

## 深入剖析高分子物理中自由体积的科学内涵、测试方法及其应用

肖承义, 孙晓丽, 张晨, 李韦伟\*

北京化工大学材料科学与工程学院, 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029

**摘要:** 自由体积概念起源于液体黏度研究, 后由Fox和Flory应用于高分子材料玻璃化转变, 成为解析高分子物理现象的关键工具。当前教学中对自由体积探讨不足, 本文概述了自由体积的起源、定义和应用, 探讨了测试方法, 并深入研究了自由体积与高分子物理性能的联系。本研究旨在深化学生对自由体积概念的理解, 促进对高分子物理过程的全面把握, 激发学习兴趣和科研热情。

**关键词:** 高分子物理; 自由体积; 玻璃化温度; 黏度; 机械性能

**中图分类号:** G64; O6

## An In-Depth Analysis of the Scientific Connotations, Testing Methods, and Applications of Free Volume in Polymer Physics

Chengyi Xiao, Xiaoli Sun, Chen Zhang, Weiwei Li \*

State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China.

**Abstract:** The concept of free volume originated from the study of liquid viscosity and was later utilized by Fox and Flory in the analysis of the glass transition in polymer materials, establishing itself as a crucial tool for understanding various physical phenomena in polymers. However, there is currently a lack of comprehensive discussion on free volume in educational contexts. This paper provides an overview of the origin, definition, and applications of free volume, explores different testing methods, and investigates the relationship between free volume and the physical properties of polymers. The study aims to deepen students' understanding of the free volume concept, promote a comprehensive grasp of polymer physical processes, and inspire interest and enthusiasm for scientific research.

**Key Words:** Polymer physics; Free volume; Glass transition temperature; Viscosity; Mechanical properties

高分子物理学, 是一门研究高分子材料物理性能的学科, 对理解高分子材料的结构与性能之间的关系至关重要。北京化工大学材料科学与工程学院的高分子材料与工程专业, 作为国家高分子工业人才培养的重要基地, 具有完备的高分子学科教学体系。其中,《高分子物理》为国家级一流本科课程, 采用循序渐进的教学思路, 从分子结构、单链行为、溶液性质到聚集态结构、流体力学基础以及材料的宏观力学性能等。课程的教学目标是让学生掌握高分子的结构、结构演化与运动规律及其物理和机械性能的基本概念、基本原理和基本研究方法, 为高分子材料的设计、改性、加工和应用奠定坚实的专业基础。

收稿: 2024-03-23; 录用: 2024-05-20; 网络发表: 2024-09-06

\*通讯作者, Email: liweiwei@iccas.ac.cn

基金资助: 北京市高等教学学会 2023 年面上项目

其中,自由体积是高分子物理的核心概念之一,不仅揭示了高分子链段运动的空间大小,还直接关系到高分子的各种物理和化学性质,在分子物理学中占据了举足轻重的地位,成为解析高分子溶液黏度、玻璃化温度以及增塑等核心物理现象不可或缺的理论工具。通过自由体积理论,我们能够更加深入地理解高分子链的构象、分子间的相互作用以及高分子材料的宏观性质之间的关系。同时,自由体积理论也为高分子材料的设计、合成以及性能优化提供了重要指导。然而,由于分子物理学的复杂性和深奥性,学生可能需要更长时间的消化和理解。尽管自由体积理论在分子物理学中具有如此重要的地位,但在当前的高分子物理教学中,对自由体积的探讨尚显片面。许多教材和教学资料往往仅将自由体积简单定义为固有体积之外的部分,缺乏对其科学内涵的深入剖析。因此,对高分子材料中自由体积的精确定义、理论发展及其科学内涵的系统梳理显得尤为关键。

本文旨在深入剖析自由体积在分子物理学中的科学内涵、测试方法及其应用。通过对自由体积概念的起源、发展及其在不同材料科学领域中的应用进行概述,明确自由体积在不同体系中的具体定义。同时,详细探讨高分子材料中自由体积的测试方法,为准确量化自由体积提供科学依据。最后,深入研究自由体积与高分子材料的黏度、玻璃化温度、聚合物混溶性以及增塑之间的内在联系,揭示自由体积理论在分子物理研究中的重要作用。通过本文的梳理,期望可以深化学生对自由体积概念的理解,促进他们对自由体积理论与分子物理过程间相互关系的全面把握,进而激发他们的学习兴趣和科研热情。

自由体积的概念起源于对液体黏度的研究,它描述了液体分子间未被占据的空间。这一概念在物理学和化学领域引起了广泛关注,并为理解液体的流动性和相互作用提供了重要视角。随后,高分子领域科学家Fox和Flory进一步将自由体积理论应用于高分子材料的玻璃化转变研究,从而开启了自由体积在分子物理学中的新篇章。通过引入自由体积的概念,成功解释了高分子材料在玻璃化转变过程中的一系列物理现象,如分子链的运动受限、材料性质的突变等。这一理论的提出,不仅深化了人们对高分子材料玻璃化转变的理解,也为分子物理学的发展注入了新的活力。经过七十余年的发展,自由体积的概念得到了极大的扩展与深刻的认识,相关理论也被成功地引入到金属玻璃、分子扩散、流体黏度等各个领域(图1),下文我们也将详述对自由体积认识的历史过程。

## 1 自由体积的科学内涵

自由体积在《高分子物理》教材<sup>[1]</sup>中的定义为:分子间的间隙,或固有体积(分子的范德华体积)之外的体积。在另一本《高分子物理》教材<sup>[2]</sup>中的定义为:未被分子占据的空穴总称为自由体积。这些定义均源于Fox-Flory的自由体积理论,该理论在历经数十年的研究与发展后,对于自由体积的认知亦有所深化与拓展。接下来,我们将对自由体积定义的发展历程进行一番简要的梳理与介绍,各个时期自由体积定义的改变和特点总结在表1中。

1937年,Eyring和Hirschfelder在研究液体黏度时<sup>[3]</sup>,第一次提出了“自由体积”(free volume)的概念,并定义为:

$$V_f = (2V_1^{1/3} - 2d)^3 \quad (1)$$

式中的 $V_f$ 代表自由体积, $V_1$ 是指液体的总体积除以液体中的分子数, $d$ 指分子的不可压缩直径。很明显,该定义是假设液体分子呈现立方堆积模式,自由体积的涵义是液体总体积减去液体分子的范德华(van der Waals)体积。为了对液体平衡和输运性质进行计算,1954年,A. Bondi等<sup>[4]</sup>对自由体积进行了定义,并细分为三类,即范德华自由体积、热膨胀自由体积和涨落自由体积。其中,根据范德华定义的自由体积称为Empty Volume,即 $V_f = V_T - V_w$ ,这里 $V_T$ 指温度为 $T$ 时的宏观体积( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), $V_w$ 指通过X射线衍射或气体动力学方法获得的范德华尺寸;热膨胀自由体积定义为 $V_f = V_T - V_0$ ,其中 $V_0$ 是分子结晶状态在0 K时所占据的体积。因此,膨胀体积是由热运动产生的额外的体积,它必须始终小于范德华自由体积;涨落自由体积定义为 $V_f = N_A V_Q$ , $N_A$ 是阿伏伽德罗常数, $V_Q$ 代表分子热振动重心扫过的体积,这部分的自由体积定义与Eyring-Hirschfelder定义的自由体积一致。

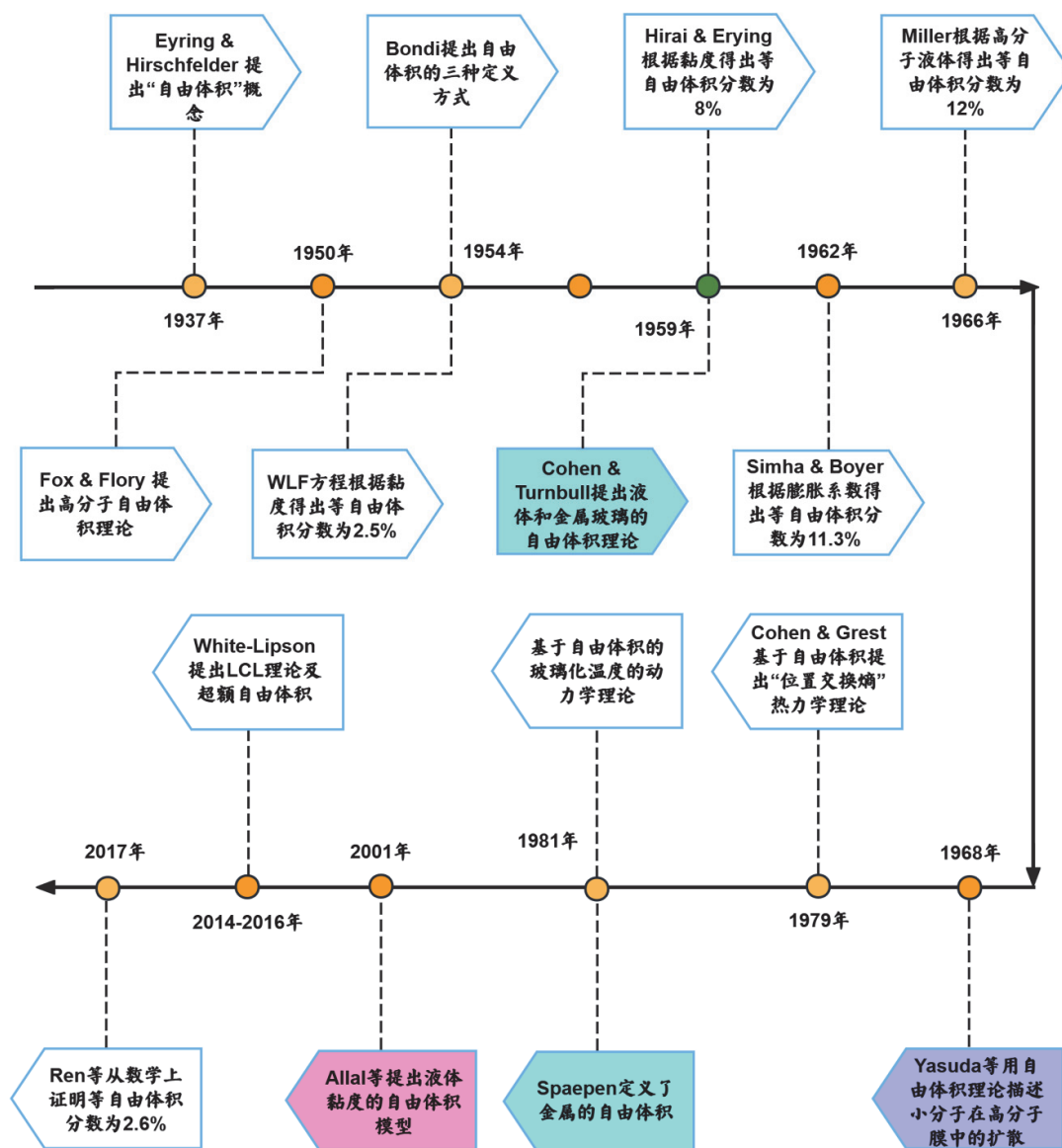


图1 自由体积概念及理论的发展历史

1950年, Fox和Flory提出并建立了高分子的自由体积(free-volume theory)理论<sup>[5]</sup>。自由体积理论认为液体或固体物质的体积包括两个部分: 一部分是被分子占据的占有体积; 另一部分是未被分子占据的, 即分子间的空隙, 称为自由体积。即:

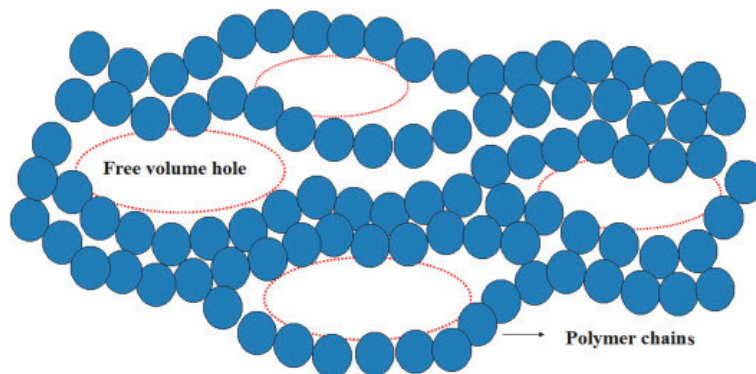
$$V_f(T) = V - V_0(T) \quad (2)$$

其中,  $V$ 指高分子的总体积,  $V_0$ 指占据体积,  $T$ 代表开尔文温度。  $V_f$ 和 $V_0$ 都是温度的函数。自由体积是指高分子中大小不等的、无规分布的空洞(图2)<sup>[6]</sup>, 为分子链通过转动和位移发生的构象转变提供了空间。需要指出的是, 自由体积是高分子的一种本征的、瞬时动态属性, 晶格收缩等过程会减少自由体积。

随后, Fox和Flory提出<sup>[7]</sup>: 在分子的冷却过程中, 其 $V_f$ 和 $V_0$ 均会收缩, 到达某一温度时(玻璃化温度,  $T_g$ ),  $V_f$ 降到一个最低值(定值)。因此,  $T_g$ 以上高分子的体积膨胀率要比 $T_g$ 以下时更大, 这就是等自由体积理论。然而, 当时并未给出等自由体积的准确数值。Williams等<sup>[8]</sup>将Flory的等自由体积猜想代入液体黏度的Doolittle方程, 得到的一个经验性方程, 其形式如下:

表1 不同时期的自由体积概念及异同。

概念提出者	概念及定义	特点	时间及文献
Eyring和Hirschfelder	液体总体积减去其范德华体积	液体黏度研究	1937年 <sup>[3]</sup>
A. Bondi	范德华、热膨胀和涨落自由体积	在Eyring-Hirschfelder基础上加以扩展和细分, 研究长链液态烷烃	1954年 <sup>[4]</sup>
Fox和Flory	高分子中大小不等的、无规分布的空洞(未占据体积)	将自由体积应用于高分子体系	1950年 <sup>[5]</sup>
Williams、Landel和Ferry(WLF)	到达 $T_g$ 时, 自由体积 $V_f$ 降到一个最低值(定值)	根据WLF方程计算出等自由体积分数为2.5%–2.6%	1954年 <sup>[8]</sup>
李良彬和李云涛	振动自由体积和链段合为一个链段格子可以有有效的简化模型, 把超额自由体积作为自由体积格子	认为等自由体积分数是一个数学问题, 存在通用数学形式, 与材料种类无关	2017年 <sup>[9]</sup>
Cohen和Turnbull	自由体积等于分子的笼内体积减去分子的范德华体积。分子输运只有在大于临界自由体积( $V^*$ )时才会发生, 分为有效自由体积和无效自由体积	模拟简单范德华液体的自扩散过程: 扩散是由自由体积的重新分布造成, 不改变体系的能量	1959年 <sup>[10]</sup>
White和Lipson	振动自由体积是即使失去运动自由度也存在的自由体积, 在结晶单元中也存在的部分, 却不能简单看作是振动动能的体现。超额自由体积是指提供链段格子自由运动的空间	自由体积包括与温度相关的振动自由体积和超额自由体积	2014年 <sup>[11]</sup>
Spaepen	每个原子的自由体积等于每个原子占有的体积与该金属玻璃对应的理想玻璃态(原子按硬球无规密堆的方式排列)下平均每个原子占有的体积之差	将自由体积引入金属玻璃	1959年 <sup>[12]</sup>
Yasuda	当满足存在足够大自由体积的孔洞(hole)和扩散分子留下的孔洞被另一个邻近的分子填充时, 发生有效扩散	描述小分子在聚合物膜中的扩散行为	1968年 <sup>[13]</sup>


 图2 高分子中自由体积的示意图<sup>[6]</sup>

Copyright (2020) Elsevier B.V.

$$\log \alpha_T = \ln \frac{\tau}{\tau_g} = \ln \frac{\eta}{\eta_g} = -\frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g} \quad (3)$$

其中,  $\alpha_T$ 是时温等效因子,  $\tau$ 是指弛豫时间,  $\eta$ 是黏度,  $\eta_g$ 是高分子玻璃化转变时的黏度,  $T$ 代表开尔文温度,  $T_g$ 指玻璃化温度。  $C_1$ 代表等自由体积,  $C_2$ 表示玻璃化转变前后的体积膨胀率之差,  $C_1$ 和 $C_2$ 是两个常数( $C_1 = 17.44$ ,  $C_2 = 51.6$ )。这就是著名的Williams-Landel-Ferry (WLF)方程。由WLF方程可

得到Flory猜想中的等自由体积分数为2.5%–2.6%，这是第一次得到等自由体积分数。

事实上，关于等自由体积分数的具体数值，存在一定的争论。1959年，Hirai和Eyring<sup>[14]</sup>根据液体黏度理论得出等自由体积分数为8%。1962年，Simha和Boyer<sup>[15]</sup>从膨胀系数的角度对自由体积进行了定义，并根据高分子 $T_g$ 以上或以下的膨胀系数与 $T_g$ 时的膨胀系数之差计算得出等自由体积分数为11.3%。1966年，Miller<sup>[16]</sup>根据高分子等自由体积分数与液体压缩系数之间的经验关系，当固有体积是温度和压力的函数时，得到等自由体积分数为12%。2017年，西南石油大学李良彬教授和李云涛教授等<sup>[9]</sup>通过松弛晶格模型，严格证明了等自由体积分数是一个数学问题，与材料种类无关，其具体数学形式如下：

$$\frac{-19 + 3\sqrt{42}}{17} \approx 2.6\%$$

Cohen和Turnbull<sup>[10]</sup>在研究分子在液体和玻璃中的扩散时，重新对自由体积进行了定义。他们假设液体是由硬球(hard spheres)组成的，分子的势能是恒定的，只是在分子间接触时它变得无限大。分子以气体动速度 $u$ 移动，但大多数时候都被限制在由相邻分子组成的笼子里。当密度波动时，笼子内打开一个足够大的孔洞(hole)，分子才会发生位移和扩散。因此，扩散与激活能无关，而是液体内部自由体积重新分布的结果。从而自由体积等于分子的笼内体积减去分子的范德华体积。分子输运只有在大于临界自由体积( $V^*$ )时才会发生，也就是将自由体积分两部分： $V^*$ 以上的有效自由体积和 $V^*$ 以下的无效自由体积。Cohen和Grest<sup>[17]</sup>定义的自由体积与此相似，但更加复杂，只有在较高温度下才能减少为Cohen-Turnbull形式的自由体积。

White和Lipson提出了一种超额自由体积的理论<sup>[11]</sup>，如图3所示。其中，黑色圆圈代表硬核(hard core)体积 $V_{hc}$ ，硬核周围的灰色区域是与温度相关的自由体积 $V_{free:vib}$ ，它是与温度相关的“振动体积”内包含的自由空间，指即使失去运动自由度也存在的自由体积，在结晶单元中也存在的部分。白色区域是液体中各部分可用的超额自由体积 $V_{free:exs}$ 。Fox-Flory定义的“占据体积”可定义为：

$$V_{vib} = V_{hc} + V_{free:vib} \quad (4)$$

$V_{vib}$ 指结晶固态下分子也拥有的假设振动体积。总自由体积定义为：

$$V_{free} = V_{free:vib} + V_{free:exs} = V - V_{hc} \quad (5)$$

$V$ 代表样品总体积。这是目前关于自由体积的最新的定义，核心在于 $V_{free:vib}$ 的提出，改变了对固有体积和总自由体积的认识。

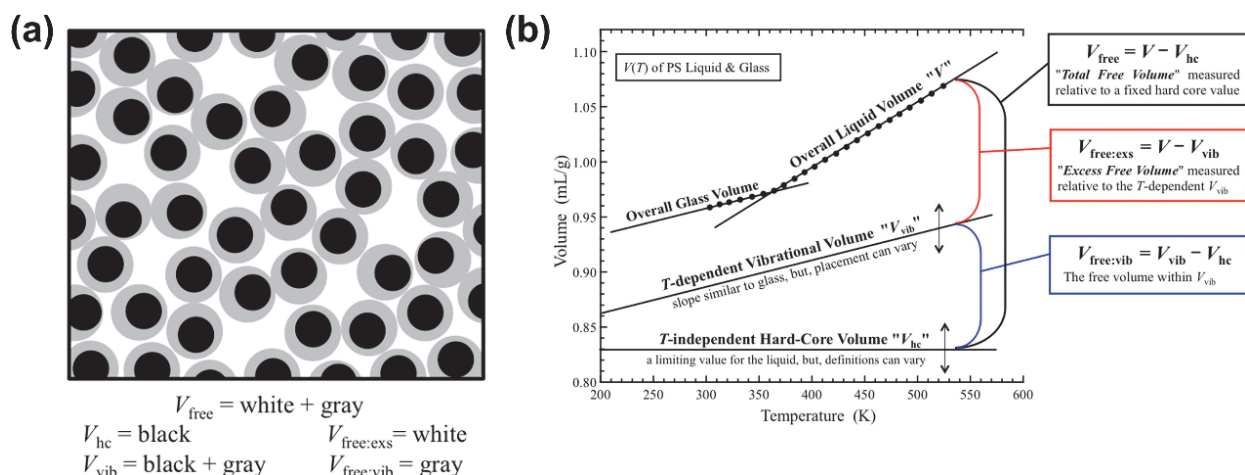


图3 (a) 液体中分子不同类型的体积和自由体积示意图；(b) 自由体积的两种最常见方法， $V_{free}$ 和 $V_{free:exs}$ 示意图<sup>[11]</sup>

需要注意的是, 高分子的自由体积也会受到压力、外力、观察时间等观测因素的影响, 同时也与高分子链的化学组分、构象和分子量等因素息息相关。如果不改变高分子侧链的类型, 仅仅增加长度, 会造成自由体积分数的增加, 进而降低了高分子的 $T_g$ 。例如, 聚甲基丙烯酸甲酯(poly(methyl methacrylate), PMMA)的 $T_g$ 为379 °C; 聚甲基丙烯酸正丁酯(poly(*n*-butyl methacrylate), PBMA)的 $T_g$ 降低为298 °C<sup>[18]</sup>。极性基团使内旋转活化能和分子间作用力增加, 从而降低了自由体积分数, 提高高分子的 $T_g$ 。例如, 由于氰基的强极性, 聚丙烯腈的 $T_g$ (103 °C)远高于聚丙烯( $T_g$ : -14 °C)<sup>[19]</sup>。高分子的拓扑结构也会对自由体积造成影响, 如一般等规立构PMMA的 $T_g$ 小于间规立构的PMMA, 顺式1,4-聚丁二烯的 $T_g$ 低于反式1,4-聚丁二烯<sup>[19]</sup>。这是由于分子构象的不同, 造成了等同周期的不同。但等同周期对自由体积和 $T_g$ 的影响是一个非常复杂的过程。

自由体积的概念提出以来, 已经被扩展到不同的材料, 如金属玻璃、无机非金属材料, 甚至金属-有机框架(MOF)材料等。这里需要指出, 在不同的材料体系中, 其定义可能会有不同。在传统的高分子中, 自由体积存在于非晶区, 与高分子的 $T_g$ 相关联。对金属玻璃(即无定形金属)来说, 每个原子的自由体积等于每个原子占有的体积与该金属玻璃对应的理想玻璃态(原子按硬球无规密堆的方式排列)下平均每个原子占有的体积之差<sup>[12]</sup>, 这里也是指的无定形区。金属材料 and 陶瓷材料的自由体积被认为存在于晶界或晶格缺陷<sup>[20,21]</sup>, 甚至会小于原子直径。而对MOF材料来说, 自由体积大多存在于材料的晶胞之中<sup>[22]</sup>, 有些材料(如IRMOF-16)的自由体积分数甚至超过了91%<sup>[23]</sup>。

## 2 自由体积的测试方法

自由体积是高分子物理中的一个关键概念, 它描述了高分子链之间或高分子链内部的空隙或未占据的空间。自由体积的大小和分布对高分子的物理和化学性能, 特别是柔性具有显著影响。因此, 准确地测量和表征自由体积对于理解和优化高分子材料的性能至关重要。以下是一些常用的自由体积测试方法:

压力-体积-温度(Pressure-Volume-Temperature, PVT)测试技术是最早的, 也是热力学上最严格的测试手段。聚合物的PVT关系是描述聚合物比容随压力和温度变化的关系, 可用来测试聚合物本身的性质, 如熔融温度( $T_m$ )、 $T_g$ 、膨胀系数等。通过半经验/半理论的状态方程, 进而可以求得高分子的自由体积, 如Simha-Somcynsky状态方程<sup>[24]</sup>。根据自由体积理论, 在 $T_g$ 时, 高分子的总体积会减小到一个临界值, 链段的自由运动就将受限。此时体积膨胀率也将发生突变。Simha和Carri<sup>[25]</sup>从压力-体积-温度(PVT)状态方程出发, 得出:

$$V_f = a + \frac{bhT}{T^*} \quad (6)$$

其中 $a$ 和 $b$ 是常数, 从而可以通过PVT法测试高分子的自由体积。谢鹏程等<sup>[26]</sup>也总结了PVT测试技术的发展历程。PVT对高分子特性测试、注塑工艺等有重大的作用。但对自由体积的测试来说, 存在一定的局限性, 一是要通过状态方程间接测试, 二是无法对自由体积的孔径分布进行微观测量。

小角X射线散射(Small-Angle X-ray Scattering, SAXS)是一种非破坏性的表征技术, 通过测量X射线在材料中的散射角分布来探测高分子链间的距离和排列, 从而间接评估自由体积的大小和分布。当X射线照射到样品上时, 如果样品内部存在纳米尺度的电子密度不均匀区域, 则会在入射光束的小角度范围内( $2\theta \leq 5^\circ$ )发生散射<sup>[27]</sup>。SAXS测试范围一般在亚微米尺寸, 且 $>1$  nm, 很难探测更小尺寸的自由体积。

核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)技术, 特别是固体核磁共振(solid-state NMR, ssNMR), 可以用来探测高分子材料中分子链的动态行为和自由体积。通过分析不同原子核(如 $^{13}\text{C}$ 或 $^1\text{H}$ )的共振信号、线宽, 可以获得关于分子链运动和自由体积分布的信息<sup>[28]</sup>。此外,  $^{129}\text{Xe}$  NMR光谱是另一种方法<sup>[29]</sup>, 通过吸附在分子链中的 $^{129}\text{Xe}$ 原子的化学位移对容纳它的微腔的尺寸敏感, 表征高分子密度和自由体积。

正电子湮灭寿命谱法(Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, PALS)是一种非破坏性的测量技术(图4),通过注入正电子到材料中,观察正电子与电子湮灭前所经历的时间来测量自由体积。正电子在自由体积中寿命较长,而在材料内部则寿命较短。因此,通过分析正电子的寿命分布,可以推断出材料中自由体积的大小和分布。并非所有正电子都会湮灭(图4a),一部分会与电子形成正电子-电子偶素(positronium)。存在两种偶素,即自旋单态(*p*-PS)和自旋三重态(*o*-PS)偶素(图4b)。对高分子来说,主要信息是由*o*-PS湮灭带来的,因为*o*-PS比*p*-PS具备更长的寿命。电子偶素湮灭寿命 $\tau$ 与自由体积孔洞半径 $R$ 的关系,可用以下半经典公式表示<sup>[30]</sup>:

$$\tau = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{R}{R_0} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R_0}\right) \right] - 1 \quad (7)$$

其中,  $R = R_0 - \Delta R$ ,  $\Delta R$ 约为0.1656 nm。自由体积孔洞的平均体积(或总自由体积)为:

$$V_f = \frac{4\pi R^3}{3} \quad (8)$$

自由体积分数 $f$ 为:

$$f = CV_f I^3 \quad (9)$$

其中,  $C$ 为常数,  $I$ 代表*o*-PS偶素的强度。

PALS方法已经在树脂复合材料<sup>[31]</sup>、金属玻璃<sup>[32]</sup>、压电陶瓷<sup>[20]</sup>、石墨烯<sup>[33]</sup>及高分子结晶研究中展现出广泛的应用前景。PALS方法的缺点是探测自由体积所需时间太长,远大于一般玻璃化的时间,难以做到实时跟踪。而且,PALS法需要体相样品,难以对纤维状(如碳纤维)或薄膜样品进行准确测试。由于自由体积的测量本身具有一定的挑战性,因此常需要结合多种方法来获得更准确和全面的结果。

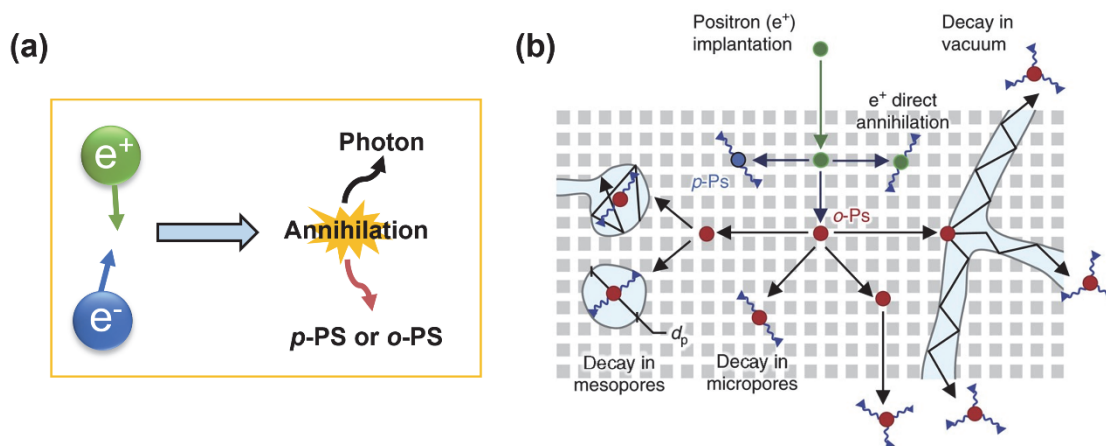


图4 (a) 正电子与负电子发生湮灭过程示意图; (b) PALS测试材料自由体积或缺陷的原理示意图(图中材料为多孔沸石催化剂)<sup>[34]</sup>

Copyright (2014) Springer Nature Ltd.

高分子侧基和链段可以在几皮秒到数百皮秒的时间尺度上进行快速运动,上述测试手段无法进行追踪。斯坦福大学的Michael D. Fayer等<sup>[35]</sup>提出了一种超快红外光谱来测试聚苯乙烯(Polystyrene, PS)和聚(甲基丙烯酸甲酯)(Polymethyl Methacrylate, PMMA)的自由体积单元尺寸、尺寸分布和动力学。使用超快红外偏振选择泵浦探针,采用受限取向各向异性方法来观察聚合物,探针分子的取向松弛受其所在自由体积孔洞大小的限制。根据角锥和探头的尺寸,确定了自由体积孔洞半径。在探头不均匀的增宽振动吸收光谱中,在不同红外频率下的测量提供了不同的锥角,因此提供了不同的半径,进而获得孔径的分布,得到分布的概率密度函数。

自由体积理论自提出以来,很多新兴技术被用来进行自由体积的研究。除了上述方法,还有通过计算的方法获得自由体积。如Curro、Lagasse和Simha (CLS)的空位扩散模型<sup>[36]</sup>,CLS提出了三种可能与空位扩散同时发生的替代机制。这三个是晶格收缩、空位内部湮灭和密度波动。McCaig和Paul<sup>[37]</sup>创建了一个双机制模型,该模型将晶格收缩与空位扩散相结合,这与实验结果相当吻合。Lee<sup>[38]</sup>开发的计算方法因为简单,已被研究人员广泛接受,这种方法涉及通过实验测量聚合物的密度,然后从比体积(密度的倒数)中减去聚合物链的“占用体积”。自由体积分数( $f$ )可分别计算为:

$$f = \frac{V - V_0}{V} = 1 - \rho V_0 \quad (10)$$

其中 $V = 1/\rho$ 是比体积, $V_0$ 是聚合物(或混合体系)的占用体积。Lee指出, $V_0$ 是无热振动时的堆积密度,即零点堆积密度,与A. Bondi<sup>[4]</sup>提出的范德华自由体积密切相关,即 $V_0 = 1.3V_w$ 。此外,有些计算是根据物理状态方程进行的,如广义熵理论(Generalized Entropy Theory, GET),它利用了格子团簇理论状态方程结合Adam-Gibbs<sup>[39]</sup>的理论。White和Lipson提出了局部相关晶格(Local Correlation Lattice, LCL)的第一性原理热力学理论<sup>[11]</sup>,分析了50多种聚合物的数据,证明了总自由体积分数与实验测定的 $T_g$ 之间的相关性,以及与式(5)的自由体积定义相关联。还发现,熔体达到最小(总) $V_{free}$ 的“边界”时,熔体会变成玻璃状,该“边界”大致与温度呈线性关系。

然而,随着科学技术的不断发展,自由体积理论也面临着一些挑战。一方面,现有的自由体积计算方法仍存在一定的局限性,难以准确描述高分子链段的复杂运动和相互作用。此外,对于共轭高分子等具有特殊结构的高分子材料,自由体积的计算和表征方法尚需进一步完善。另一方面,自由体积与高分子材料性能之间的关系仍需深入研究。尽管已经有一些关于自由体积与高分子溶液黏度、玻璃化温度及增塑机理的研究报道,但这些关系仍不够清晰和全面。因此,需要进一步开展系统的实验和理论研究,以揭示自由体积在高性能高分子材料中的关键作用。

### 3 自由体积在分子物理中的应用

自由体积与高分子溶液黏度之间存在密切关系<sup>[40,41]</sup>。随着自由体积的增加,高分子链段的运动性增强,溶液黏度降低。这是因为自由体积为高分子链段提供了更多的运动空间,减少了链段间的摩擦和阻力。高分子溶液的黏度最早用Arrhenius方程进行表述<sup>[3]</sup>:

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (11)$$

其中, $A$ 是常数, $E_a$ 指黏流活化能, $R$ 为摩尔气体常数。但是,在 $T_g$ 附近,黏度的温度依赖性大多不遵循Arrhenius形式。因此,科学家从自由体积理论出发,对高分子溶液黏度的温度依赖性提出了更广泛的公式。Doolittle<sup>[42]</sup>通过对正烷烃的粘度研究得出,不同温度下液体的黏度与自由体积相关:

$$\eta = A \exp\left(\frac{BV_0}{V_f}\right) \quad (12)$$

其中 $A$ , $B$ 为常数。实验表明,对所有材料来说, $B \approx 1$ ,即链段格子的动能刚好足够跨越能垒完成黏性运动。将其代入WLF方程(式(3)),即可得到等自由体积分数( $f_g$ )为0.0025。Cohen-Turnbull认为分子输运只有在大于临界自由体积( $V^*$ )时才会发生,扩散是由于自由体积的重新分布形成的,且自由体积重新分配不需要能量,即不会改变体系的能量。基于这些假设,引入了Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)公式<sup>[43-45]</sup>来描述这种“超Arrhenius行为”:

$$\ln \eta = \ln A + \frac{B}{T - T_0} \quad (13)$$

其中 $A$ 和 $B$ 是常数, $T_0$ 是第三个常数(有时称为“Vogel温度”)。当温度接近 $T_0$ 时,液体趋于无穷大;通过比较实验数据, $T_0$ 通常比 $T_g$ 低大约50°C。VFT公式与WLF方程是等价的。Allal等人<sup>[46]</sup>提出了一个自由体积和摩擦黏度模型与压力和温度的关系,来解决致密流体的黏度计算问题,适用范围宽达0.01–500 MPa。

自由体积同样对高分子材料的玻璃化温度产生重要影响。玻璃化温度是高分子材料从玻璃态转变为橡胶态的温度，它与自由体积的大小和分布密切相关。随着自由体积的增加，高分子链段的运动性增强，玻璃化温度降低。对高分子来说，玻璃化转变与其加工工艺和使用温度息息相关， $T_g$ 和相应的黏流变化十分重要。描述玻璃化转变的理论一般分为三类：自由体积理论、动力学理论和热力学理论。Fox-Flory自由体积理论<sup>[5]</sup>认为 $T_g$ 指自由体积分数下降到临界点的温度，即：

$$f_r = K + (\alpha_L - \alpha_G)T \quad (14)$$

其中， $f_r$ 是自由体积分数， $K$ 为0 K时的自由体积分数， $\alpha_L$ 和 $\alpha_G$ 分别是液态和玻璃态的膨胀系数。Fox-Flory认为自由体积随温度线性变化。在此基础上，WLF方程的自由体积形式：

$$f_r = f_g + (\alpha_L - \alpha_G)(T - T_g) = f_g + \alpha_f(T - T_g) \quad (15)$$

$\alpha_f = (\alpha_L - \alpha_G)$ 指自由体积的热膨胀系数，通用值为 $4.8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 。Simha & Boyer自由体积理论<sup>[47]</sup>认为，自由体积在 $T_g$ 以下并未冻结，随温度下降而不断减少，到0 K时才减小为零。但是，传统的自由体积理论无法解释 $T_g$ 与观测时间的关系，以及高分子在 $T_g$ 以下等温放置过程中，总体积的自发减小。因此，提出了动力学理论来解释 $T_g$ ，认为恒定温度( $T > T_g$ )下，材料体内固有体积与自由体积是个恒量：温度升高时，材料吸纳自由体积；温度降低时，排出自由体积。而排出(吸纳)自由体积需要时间，这就是松弛过程。此外，还有热力学理论来解释高分子的 $T_g$ ，如Gibbs-DiMarzio、Adam-Gibbs、Cohen-Grest等理论<sup>[17,39]</sup>。由于高分子玻璃化时，其体积、熵和焓是连续变化的，而膨胀系数、压缩系数及比热容出现不连续变化。因此，早期研究常把玻璃化转变称为二级相转变，把 $T_g$ 称为二级转变点。实际上，玻璃化转变过程是一个缓慢的松弛过程，欲使体系达到热力学平衡，需要无限缓慢的降温速率或无限长的老化时间。在表2中，我们也给出了部分通用高分子材料的 $T_g$ ，自由体积分数( $f$ )及对应的测试方法。

表2 部分通用高分子材料的 $T_g$ ， $T_g$ 时的 $f$ 及对应的测试方法

聚合物	分子量或规格 <sup>a</sup>	$T_g$ (°C)	$T_g$ 时的 $f$ (%)	测试方法	文献
聚乙烯(polyethylene, PE)	密度: 0.917 g·cm <sup>-3</sup> , 结晶度: 40%	-78	4.5	PALS	[48]
聚苯乙烯(Polystyrene, PS)	$M_w$ : 134 kDa	99	2.87	熔体粘度法	[49]
聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)	密度: 2.11 g·cm <sup>-3</sup> , 结晶度: ~80%	-78	5.7	PALS	[48]
聚酰亚胺(polyimide, PI)	6FDA-3MPD, $M_w$ : 316 kDa	380	9.8	PALS	[50]
PMMA	$M_w$ : 86 kDa	379	6.4	PVT	[18]
			1.7	PALS	
PBMA	$M_w$ : 160 kDa	298	3.2	PALS	
聚异丁烯(polyisobutylene, PIB)	$M_w$ : 80 kDa	-64	3.02	熔体粘度法	[51]

<sup>a</sup>  $M_w$ : weight average molar mass, 重均分子量

自由体积还可以与高分子的动态力学性能相关联，根据WLF方程变形得到：

$$\log [E'(T)] = \log [E'(T_r)] + C_1' (1 - f_r/f_r) \quad (16)$$

$E'(T)$ 代表温度 $T$ 时的储能模量， $C_1'$ 为常数， $f_r$ 代表温度在 $T_r$ 时的自由体积分数。损耗模量与自由体积分数的关系与此类似，只是将储能模量换为损耗模量：

$$\log [E''(T)] = \log [E''(T_r)] + C_1'' (1 - f_r/f_r) \quad (17)$$

因此，可以得到损耗因子与自由体积分数的关系：

$$\log [\tan \delta(T)] = \log [\tan \delta(T_r)] + C_1^d (1 - f_r/f_r) \quad (18)$$

其中， $C_1^d = C_1'' - C_1'$ 。同理， $f_r$ 可以进一步与黏度以及 $T_g$ 进行关联。张宏俊和A. Uedono等人<sup>[31]</sup>研究了自由体积对碳纤维增强聚合物环氧树脂动态力学性能的影响(图5)。很明显，对于所有四种环氧树脂，

$\log[E'(T)]$ 与相对自由体积分数的曲线可以分为两个不同的阶段(图5a): 随着相对自由体积分数的增加, 储能模量先线性减小, 然后保持常数。即在 $T_{g(\text{PALS})}$ 和 $T_{\text{rub}(E)}$ 之间,  $\log[E'(T)]$ 线性降低; 在 $T_{\text{rub}(E)}$ 以上保持不变。 $T_{g(\text{PALS})}$ 是通过变温PALS测得的玻璃化温度,  $T_{\text{rub}(E)}$ 代表通过动态机械分析仪(DMA)测得的储能模量与其拟合曲线在橡胶状态阶段重合的最低温度。 $\log[E''(T)]$ 与相对自由体积分数的曲线也分为两个不同的阶段(图5b):  $T_{g(\tan \delta_{\max})}$ 以下时, 环氧树脂处于玻璃态, 损耗模量随相对自由体积分数线性增长;  $T_{g(\tan \delta_{\max})}$ 以上时, 环氧树脂处于橡胶态, 损耗模量随相对自由体积分数线性降低, 且降低的速率要快于玻璃态( $T_{g(\tan \delta_{\max})}$ 是指通过DMA测得的玻璃化温度)。

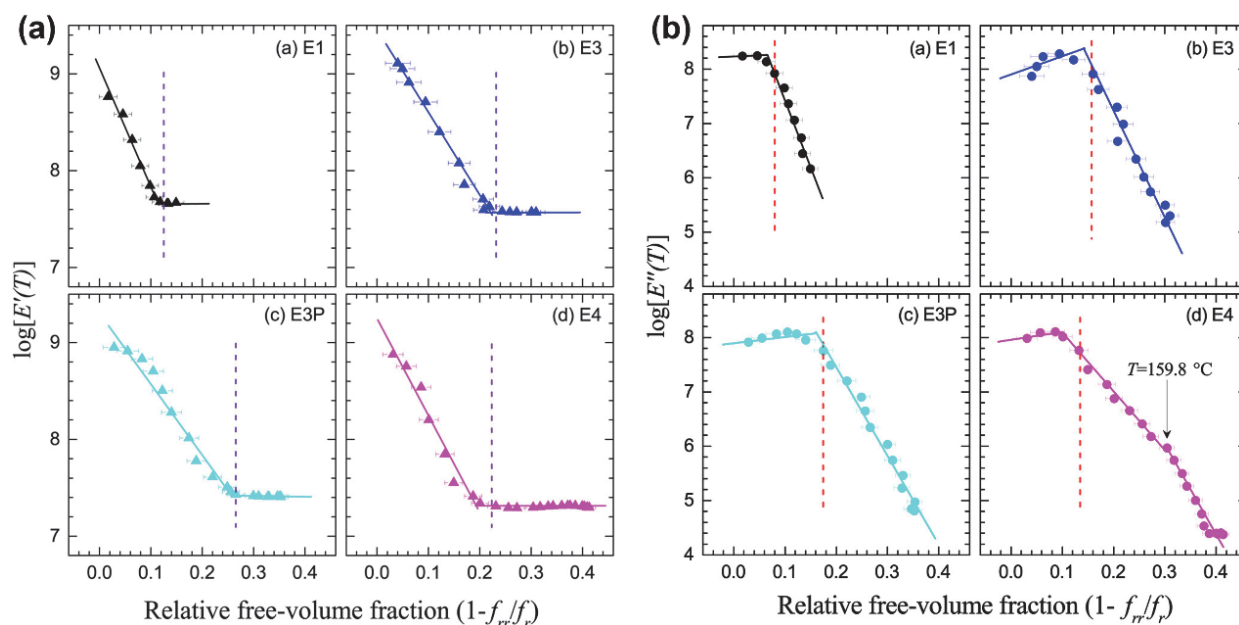


图5 (a) 储能模量 $\log[E'(T)]$ 与相对自由体积分数 $(1-f_r/f_r)$ 的关系(紫色垂直虚线表示每个环氧树脂的 $T_{\text{rub}(E)}$ ); (b) 损耗模量 $\log[E''(T)]$ 与相对自由体积分数 $(1-f_r/f_r)$ 的关系。红色垂直虚线表示每个环氧树脂的 $T_{g(\tan \delta_{\max})}$  [31]

电子版为彩图, 下同

另一项研究中, 张道洪等人[52]研究了亚纳米级自由体积的分布、复合与超支化拓扑结构的热固性环氧树脂机械性能的关系。作者通过硫醇-烯点击反应制备了具有酰亚胺结构的新型超支化环氧树脂( $Bn$ ,  $n = 6, 12, 24$ ), 研究了自由体积与 $Bn$ /双酚环氧树脂(DGEBA)体系力学性能的关系。通过对PALS连续谱的CONTIN分析, 发现随着空穴的体积和体积分布半峰宽的减小, 共聚物的所有力学性能先升高后降低, 12% B12/DGEBA体系表现出最佳的综合性能。如图6所示, 随着相对总自由体积(分数)减小, 共聚物的力学性能(拉伸强度和应变、弯曲强度和模量, 冲击强度和韧性)先增加后减少, 并且在相对总自由体积为0.04时打到最大值。但随着孔径平均径的增加, 力学性能呈单调下降趋势。

自由体积另一个应用是对扩散的研究[53]。实际上, 自由体积最早提出就是在液体中, Eyring和Hirschfelder在研究液体黏度时[3], 第一次提出了“自由体积”(free volume)的概念。Cohen和Turnbull [10]的自由体积理论也是为了模拟简单范德华液体的自扩散(self-diffusion)过程, 其过程描述为:

$$D = g a^* u e^{-\gamma V^*/V_f} \quad (19)$$

其中,  $g$ 是几何因子,  $a^*$ 是分子尺寸,  $u$ 是气体动力学速率,  $\gamma$ 为重叠自由体积校正因子,  $V^*$ 为扩散的临界自由体积;  $V_f$ 为与温度和压力有关的自由体积。当温度接近体系的玻璃化温度时, 扩散系数 $D$ 随着温度降低而急剧下降。Yasuda等[13]将Cohen-Turnbull自由体积理论应用于描述小分子在聚合物水凝胶膜中的扩散行为, 成功解释了NaCl在丙烯酸甲酯共聚物凝胶中的扩散现象。

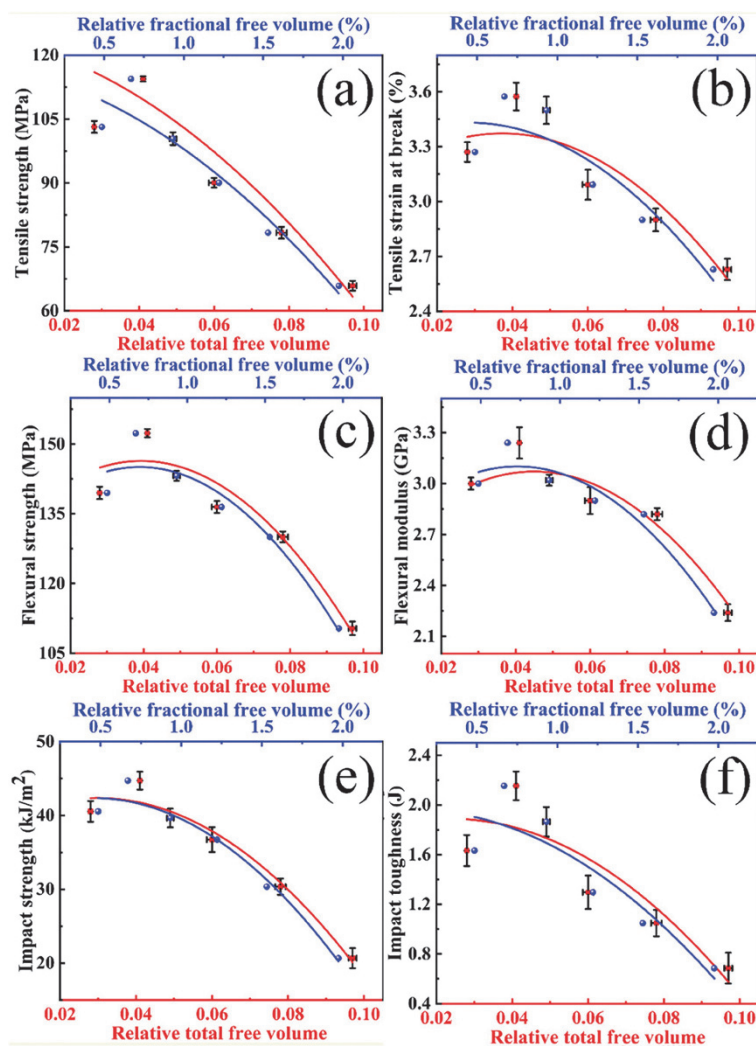


图6 机械性能与相对分数自由体积的相关性

(a) 抗拉强度; (b) 拉伸应变; (c) 抗弯强度; (d) 弯曲模量; (e) 冲击强度; (f) 冲击韧性

 共聚物B12含量从左到右依次为15%、12%、9%、6%、3%至0%<sup>[49]</sup>

此外，自由体积还与增塑现象紧密相关。增塑剂通过增加高分子材料的自由体积，降低高分子链段间的相互作用力，从而提高材料的柔韧性和加工性能。增塑自由体积理论试图解释添加增塑剂后高分子玻璃化转变温度的降低<sup>[54,55]</sup>。据观察，高分子的比容随着温度的降低而线性下降，直到达到 $T_g$ 。之后，比容下降得更慢。假设高于玻璃化转变温度的比容增加归因于“自由体积”。当增塑剂添加后的高分子被加热至玻璃化转变温度以上温度升高，热能增加，为高分子链分离创造了更多的自由体积。

#### 4 结语

本文系统梳理了自由体积在分子物理学中的科学内涵、测试方法及其应用。通过对相关文献和历史的深入分析，我们得出以下结论：自由体积作为高分子链段运动的空间，其大小、分布及变化对高分子材料的物理性质、化学性质以及加工性能具有显著影响。但是对于自由体积的真实物理意义，尚存在不同的定义和争议。在分子物理学的研究中，对自由体积的深入理解和精确测量显得尤为重要。随着科学技术的不断发展，自由体积的测试方法也日益丰富和精确，从最初的几何测

量法到现代的分子模拟和计算机模拟技术,这些方法的不断进步为自由体积的研究提供了有力支持。同时,自由体积理论在高分子材料的设计、改性以及加工过程中也发挥着重要作用。通过调控自由体积的大小和分布,可以有效地改善高分子材料的性能,如改变黏度、提高力学性能、增强热稳定性等。此外,自由体积理论还在高分子材料的界面行为、相容性以及高分子反应动力学等方面展现出广阔的应用前景。

然而,尽管自由体积在分子物理学中已取得了一定的研究进展,但仍有许多问题亟待解决。例如,如何更精确地测量高分子材料中的自由体积?如何建立更完善的自由体积理论以指导高分子材料的设计和改性?此外,随着新型高分子材料的不断涌现,如共轭高分子材料,如何将这些材料中的自由体积特性与其性能之间的关系进行深入研究也是未来的重要研究方向。我们期待未来有更多研究,对高分子中的自由体积有更清晰的理解与认识,以丰富高分子物理的教学内容。

### 参 考 文 献

- [1] 励杭泉. 高分子物理. 第2版. 北京: 中国轻工业出版社, 2020: 1-352.
- [2] 过梅丽, 赵得禄. 高分子物理. 第1版. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2020: 1-381.
- [3] Eyring, H.; Hirschfelder, J. *J. Phys. Chem.* **1937**, *41* (2), 249.
- [4] Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1954**, *58* (11), 929.
- [5] Fox, T. G., Jr.; Flory, P. J. *J. Appl. Phys.* **1950**, *21* (6), 581.
- [6] Swapna, V. P.; Abhisha, V. S.; Stephen, R. Polymer/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocomposite Membranes for Pervaporation. In *Polymer Nanocomposite Membranes for Pervaporation*, 1st ed.; Thomas, S., George, S. C., Jose, T., Eds. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2020; pp. 201-229.
- [7] Fox, T. G.; Flory, P. J. *J. Polym. Sci.* **1954**, *14* (75), 315.
- [8] Williams, M. L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77* (14), 3701.
- [9] Ren, Y.-K.; Li, Y.-T.; Li, L.-B. *Chin. J. Polym. Sci.* **2017**, *35* (11), 1415.
- [10] Cohen, M. H.; Turnbull, D. *J. Chem. Phys.* **1959**, *31* (5), 1164.
- [11] White, R. P.; Lipson, J. E. G. *Macromolecules* **2016**, *49* (11), 3987.
- [12] Spaepen, F. Defects in Amorphous Metals. In *Les Houches Lectures XXXV on Physics of Defects*, 1st ed.; Balian, R., Kléman, M., Poirier, J.-P., Eds. North Holland Press: Amsterdam, The Netherlands, 1981; pp. 133-174.
- [13] Yasuda, H.; Ikenberry, L. D.; Lamaze, C. E. *Makromol. Chem.* **1969**, *125* (1), 108.
- [14] Hirai, N.; Eyring, H. *J. Polym. Sci.* **1959**, *37* (131), 51.
- [15] Simha, R.; Boyer, R. F. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37* (5), 1003.
- [16] Miller, A. A. *J. Polym. Sci. Part A-2: Polym. Phys.* **1966**, *4* (3), 415.
- [17] Cohen, M. H.; Grest, G. S. *Phys. Rev. B* **1979**, *20* (3), 1077.
- [18] Kilburn, D.; Dlubek, G.; Pionteck, J.; Alam, M. A. *Polymer* **2006**, *47* (22), 7774.
- [19] Orwoll, R. J. Densities, Coefficients of Thermal Expansion, and Compressibilities of Amorphous Polymers. In *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2nd ed.; Mark, J. E., Eds. Springer: Heidelberg, Germany, 2007; pp. 93-217.
- [20] 何元金, 马兴坤, 桂治轮, 李龙土. 物理学报, **1998**, *47* (1), 147.
- [21] Banlusan, K.; Strachan, A. *J. Chem. Phys.* **2017**, *146* (18), 184705.
- [22] Pal, S.; Reddy, K. V.; Yu, T.; Xiao, J.; Deng, C. *J. Mater. Sci.* **2021**, *56* (19), 11511.
- [23] Banlusan, K.; Amornkitbamrung, V. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (31), 17027.
- [24] Simha, R.; Somcynsky, T. *Macromolecules* **1969**, *2* (4), 342.
- [25] Simha, R.; Carri, G. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1994**, *32* (16), 2645.
- [26] 黄飞, 伍先安, 王建, 杨卫民, 谢鹏程. 中国塑料, **2021**, *35* (6), 125.

- [27] McDermott, A. G.; Budd, P. M.; McKeown, N. B.; Colina, C. M.; Runt, J. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (30), 11742.
- [28] Asano, A.; Takegoshi, K. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115* (18), 8665.
- [29] Golemme, G.; Nagy, J. B.; Fonseca, A.; Algieri, C.; Yampolskii, Y. *Polymer* **2003**, *44* (17), 5039.
- [30] Eldrup, M.; Lightbody, D.; Sherwood, J. N. *Chem. Phys.* **1981**, *63* (1), 51.
- [31] Zhang, H. J.; Sellaiyan, S.; Kakizaki, T.; Uedono, A.; Taniguchi, Y.; Hayashi, K. *Macromolecules* **2017**, *50* (10), 3933.
- [32] 时博, 王金辉, 魏福安. 材料导报, **2019**, *33* (7), 1221.
- [33] 韩小兵, 高洁, 陈涛, 陈志远. 精细与专用化学品, **2022**, *30* (11), 45.
- [34] Milina, M.; Mitchell, S.; Crivelli, P.; Cooke, D.; Pérez-Ramírez, J. *Nat. Commun.* **2014**, *5* (1), 3922.
- [35] Fica-Contreras, S. M.; Hoffman, D. J.; Pan, J.; Liang, C.; Fayer, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (9), 3583.
- [36] Curro, J. G.; Lagasse, R. R.; Simha, R. *Macromolecules* **1982**, *15* (6), 1621.
- [37] McCaig, M.; Paul, D. R. *Polymer* **2000**, *41* (2), 629.
- [38] Lee, W. M. *Polym. Eng. Sci.* **1980**, *20* (1), 65.
- [39] Adam, G.; Gibbs, J. H. *J. Chem. Phys.* **2004**, *43* (1), 139.
- [40] 黑恩成, 刘国杰. 大学化学, **2008**, *23* (1), 67.
- [41] 唐伯明, 丁勇杰, 苏玥, 曹雪娟, 邓梅, 单柏林. 科学通报, **2020**, *65* (30), 3308.
- [42] Doolittle, A. K. *J. Appl. Phys.* **1951**, *22* (12), 1471.
- [43] Vogel, H. *Phys. Z* **1921**, *22* (1), 645.
- [44] Fulcher, G. S. *J. Am. Ceram. Soc.* **1925**, *8* (6), 339.
- [45] Tammann, G.; Hesse, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *156* (4), 245.
- [46] Allal, A.; Boned, C.; Baylaucq, A. *Phys. Rev. E* **2001**, *64* (1), 011203.
- [47] Simha, R.; Boyer, R. F. *J. Chem. Phys.* **2004**, *37* (5), 1003.
- [48] Dlubek, G.; Saarinen, K.; Fretwell, H. M. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1998**, *36* (9), 1513.
- [49] Williams, M. L. *J. Appl. Phys.* **1958**, *29* (10), 1395.
- [50] Kruse, J.; Kanzow, J.; Rätzke, K.; Faupel, F.; Heuchel, M.; Frahn, J.; Hofmann, D. *Macromolecules* **2005**, *38* (23), 9638.
- [51] Miller, A. A. *J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap.* **1964**, *2* (3), 1095.
- [52] Liu, X.; Wu, H.; Xu, W.; Jiang, Y.; Zhang, J.; Ye, B.; Zhang, H.; Chen, S.; Miao, M.; Zhang, D. *Adv. Mater.* **2024**, *36* (9), 2308434.
- [53] 徐晖, 王绍宁, 郑俊民. 中国药剂学杂志(网络版), **2004**, *2* (1), 7.
- [54] Godwin, A. D. Plasticizers. In *Applied Plastics Engineering Handbook: Processing and Materials*, 1st ed.; Kutz, M., Eds. William Andrew Publishing: Oxford, UK, 2011; pp. 487–501.
- [55] Langer, E.; Bortel, K.; Waskiewicz, S.; Lenartowicz-Klik, M. Assessment of Traditional Plasticizers. In *Plasticizers Derived from Post-Consumer PET*, 1st ed.; Payne, E., Adamson, P., Eds. William Andrew Publishing: Oxford, UK, 2020; pp. 1–11.