

现代高分子物理课程系列漫谈 ——溶液中高分子单链自由能

刘一新, 李剑锋*, 张红东

复旦大学高分子科学系, 聚合物工程国家重点实验室, 上海 200433

摘要: 高分子单链自由能表达式对于推导及理解高分子尺寸对聚合度的标度依赖关系至关重要, 本文提供了一个基于Flory格子模型的推导溶液中高分子单链自由能的新方法。该方法消除了高分子物理教学过程中高分子溶液部分知识点的割裂问题。此外, 由该方法得到的单链自由能表达式可将不同性质溶剂(即良溶剂、不良溶剂和 θ 溶剂)中高分子尺寸与聚合度的标度关系的推导过程统一起来, 帮助学生理解各个知识点之间的深层次关系, 并由此感受高分子物理之美。

关键词: 单链; 高分子溶液; 标度关系; 自由能

中图分类号: G64; O6

On the Teaching of Modern Polymer Physics: Free Energy of a Single Polymer Chain in Polymer Solutions

Yi-Xin Liu, Jianfeng Li*, Hongdong Zhang

State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433, China.

Abstract: Free energy of a single polymer chain in polymer solutions is critical for the derivation and understanding of the scaling law between the polymer size and its degree of polymerization. This work provides a novel derivation of the single-chain free energy based on the Flory lattice model.

Key Words: Single chain; Polymer solution; Scaling law; Free energy

本文是《现代高分子物理课程系列漫谈》^[1]的第二篇系列文章。在以往的高分子物理教学中, 讲解完Flory格子模型及据此模型推导得到的高分子混和物自由能表达式之后, 往往会迂回到前一章, 采用修正高斯链模型的方式, 推导得到溶液中单根高分子链的自由能表达式。在我们之前的教学实践中, 发现此讲法给学生造成了一种困扰: 为什么如此艰辛得到的“高分子混和自由能表达式”后就戛然而止? 为什么它不能用于得到单链自由能呢? 不都是自由能吗? 另一方面, 此讲法也缺少知识传递的连贯性。本文将提供一种新的推导单链自由能的方法, 此推导方法将溶液中的高分子单链所在的局部区域里的链段与溶剂分子看成一个独立的整体, 然后将高分子混和自由能表达式运用到该系统中从而得到高分子单链自由能, 并由此进一步得到高分子链在不同性质溶剂中的尺寸与其聚合度的标度关系。

1 修正高斯链模型简介

以往的高分子物理教学中, 往往采用修正的高斯链模型推导溶液中高分子单链自由能。此修正模型在高斯分布基础上, 考虑了不同链段间的体积排除和能量权重修正, 修正后末端距的概率分布如下式所示,

$$\Phi(\mathbf{h}, N) = \Phi_0(\mathbf{h}, N) \Omega(h) \exp\left[-\frac{E(h)}{k_B T}\right] \quad (1)$$

式中 $\Phi_0(\mathbf{h}) = (3/2\pi Nl^2)^{3/2} \exp[-3\mathbf{h}^2/2Nl^2]$ 为理想链的末端距分布函数, 其中 N 为链段数, l 为链段长度。式中的体积修正可由 Flory-Krigbaum 理论^[2] 得到, 将高分子的 N 个链段看作相互不相连的 N 个体积为 l^3 刚性小球, 那么两两不重叠的总概率为:

$$\Omega(h) \approx \prod_{k=1}^N (1 - kl^3/h^3) \approx \exp[-l^3 N^2/2h^3 - l^6 N^3/6h^6] \quad (2)$$

而单根链内两两链段的相互作用为 $E(h)/k_B T = \text{Const} - \chi N^2 l^3/h^3$ 。将体积排斥与相互作用修正代入(1)式, 那么考虑了相互作用及体积排斥的单链自由能可由 $F = -k_B T \ln \Phi$ 得到:

$$F(R)/k_B T = \frac{3R^2}{2Nl^2} + \frac{N^2 \tau v_0}{2R^3} + \frac{N^3 v_0^2}{6R^6} + \text{const} \quad (3)$$

上式中将 h 替换成 R , $\tau = 1 - 2\chi$ 为参考温度, $v_0 = l^3$ 为链段体积, 第三项为三体相互作用, 最后一项为与 R 无关的常数。然后, 根据此自由能及简单的标度分析则可得到高分子单链在不同条件下对链段数及参考温度的标度依赖关系。

下面我们来考虑一种新的推导此自由能的方法。

2 高分子共混与高分子溶液的自由能

考虑一个由 A/B 两种高分子组成的共混体系, 体系体积为 V , 其中两种高分子的链段数分别为 N_A 和 N_B , 体积分数分别为 ϕ_A 和 ϕ_B , 一个链段的体积为 v_0 , 它们间的 Flory-Huggins 相互作用参数为 χ 。那么由 Flory 的格子模型, 可推得此体系的自由能为^[3,4],

$$F = \frac{V}{v_0} k_B T \left[\chi \phi_A \phi_B + \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B \right] \quad (4)$$

若令 B 高分子链段数为 1 (即 $N_B = 1$), 则可推出高分子溶液的自由能为,

$$F = \frac{V}{v_0} k_B T \left[\chi \phi \phi_s + \frac{\phi}{N} \ln \phi + \phi_s \ln \phi_s \right] \quad (5)$$

其中 ϕ 和 ϕ_s 分别为高分子链和溶剂所占的体积分数, N 为高分子链段数。

3 单链自由能

在 高 分 子 稀 溶 液 中 (图 1), 高 分 子 链 分 散 得 较 开, 此 时 它 们 相 互 之 间 的 影 响 可 以 忽 略, 故 可 将 单 根 高 分 子 链 和 其 邻 近 溶 剂 一 起 形 成 一 个 相 对 独 立 的 局 域 小 系 统 (如 图 1 虚 线 圆 内 区 域), 则 此 单 链 的 自 由 能 即 对 应 此 小 系 统 的 自 由 能。在 之 前 的 高 分 子 物 理 教 学 中, 通 常 都 是 通 过 本 文 如 第 1 小 节 介 绍 的 修 正 高 斯 链 模 型 的 方 式 来 获 得 单 链 自 由 能 表 达 式, 并 据 此 推 导 单 链 平 均 尺 寸 R 与 聚 合 度 N 之 间 的 标 度 依 赖 关 系。

本 文 将 采 用 高 分 子 溶 液 的 自 由 能 表 达 式 (5) 来 推 导 单 链 自 由 能。显 然 地, 图 1 虚 线 圈 内 的 自 由 能 可 写 成 三 部 分 能 量 之 和,

$$F_{\text{单链}} = F_G + F_s + \Delta F_m \quad (6)$$

其中 $F_G = 3k_B T R^2/2Nl^2$ 和 $F_s = 0$ 分别为纯的一根链和纯溶剂的自由能。 ΔF_m 为单根链与溶剂的混

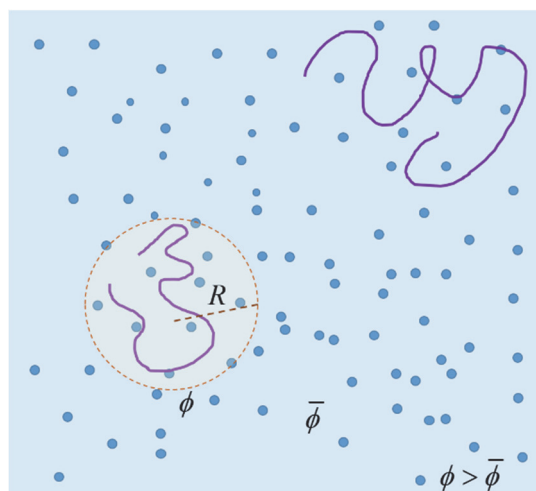


图1 单链在溶液中的示意图

合自由能，它与图1中虚线圈内的高分子链段的体积分数有关(注意不是此稀溶液的平均体积分数!)。此体积分数为：虚线圈内链段数 N 乘以链段体积 v_0 ，除以圈内包含体积 $4\pi R^3/3$ 。将

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{4\pi R^3}{3} \sim R^3 \\
 \phi &= \frac{3Nv_0}{4\pi R^3} \sim \frac{Nv_0}{R^3} \\
 \phi_s &\sim 1 - \frac{Nv_0}{R^3}
 \end{aligned} \tag{7}$$

代入(5)式可求得 ΔF_m (注意由于 R 已经是一个平均估计量，故(7)中的系数并不重要，因此可将 $4\pi/3$ 省略)，

$$\begin{aligned}
 \Delta F_m &= \frac{V}{v_0} k_B T [\chi \phi \phi_s + \phi_s \ln \phi_s + \frac{\phi}{N} \ln \phi] \\
 &= \frac{R^3}{v_0} k_B T [\chi \phi (1 - \phi) + (1 - \phi) (-\phi - \frac{1}{2} \phi^2 - \frac{1}{3} \phi^3 + \dots) + \frac{\phi}{N} \ln \phi] \\
 &= k_B T [\frac{(\frac{1}{2} - \chi) N^2 v_0}{R^3} + \frac{N^3 v_0^2}{6R^6} - 3 \ln R + N(\chi - 1) + \ln N v_0 + \dots]
 \end{aligned} \tag{8}$$

上式第二行使用了 $\phi_s = 1 - \phi$ 以及对 $\ln(1 - \phi)$ 进行了泰勒展开。注意此近似在 ϕ 远小于1时成立。通常其在稀溶液及良溶剂条件下成立，良溶剂稀溶液的 ϕ 小于亚浓的临界交叠浓度 $\phi^* \sim N^{-4/5} \tau^{-3/5}$ ，而此临界浓度通常在链段数较大时的确远小于1，故较易满足；而在 θ 条件下此近似并不一定成立，通常只有在浓度小于临界交叠浓度 $\phi^* \sim N^{-1/2}$ 时成立，而当大于交叠浓度时此近似并不成立。

将(8)式重新代回(6)式，并忽略与 R 无关的项，最终可得到单链自由能，

$$F_{\text{单链}}(R)/k_B T = \frac{3R^2}{2Nl^2} + \frac{N^2 \tau v_0}{2R^3} + \frac{N^3 v_0^2}{6R^6} - \ln \frac{R^3}{N v_0} \tag{9}$$

其中 $\tau = 1 - 2\chi$ 为参考温度。

与先前的Flory单链自由能表达式(3)相比，此自由能表达式多出最后一项。在下节讨论中我们会发现此项在推导 θ 溶剂条件下高分子链的尺寸至关重要。

4 单链尺寸与链段数的标度关系

在不同参考温度条件下, 高分子链的最佳尺寸显然可以通过单链自由能极小求得。即高分子链的尺寸可由公式 $dF_{\text{单链}}(R)/dR=0$ 求得。

当 $\tau=0$ 时, 即 θ 溶剂条件时, 因为第二项显然为0, 而第三项三体相互作用贡献很小, 故(9)式中第一项和第四项占主导, 由 $dF_{\text{单链}}(R)/dR=0$ 可得到 $3R/Nl^2 - 3/R=0$, 推出 $R \sim N^{1/2}l$ 。而若将原来的Flory单链自由能代入 $dF_{\text{单链}}(R)/dR=0$ 只能得到 $3R/Nl^2=0$, 因此我们新的自由能更加合理。

当三体相互作用可以忽略时(即良溶剂时), 第一项和第二项占主导, $dF_{\text{单链}}(R)/dR=0$ 得到 $3R/Nl^2 - 3N^2\tau v_0/2R^4=0$, 推出 $R \sim N^{3/5}\tau^{1/5}l$ 。若将此标度代回 $dF_{\text{单链}}(R)/dR=0$ 会发现第一项和第二项对 N 的标度依赖皆为 $N^{-2/5}$, 而第三项和第四项对 N 的标度依赖分别为 $N^{-6/5}$ 和 $N^{-3/5}$, 考虑到 N 趋于无穷大, 故远小于第一项第二项, 说明的确第一第二项占主导。

当为不良溶剂或参考温度小于0时, 此时链开始塌缩三体相互作用开始变得重要, 故第二项和第三项占主导, $dF_{\text{单链}}(R)/dR=0$ 得到 $3N^2|\tau|v_0/2R^4 - N^3v_0/R^7=0$, 推出 $R \sim N^{1/3}|\tau|^{1/3}l$ 。同样, 可仿照良溶剂情形将此标度代回 $dF_{\text{单链}}(R)/dR=0$ 检验是否的确是第二项和第三项占主导。

5 结语

本文提出了一种推导溶液中高分子单链自由能的新方法。由此方法得到的单链自由能表达式比传统的Flory单链自由能表达式多出一项, 在随后推导中发现若无此项将无法利用自由能取极小的方式正确推导出尺寸与链段数在 θ 溶剂条件下的标度关系。此外, 由该方法得到的单链自由能表达式可将不同性质溶剂(即良溶剂、不良溶剂和 θ 溶剂)中高分子尺寸与聚合度的标度关系的推导过程统一起来, 帮助学生理解各个知识点之间的深层次关系, 消除了高分子物理学习过程中前后知识点不连贯的问题。

参 考 文 献

- [1] 刘一新, 张红东. 高分子通报, **2015**, No. 1, 73.
- [2] Doi, M. *Introduction to Polymer Physics*; Clarendon Press: Oxford, UK, 1996; pp. 10–16.
- [3] Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer Physics*; Oxford University Press: Oxford, UK, 2003; pp. 25–101.
- [4] 何曼君, 张红东, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 2007: 57–71.