累尼乌斯方程来描述。惟有高分子链段运动的温度依赖关系不服从阿累尼乌斯方程, 这是很特别的。到底是什么原因使链段运动的温度依赖关系偏离阿累尼乌斯方程呢? 要回答这个问题, 必须要对高分子的链段运动有一个深刻的认识。

与小分子化合物相比, 聚合物的最大特点就是“大”, 它由很大数目($10^3 \sim 10^4$)的结构单元以化学键相连而成的, 而每一个结构单元又相当于一个小分子化合物。就是因为这个“大”, 量变导致质变, 引起聚合物在结构、分子运动和一系列物理性能上与小分子化合物有着本质的差别, 链段就是这许多差别中的一个。

大多数高分子主链由 σ 电子云的 C—C 单键组成, 由于它的轴对称性, 第一个 C 可以相对于第二个 C 而绕轴旋转—内旋转, 一个 C—C 单键中两个碳原子上的原子或基团呈反式、左旁式和右旁式三种构象时位能最低, 构象最稳定, 这三种构象的分子称为内旋转异构体。这样, 一个由 1000 个 C—C 单键所组成的高分子主链就可能有 $3^{1000} = 1.3 \times 10^{477}$ 个不同的内旋转异构体, 达天文数字之

^{*} 基金项目: 中国科学技术大学教学改革基金资助项目(YL5196);

作者简介: 何平笙(1940年—), 男, 中国科学技术大学教授, 博士生导师。研究领域为热固性树脂的固化, 聚合物的宏观单晶体, LB膜, 软刻蚀等。发表论文 170 余篇。长期从事高分子物理的教学和教学研究工作。

多。由于热运动,分子的构象在时刻改变着,因此高分子链的构象是统计性的。不受外力作用的孤立分子链呈伸直构象的几率极小,而呈蜷曲的构象的几率极大,使构象熵达极大。内旋转越自由,蜷曲的程度越大。这种高分子链以不同程度蜷曲的特性称为柔性,柔性是由量变到质变在聚合物结构上的重要表现,它是聚合物分子特有的,是聚合物许多特性的根本。当然,由于键角的限制和空间位阻,高分子链中的单键旋转时相互牵制,一个键转动,要带动附近一段链一起运动,内旋转不是完全自由的,这样即便在非常柔顺的高分子链中,每个键也不能成为一个独立的运动单元,但是只要高分子链足够长,由若干个键组成的一段链就会作用得像一个独立的运动单元,这种高分子链上能够独立运动的最小单元称为链段。由这样定义的链段之间是自由联结的,链段的运动是通过单键的内旋转来实现的,甚至高分子的整链移动也是通过各链段的协同移动来实现的。新的结构的产生一定伴随出现一些特异的性能和具有一些特殊的规律。WLF 方程就是这些特殊规律中的一个。

WLF 方程最早是从验算时温转换的大量实验事实中总结出来的。在对许多非晶态聚合物作包含十几个时间数量级的主曲线时,Williams, Landel 和 Ferry 发现对所有非晶态聚合物,为把在不同温度下作的仅几个时间数量级的实验模量-温度曲线水平位移叠合成一条主曲线,在时间轴上的水平位移 a_T (在温度 T 时的弛豫时间 τ 和在温度 T_0 时的弛豫时间 τ_0 之比)与温度 T 的关系(以 T_g 作为参考温度)是

$$\log a_T = -17.4(T - T_g)/(51.6 + T - T_g) \quad (3)$$

从自由体积概念出发可以对 WLF 方程作出理论推导。根据位移因子 a_T 的定义,

$$a_T = \tau/\tau_0 = (\rho_0 T_0/\rho_T T)(\eta_T/\eta_0)$$

在实验温度范围内,聚合物密度的变化是很小的,温度又是取开氏温标,故温度改正项(T_0/T)也不很大,并且 T 大即 ρ 小, T_0 小则 ρ_T 大,因此项($\rho_0 T_0/\rho_T T$)一般可近似地取 1,则

$$a_T = \tau/\tau_0 \approx \eta_T/\eta_0$$

这样,位移因子就变成了不同温度下的粘度之比。有关粘度的分子理论是极为复杂的。按一般的理解,粘度是分子间相互运动时的摩擦阻力。但如果沿着摩擦阻力的思路想下去,并不能行得通,因此我们必须换一个思路来考虑粘度的问题,那就是把摩擦阻力考虑为运动单元所具有的活动空间。如果运动单元之间有较强的活动空间,摩擦阻力就小,粘度也小,反之亦然。

$$1/\eta \propto (V - V_0)$$

这里 V 是液体总的宏观体积, V_0 是外推至绝对温度零度而不发生相变液体分子实际占有的体积,则

$$V_f = V - V_0$$

就表示液体中空穴的部分,叫做自由体积。也就是说液体粘度是与它本身的自由体积有关的,它们的确切关系由 Doolittle 公式给出

$$\eta = A e^{B V_0/V_f} \text{ 或 } \ln \eta = \ln A + B(V_0/V_f)$$

A 和 B 都是常数。

把这公式应用于聚合物。若选择玻璃化温度 T_g 作为参考温度,并以聚合物的比容 v 来近似代替 V_0 ,经过常规的运算和引入聚合物中重要的自由体积分数 f_g (自由体积占总体积的分数)参数,可求得位移因子的(以 10 为底的)对数为

$$\lg a_T = \lg(\eta_r/\eta_{T_g}) = -\frac{B}{2.303f_g} \left[\frac{T-T_g}{(f_g/\alpha) + T-T_g} \right] \quad (4)$$

实验结果表明常数 B 对几乎所有材料都是一个十分接近 1 的数。比较式(4)和由实验得到的 WLF 方程(3), 可以求得在玻璃化温度的自由体积分数为

$$f_g = 0.025$$

和自由体积的热膨胀系数为 $\alpha=4.8 \times 10/^\circ\text{C}$ 。这表明在玻璃化温度 T_g , 高聚物的自由体积占它总体积的 2.5%。

当然不一定选取高聚物的玻璃化温度作为参考温度, 对任意选择的参考温度 T_s , WLF 方程为

$$\lg a_T = \frac{C_1(T-T_s)}{C_2 + (T-T_s)} \quad (5)$$

如果我们把由实验得到的 α_T 值来凑合 WLF 方程(3)而又保持 C_1 和 C_2 不变, 则可以改变参考温度 T_s 的选择。用于这样目的 WLF 方程是

$$\lg a_T = -\frac{8.86(T-T_s)}{101.6 + (T-T_s)} \quad (6)$$

由这样选取的 T_s 一般大约在它的玻璃化温度 T_g 附近正负 50°C 处, 即 $T_s = T_g \pm 50^\circ\text{C}$ 。

尽管 WLF 方程在实际中得到广泛的应用和与实验良好的符合, 但它毕竟是基于链段这样一个高分子中的特殊分子单元的运动而提出来的, 并且在理论推导过程中作了许多近似。使用时要有一定的条件。当然最主要的限制是它所适用的对象一定是链段运动, 而不能是其它运动单元的运动。具体则表现在 WLF 方程适用的温度范围上。事实上, 在温度低于 T_g , WLF 方程就不适用了, 温度低于玻璃化温度, 链段运动已被冻结, 高分子链中可能的运动单元是比链段更小的单元(链节、小侧基、曲柄运动等等); 另一方面, 温度很高时 WLF 方程就归一于阿累尼乌斯方程, 高分子链已可以发生质量中心的整链运动, 即发生流动。它们的运动的单元和机理都与链段运动不同, 服从更为普适的阿累尼乌斯方程。WLF 方程的适用范围只能是在 $T_g < T < T_g + 100^\circ\text{C}$ 。这是与它的物理含义是一致的。

除了以上的意义外, WLF 方程还有其它几个很有用的启示。

(1) 玻璃化转变的等自由体积理论, 即所有的聚合物都在自由体积分数为 0.25 时发生玻璃化转变;

(2) 如果把 $\lg a_T - 1/T$ 作图是一曲线(服从 WLF 方程), 那么这个弛豫过程就是玻璃化转变。反之, $\lg a_T - 1/T$ 是一条直线(服从阿累尼乌斯方程)。这个弛豫过程就是次级转变, 由此可以来明确判断聚合物的玻璃化转变;

(3) 为玻璃化转变的热力学理论提供了理论基础, WLF 方程是非常特殊的。让我们来仔细看一下 WLF 方程的式(3)。等式右边分式的分母是 $(51.6 + T - T_g)$, 重要的是这里有一个负号。如果温度 $T = T_g - 51.6$, 即 $51.6 + T - T_g = 0$, 则右边分式将成为无穷大, 其物理意义是把无限大时间标尺的实验向有限时间标尺移动时, 移动因子将取无穷大, 在物理上就是一个相变。因此, 在真正分子的水准上, WLF 方程也告诉我们, 可能不是 T_g , 而是在 $T = T_g - 51.6$ 的温度(这个温度一般记作 T_2), 聚合物的性能有一个质的飞跃。这个 T_2 就是考虑中的热力学二级转变温度, 由此而引出了原是弛豫运动的玻璃化转变被认为是热力学二级相变的可能。

作为结语, WLF 方程是特殊的运动单元——链段运动所服从的特殊温度依赖关系。链段运动

的特殊性表现在它可以在整链质量中心不移动的前提下发生运动,并且在链段运动时内能的变化是不重要的,主要发生的是熵的变化。其最根本的原因还是高分子的“大”,量变必然引起质变,量“大”引起的质变是新的结构参数“柔性”的产生,从而产生聚合物特有的橡胶高弹性,并具有自己特有的温度依赖关系——WLF 方程。

参考文献:

- [1] 徐种德,何平笙,周漪琴,马德柱.高聚物的结构和性能.北京:科学出版社,1981、1983、1986、1987:250;第二版 马德柱、何平笙、徐种德、周漪琴,1995、1998、1999,274.
- [2] 何平笙.高聚物的力学性能,合肥:中国科学技术大学出版社,1997,110.
- [3] 何曼君、陈维孝、董西侠.高分子物理,上海:复旦大学出版社,1990,358.
- [4] 托马斯主编.聚合物的结构与性能,施良和,沈静姝,等译.北京:科学出版社,1999,355.

WLF Equation—the Special Temperature Dependence of Segment Motion

HE Ping-sheng

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: WLF equation is the special temperature dependence of motion of segment—the special motion unit in polymer. The change of energy is not important in the motion of segment. The most important, alternatively, is the change of entropy. The reason is “giant” of macromolecule only, which causes a new parameter of structure—flexibility, its special temperature dependence of motion of segment—WLF equation and the special mechanical properties—rubber elasticity.

Key words: WLF equation; Segment; Free volume

(上接第 60 页)

Suspended Emulsion Polymerization

WEI Zhen-li, BAO Yong-zhong, WENG Zhi-xue, HUANG Zhi-ming

(Institute of Polymer Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The development of studies on a new polymerization process, suspended emulsion polymerization (SEP), was reviewed in this paper. The unique characteristics of SEP are showed by comparing it with suspension polymerization and emulsion polymerization. The mechanism of SEP and influences of suspending agent, surfactant and water/oil ratio on the particle morphology are also reviewed.

Key words: Suspended emulsion polymerization; Vinyl chloride; Acrylonitrile; Methylacrylate; Particle morphology