

改进的聚合物溶液理论*

李晓毅 赵得禄

(中国科学院化学研究所分子科学中心高分子物理及化学国家重点实验室 北京 100080)

摘 要 在聚合物溶液理论中引入 Gibbs 分布,用统计物理学方法重新推导出了聚合物溶液的热力学公式.将高分子溶液的自由能和熵三部分进行了计算,无热平动部分,无热构象部分和构象有热部分.无热平动自由能和无热构象自由能分别等于 Flory-Huggins 混合自由能公式的前两项,构象有热部分引入了 Gibbs 分布,考虑了链段-溶剂分子相互作用对高分子构象的影响.在分子间的相互作用足够小时,又回到了 FH 公式.

关键词 高分子溶液,热力学, Gibbs 分布

五十年前,Flory-Huggins 提出了高分子溶液理论(以下简称 FH 理论)^[1,2],后来发展到共混体系的理论,在解释聚合物溶液性质,相分离现象等方面获得了非常广泛的应用,形成了高分子体系统计力学的基础.但是这个理论过于简化,主要表现在两方面,一是引入了平均场假设作为一种近似,二是它没有考虑高分子链段间的相互作用会引起的链构象的选择的变化.虽然如此,由于高分子领域里溶液理论必不可少,而且 FH 理论得到了简单明确的解析解,所以在高分子领域里它还是得到了广泛的应用.自从 FH 理论出现起,高分子学界包括 Flory 本人都在想方设法对它进行修正^[3-8].但是,要从这两个方面进行改进都很困难.Freed 等对如何克服平均场做了大量的工作^[9-12].他们用格子自旋场论,得到了对平均场的系统的精确的校正公式,并得到了聚合物-溶剂-空穴体系和两种聚合物-空穴体系的混合自由能的前几级修正.但是,Freed 的求解需要进行级数展开,这就增加了数学复杂性,给它的应用带来了不便.并且,从 Freed 的结果与实验结果相比较来看,与 FH 理论不如预期所差别的那么大.我们也通过理论计算和计算机模拟作了这方面的工作.结果表明,改进后的结果与 FH 理论结果相差不大.

众所周知,高分子有一个相当重要的特点是其链构象数目巨大,这正是高分子体系具有许多独特性质的本质原因之一.因此,链构象是影响高分子体系性质的重要因素.在聚合物溶液体系中,链构象态与溶剂分子和链段的相互作用密切相关.而 FH 理论并没有考虑到这一点,它没有考虑

链段和溶剂分子间的相互作用对链构象的影响,而实际上这种影响不仅存在而且是溶液的本质特征之一,克服无热构象近似将有效地改进 FH 理论,使之更准确地描述高分子溶液的本质特征.

因此,我们在高分子构象统计计数思想^[13-16]的基础上,保留 FH 理论的平均场假设,引入了链段和溶剂分子间的相互作用对链构象熵的影响,用统计力学基本方法^[17]重新推导出了聚合物溶液的热力学公式,得到了建立在统计力学和热力学基础上的简洁的解析式.

1 模型理论

高分子溶液体系可以看作正则系综,其配分函数为

$$Z = \sum_i \Omega_{AP} \Omega_{AC} g_i e^{-\beta E_i} \quad (1)$$

将每条高分子链看作整体,以链头位置表示高分子链的位置, Ω_{AP} 就是安放链头的方法数, Ω_{AC} 是高分子链的构象数, g_i 表示高分子链处于能级 E_i 时的概率,满足归一化条件

$$\sum_i g_i = 1 \quad (2)$$

$E_i (i = 1, 2, \dots)$ 表示系统的各个能级, $\sum_i$ 表示对系统的所有能级求和,

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (3)$$

k 是 Boltzmann 常数, T 是热力学温度.

Ω_{AP} 对应的是高分子链平动自由度, Ω_{AC} 对应的是构象自由度.平动自由度是指把每条高分子链看作整体在聚合物溶液体系中具有多种可能的

* 2003-01-24 收稿,2003-03-18 修稿;国家重点基础研究专项经费(项目号 G1999064808)和 863 项目高分子加工的科学基础及软件化资助项目

位置,可以用高分子链上的一规定点(如重心或链头)位置代表这条高分子链的位置.构象自由度是指每条高分子链由于高分子链的柔性而具有多种可能的构象,这正是大分子有别于小分子的地方.链头位置数和构象数都没有考虑格子单元间的相互作用,其大小与高分子溶液体系所处的能级无关,它们分别对应了高分子溶液体系热力学函数中的无热平动部分和无热构象部分.

g_l 反映的是链段之间,溶剂之间,链段和溶剂之间的相互作用,会影响高分子溶液体系的状态分布,使得某些状态易于达到而某些状态不易于出现,其大小与高分子溶液体系所处的能级有关,对应于热力学函数的构象有热修正项.

所以,高分子溶液体系的热力学函数计算可以分三部进行,即无热平动部分,无热构象部分和构象有热修正部分.这三项对应的物理意义不同,所遵循的规律不同,所以研究它们的方式也不同,应该分别加以计算.

1.1 热力学函数的无热平动部分

我们用简单立方格子模型来描绘高分子溶液体系.每一个链段占据一个格子,每一个溶剂分子也占据一个格子,不防设每个格子的体积为单位体积.在一个体积为 V 的高分子溶液中,如果存在着 n 个链长为 N 的高分子,那么高分子链段体积分数 φ 为

$$\varphi = nN/V \quad (4)$$

以链头位置代表高分子链的位置,在体积 V 中安放 n 个链头的方法数目为

$$\begin{aligned} \Omega_{AP} &= C_V^n = \frac{V(V-1)\cdots(V-n+1)}{n!} \\ &= \frac{V!}{(V-n)!n!} \end{aligned} \quad (5)$$

1.2 无热构象熵和自由能的无热构象部分

定义:

$$\omega(m) = \frac{\Omega_{AC}(m+1)}{\Omega_{AC}(m)} \quad (6)$$

其中 $\Omega_{AC}(m+1)$ 是 $m+1$ 个顺序相连的高分子链段的构象数, $\Omega_{AC}(m)$ 是 m 个顺序相连的高分子链段的构象数.显然, $\omega(m)$ 就是 m 个高分子链段末端的平均空位置数目.

对于自避无规行走模型, $\omega(m)$ 的可能最大值是 $z-1$, 其中 z 是格子模型的配位数.此时,高分子链段体积分数为 $\varphi = \frac{m}{V}$, 在平均场意义下,每

个位置被高分子链段占据的机率都为 $\varphi = \frac{m}{V}$, 没有被占领的机率则为 $1 - \frac{m}{V}$, 那么,对于自避无规行走

$$\omega(m) = (z-1)(1-\varphi) = \frac{z-1}{V}(V-m) \quad (7)$$

当高分子链足够长时,忽略链端效应,高分子链的构象数为

$$\Omega_{AC} = \prod_{m=1}^{nN} \omega(m) = \left(\frac{z-1}{V}\right)^{nN} \cdot \frac{(V-1)!}{(V-nN-1)!} \quad (8)$$

1.3 构象的有热修正项

我们假设了每个格点被高分子链段占据的几率是 φ , 被溶剂分子占据的几率是 $1-\varphi$. 因此,一个链段的所有 $z-2$ 个邻近格点全部被链段占据的几率应该是 φ^{z-2} , 对于链端,它和溶剂分子的最大可能的接触数目为 $z-1$, 当高分子链足够长时,链端的效应可以忽略, nN 个高分子链段的所有 $nN(z-2)$ 个邻近格点全部被链段占据的几率应该是 $\varphi^{nN(z-2)}$. 这时没有出现链段和溶剂分子的接触情况.进一步,有一个邻近格点被溶剂分子占据,其余 $nN(z-2)-1$ 个邻近格点仍然被链段占领的几率就应该是 $C_{nN(z-2)}^1 \cdot (1-\varphi)\varphi^{nN(z-2)-1}$, 其中系数 $C_{nN(z-2)}^1$ 是从 $nN(z-2)$ 个邻近格点中任意选取 1 个格点的方法数目,这时只产生了一个链段-溶剂分子接触.类推下去得到,在 $nN(z-2)$ 个邻近格点中有 l 个格点被溶剂分子占据,其余 $nN(z-2)-l$ 个格点被高分子链段占领的几率就应该是 $C_{nN(z-2)}^l \cdot (1-\varphi)^l \varphi^{nN(z-2)-l}$, 这时产生了 l 个链段-溶剂分子接触.这样可以得到,对于高分子溶液体系,它应该具有 $l+1$ 种能级,这些能级分别具有 $0, 1, \dots, nN(z-2)$ 个链段-溶剂分子接触.所以具有 l 个链段-溶剂分子接触状态的高分子溶液体系的概率为

$$g_l = C_{nN(z-2)}^l (1-\varphi)^l \varphi^{nN(z-2)-l} \quad (9)$$

高分子溶液体系的配分函数可以写为

$$Z = \sum_l \Omega_{AP} \Omega_{AC} C_{nN(z-2)}^l (1-\varphi)^l \varphi^{nN(z-2)-l} e^{-\beta E_l} \quad (10)$$

其中 E_l 为此状态高分子溶液体系的总能量

$$E_l = n_{11} \cdot \epsilon_{11} + n_{22} \cdot \epsilon_{22} + n_{12} \cdot \epsilon_{12} \quad (11)$$

式中 ϵ_{11} , ϵ_{12} 和 ϵ_{22} 分别是溶剂分子-溶剂分子,溶

剂分子-链段和链段-链段的结合能, n_{11} , n_{12} 和 n_{22} 分别是溶剂分子-溶剂分子, 溶剂分子-链段和链段-链段的相互作用对数. 当体系无限大时, 满足

$$n_{11} + n_{22} + n_{12} + n(N - 1) = \frac{z}{2}V \quad (12)$$

$$2n_{22} + n_{12} = (z - 2)nN + 2n \quad (13)$$

用 n_{12} 来表示 n_{11} 和 n_{22}

$$n_{22} = \frac{z - 2}{2}nN + n - \frac{1}{2}n_{12} \quad (14)$$

$$n_{11} = \frac{z}{2}V - \frac{z}{2}nN - \frac{1}{2}n_{12} \quad (15)$$

将其代入式(11), 得

$$\begin{aligned} E_l = n_{12} & \left(\epsilon_{12} - \frac{1}{2}\epsilon_{11} - \frac{1}{2}\epsilon_{22} \right) \\ & + \left(\frac{z - 2}{2} + \frac{1}{N} \right) V \varphi \epsilon_{22} + \frac{z}{2} V (1 + \varphi) \epsilon_{11} \end{aligned} \quad (16)$$

可以看出, 第二项和第三项与高分子溶液体系所处能级无关, 分别定义 $\Delta\epsilon$ 和 e_r 为:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{12} - (1/2)(\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) \quad (17)$$

$$e_r = \left(\frac{z - 2}{2} + \frac{1}{N} \right) V \varphi \epsilon_{22} + \frac{z}{2} V (1 + \varphi) \epsilon_{11} \quad (18)$$

即

$$E_l = l \cdot \Delta\epsilon + e_r \quad (19)$$

代入式(10)的高分子溶液体系的配分函数为

$$Z = \sum_i \Omega_{AP} \Omega_{AC} C_{nN(z-2)}^i (1 + \varphi)^i \varphi^{nN(z-2)-i} e^{-i\Delta\epsilon\beta} e^{e_r}, \quad (20)$$

利用二项式公式得

$$Z = \Omega_{AP} \Omega_{AC} ((1 - \varphi)e^{-\Delta\epsilon\beta} + \varphi)^{nN(z-2)} e^{-e_r\beta} \quad (21)$$

2 高分子溶液的配分函数和热力学量

2.1 配分函数

将式(5)、(8)和(21)代入式(1), 得到高分子溶液系统的配分函数为

$$Z = \frac{V!}{(V - n)!n!} \cdot \left(\frac{z - 1}{V} \right)^{nN} \frac{(V - 1)!}{(V - nN - 1)!} \cdot ((1 - \varphi)e^{-\Delta\epsilon\beta} + \varphi)^{nN(z-2)} e^{-e_r\beta} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \ln Z = \ln \frac{V!}{(V - n)!n!} + \ln \left(\left(\frac{z - 1}{V} \right)^{nN} \cdot \frac{(V - 1)!}{(V - nN - 1)!} \right) + \\ \ln((1 - \varphi)e^{-\Delta\epsilon\beta} + \varphi)^{nN(z-2)} - e_r\beta \end{aligned} \quad (23)$$

2.2 内能

高分子溶液体系单位体积的内能为

$$\begin{aligned} U_{\text{溶液}} &= - \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \\ U_{\text{溶液}} &= \frac{\varphi \cdot \Delta\epsilon \cdot (z - 2)(1 - \varphi)e^{-\Delta\epsilon\beta}}{(1 - \varphi)e^{-\Delta\epsilon\beta} + \varphi} \\ &\quad - \left(2 + \frac{1}{N} \right) \varphi \epsilon_{22} - 3(1 - \varphi)\epsilon_{11} \end{aligned} \quad (24)$$

将 β 值代入, 得到

$$\begin{aligned} U_{\text{溶液}} &= \frac{\varphi \cdot \Delta\epsilon \cdot (z - 2)(1 - \varphi)e^{-\Delta\epsilon/kT}}{(1 - \varphi)e^{-\Delta\epsilon/kT} + \varphi} \\ &\quad - \left(\frac{z - 2}{2} + \frac{1}{N} \right) \varphi \epsilon_{22} - \frac{z}{2}(1 - \varphi)\epsilon_{11} \end{aligned} \quad (25)$$

将 $\varphi = 0$ 和 $\varphi = 1$ 代入分别得到纯溶剂和纯高分子的内能

$$U_{\text{溶剂}} = - \frac{z}{2} \epsilon_{11} \quad (26)$$

$$U_{\text{高分子}} = - \left(\frac{z - 2}{2} + \frac{1}{N} \right) \epsilon_{22} \quad (27)$$

所以, 高分子溶液体系的混合内能为

$$\Delta U = \frac{\varphi \cdot \Delta\epsilon \cdot (z - 2)(1 - \varphi)e^{-\Delta\epsilon\beta}}{(1 - \varphi)e^{-\Delta\epsilon\beta} + \varphi} \quad (28)$$

2.3 熵

单位体积高分子溶液体系的熵为

$$\begin{aligned} S_{\text{溶液}} &= \frac{k}{V} \left(\ln Z - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) \\ &= \frac{k}{V} \ln \Omega_{AP} + \frac{k}{V} \ln \Omega_{AC} - \frac{k}{V} \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \end{aligned} \quad (29)$$

从(29)式可以看出, 熵可以分三部分来求, 第一项是无热平动熵, 第二项是构象熵, 第三项和第四项是构象有热修正项.

体系的单位体积无热平动熵 S_{AP} 为

$$S_{AP} = \frac{k}{V} \ln \Omega_{AP} \quad (30)$$

当 $N \gg 1, n \gg 1$ 时, 利用斯特林公式, 得到

$$S_{AP} = \frac{k}{V} \ln \frac{V!}{(V - n)!n!} = -k \frac{\varphi}{N} \ln \varphi + k \frac{\varphi}{N} \ln N \quad (31)$$

高分子链的构象熵为

$$S_{AC} = \frac{k}{V} \ln \Omega_{AC} \quad (32)$$

利用 Stirling 公式可得单位体积无热构象熵为

$$\begin{aligned} S_{AC} &= \frac{k}{V} \ln \left(\left(\frac{z - 1}{V} \right)^{nN} \cdot \frac{(V - 1)!}{(V - nN - 1)!} \right) \\ &= k\varphi(\ln(z - 1) - 1) - k(1 - \varphi)\ln(1 - \varphi) \end{aligned} \quad (33)$$

单位体积熵的构象有热项 S_r 为

$$S_r = k(z-2)\varphi \ln((1-\varphi)\exp(-\Delta\epsilon/kT) + \varphi) + \frac{\Delta\epsilon}{T} \cdot \frac{(z-2)\varphi(1-\varphi)\exp(-\Delta\epsilon/kT)}{(1-\varphi)\exp(-\Delta\epsilon/kT) + \varphi} \quad (34)$$

混合熵是指混合前后体系的熵变,混合后的熵包括无热平动熵、无热构象熵和构象有热熵,混合前的熵由纯溶剂和高聚物两部分组成,即

$$\Delta S = S_{\text{溶液}} - (S_{\text{溶剂}} + S_{\text{高分子}}) \quad (35)$$

高分子溶液体系的熵为

$$S_{\text{溶液}} = -k \frac{\varphi}{N} \ln \varphi + k \frac{\varphi}{N} \ln N + k\varphi(\ln(z-1) - 1) - k(1-\varphi)\ln(1-\varphi) + k(z-2)\varphi \ln((1-\varphi)e^{-\Delta\epsilon/kT} + \varphi) + \frac{\Delta\epsilon}{T} \cdot \frac{(z-2)\varphi(1-\varphi)e^{-\Delta\epsilon/kT}}{(1-\varphi)e^{-\Delta\epsilon/kT} + \varphi} \quad (36)$$

令式(36)中 $\varphi \rightarrow 1$, 得到单位体积高分子熵

$$S_{\text{高分子}} = k \frac{1}{N} \ln N + k(\ln(z-1) - 1) \quad (37)$$

纯溶剂只有一个微观状态,因此 $S_{\text{溶剂}} = 0$. 所以单位体积高分子溶液系统的混合熵 ΔS 为

$$\Delta S = -k \frac{\varphi}{N} \ln \varphi - k(1-\varphi)\ln(1-\varphi) + k(z-2)\varphi \ln((1-\varphi)e^{-\Delta\epsilon/kT} + \varphi) + k \frac{\Delta\epsilon}{kT} \cdot \frac{(z-2)\varphi(1-\varphi)e^{-\Delta\epsilon/kT}}{(1-\varphi)e^{-\Delta\epsilon/kT} + \varphi} \quad (38)$$

2.4 自由能

根据热力学公式,自由能为

$$F_{\text{溶液}} = U - TS$$

$$= kT \frac{\varphi}{N} \ln \varphi - kT \frac{\varphi}{N} \ln N - kT\varphi(\ln(z-1) - 1) + kT(1-\varphi)\ln(1-\varphi) - kT(z-2)\varphi \ln((1-\varphi)e^{-\Delta\epsilon/kT} + \varphi) - \left(\frac{z-2}{2} + \frac{1}{N}\right)\varphi\epsilon_{22} - \frac{z}{2}(1-\varphi)\epsilon_{11} \quad (39)$$

从式(39)可以看出,与熵相对应,自由能也可以分为三部分,单位体积自由能的无热平动部分 F_{AP} 为

$$F_{AP} = kT \frac{\varphi}{N} \ln \varphi - kT \frac{\varphi}{N} \ln N \quad (40)$$

单位体积自由能的无热构象部分为

$$F_{AC} = -kT\varphi(\ln(z-1) - 1) + kT(1-\varphi)\ln(1-\varphi) \quad (41)$$

单位体积自由能构象有热项 F_r 为

$$F_r = -kT(z-2)\varphi \ln((1-\varphi)\exp(-\Delta\epsilon/kT) + \varphi)$$

$$- \left(\frac{z-2}{2} + \frac{1}{N}\right)\varphi\epsilon_{22} - \frac{z}{2}(1-\varphi)\epsilon_{11} \quad (42)$$

单位体积高分子溶液体系的混合自由能为

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

$$= kT \frac{\varphi}{N} \ln \varphi + kT(1-\varphi)\ln(1-\varphi) - kT(z-2)\varphi \ln((1-\varphi)\exp(-\Delta\epsilon/kT) + \varphi) \quad (43)$$

式(38)和(43)表明,在混合自由能和熵的变化中, φ 的线性项可以消掉,这与 de Gennes 的结论一致^[18].

3 与 FH 理论的比较

3.1 混合热

FH 的单位体积混合热为:

$$\Delta H = \chi\varphi(1-\varphi) = \Delta\epsilon(z-2)\varphi(1-\varphi) \quad (44)$$

我们可以得到单位体积混合热为:

$$\Delta H = \Delta F + T\Delta S = \frac{\Delta\epsilon(z-2)\varphi(1-\varphi)\exp(-\Delta\epsilon/kT)}{(1-\varphi)\exp(-\Delta\epsilon/kT) + \varphi} \quad (45)$$

从图 1(a)~1(b)可以看出,与 FH 理论相比,当 $\Delta\epsilon/kT > 0$ 时,我们的 $\Delta H/kT$ 极小值小,且其所对应的 φ 值较小,当 $\Delta\epsilon/kT < 0$ 时, $\Delta H/kT$ 的极小值小,且所对应的 φ 值较大. $\Delta\epsilon/kT$ 的绝对值越大,与 FH 结果的偏离程度越大.

3.2 混合熵

FH 所定义的混合熵满足

$$\Delta S = -k \frac{\varphi}{N} \ln \varphi - k(1-\varphi)\ln(1-\varphi) \quad (46)$$

与式(38)相比,混合熵随 φ 的变化规律明显不同.

由如图 2 可以看出,二者的主要区别在于,

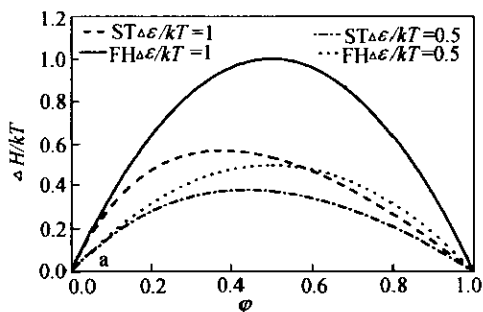


Fig. 1a Relationship between $\Delta H/kT$ and φ at $\Delta\epsilon/kT = 1$ and 0.5

ST represents our results.

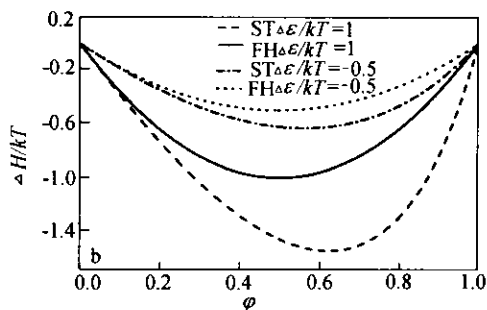


Fig. 1b Relationship between $\Delta H/kT$ and ϕ at $\Delta\epsilon/kT = -1$ and -0.5

ST represents our results

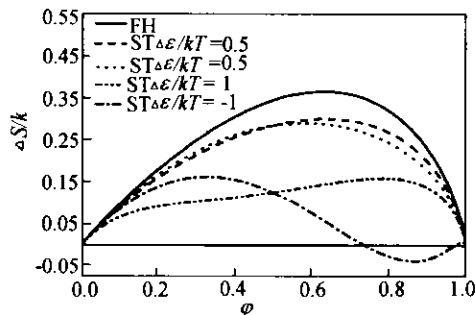


Fig. 2 Relationship between $\Delta S/k$ and ϕ

ST represents our results.

FH 的混合熵与 $\Delta\epsilon/kT$ 无关,而式(38)得到的混合熵与其密切相关.当 $\Delta\epsilon/kT = 0$ 时,式(38)等于式(46),二者的 $\Delta S/k-\phi$ 曲线完全重合.当 $\Delta\epsilon/kT = \pm 0.5$ 时,与 FH 结果相比,式(38)的 $\Delta S/k$ 的极大值较小,而对应的 ϕ 值较大.随着 $\Delta\epsilon/kT$ 绝对值的继续增大,当 $\Delta\epsilon/kT = \pm 1$ 时,与 FH 结果的差别更为明显,当 $\Delta\epsilon/kT = -1$ 时, $\Delta S/k-\phi$ 曲线出现了两个极值点.与图 1(a) ~ 1(b) 相比较可以看出,随着 $\Delta\epsilon/kT$ 绝对值的增大,二个理论的混合熵的差异比混合热更大.

3.3 混合自由能

FH 的混合自由能为:

$$\Delta F = kT \frac{\phi}{N} \ln \phi + kT(1 - \phi) \ln(1 - \phi) + kT\chi\phi(1 - \phi) \quad (47)$$

式中 χ 表示相互作用常数

$$\chi = \frac{(z - 2)\Delta\epsilon}{kT} \quad (48)$$

与式(43)比较可以看出,第一项自由能无热平动部分和第二项自由能无热构象部分与式(47)的第一和第二项对应相等,而第三项是用配分函数求

得的构象有热自由能,具有自由能的性质,从中可以分离出混合热和混合熵的构象有热部分,而不是如式(47)的第三项,仅表示混合热.

如果说 FH 理论中的 χ 本身既有熵又有焓,式(43)就把 χ 中的熵和焓剥离开来,分别得到了具体的解析表达式.

图 3(a) ~ 3(b) 做出了不同 $\Delta\epsilon/kT$ 值所对应的自由能与高分子体积分数的关系.

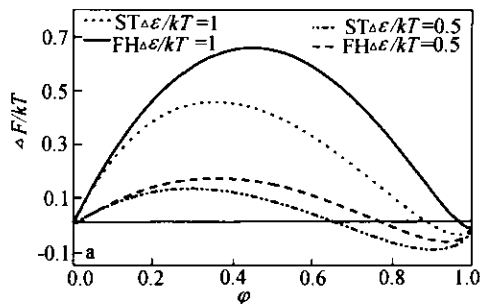


Fig. 3a Relationship between $\Delta F/kT$ and ϕ at $\Delta\epsilon/kT = 1$ and 0.5

ST represents our results.

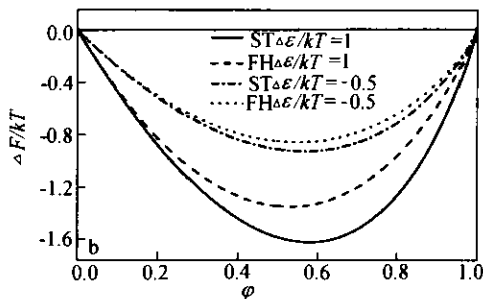


Fig. 3b Relationship between $\Delta F/kT$ and ϕ at $\Delta\epsilon/kT = -1$ and -0.5

ST represents our results

我们注意到,高分子链段体积分数 ϕ 很小时,混合自由能与 FH 的结果有一段重合,这反映了高分子含量很低时,热效应不明显.与 FH 的结果相比,当 $\Delta\epsilon/kT > 0$ 时,我们的 $\Delta F/kT$ 极小值小,其所对应的 ϕ 也较小,当 $\Delta\epsilon/kT < 0$ 时, $\Delta F/kT$ 极小值小,其所对应的 ϕ 较大.从二者混合热和混合熵的差异中发现,混合熵对混合自由能的贡献更大.

仔细分析第三项,当链段,溶剂分子的相互作用能相近,(可以忽略相互作用对构象的影响)即 $|\Delta\epsilon/kT| \ll 1$ 时,有

$$\exp(-\Delta\epsilon/kT) \approx 1 - \Delta\epsilon/kT \quad (49)$$

$$\ln\left(1 - \frac{\Delta\epsilon}{kT}(1 - \varphi)\right) \approx -\frac{\Delta\epsilon}{kT}(1 - \varphi) \quad (50)$$

代入式(43)得

$$\begin{aligned} \Delta F \approx kT \frac{\varphi}{N} \ln \varphi + kT(1 - \varphi) \ln(1 - \varphi) \\ + \Delta\epsilon(z - 2)\varphi(1 - \varphi) \end{aligned} \quad (51)$$

令 $\chi = \Delta\epsilon(z - 2)/kT$

$$\begin{aligned} \Delta F \approx kT \frac{\varphi}{N} \ln \varphi + kT(1 - \varphi) \ln(1 - \varphi) \\ + kT\chi\varphi(1 - \varphi) \end{aligned} \quad (52)$$

通过无热近似,得到了与 FH 理论完全一样的结果,进一步证明了 FH 理论是一种无热构象近似.

为了便于比较,式(43)第三项除以 $kT\varphi(1 - \varphi)$,可以得到一个表观意义上的 χ ,命名为 χ_{AP}

$$\chi_{AP} = \frac{-(z - 2)\ln((1 - \varphi)\exp(-\Delta\epsilon/kT) + \varphi)}{1 - \varphi} \quad (53)$$

图 4 表示了在不同 $\Delta\epsilon/kT$ 下 χ_{AP}/χ 与 φ 的关

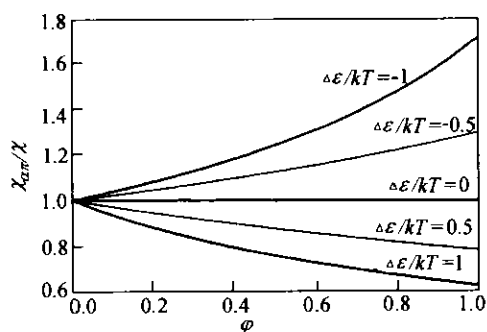


Fig.4 Relationship between χ_{AP}/χ and φ

系.可以看出,所得到的表观意义上的相互作用参数 χ_{AP} 与温度 T , 相互作用能 $\Delta\epsilon$ 和高分子链段体积分数 φ 都有关.这就解释了相互作用参数的浓度、温度依赖性.随着 $\Delta\epsilon/kT$ 绝对值的增大,相互作用越强,构象有热参数 χ_{AP} 与 χ 的差别越大.并且,随着 φ 值的增大, χ_{AP} 与 χ 相差也越大.

REFERENCES

- 1 Flory P J. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell University Press, 1953. 495 ~ 539
- 2 Flory P J. J Chem Phys, 1941, 9: 660 ~ 667
- 3 Janssen R H C, Wang S, Nies E, Cifra P. Macromolecules, 1999, 32: 471 ~ 479
- 4 Nies E, Wang S, Janssen R H C, Cifra P. Macromolecules, 1999, 32: 2016 ~ 2027
- 5 Curro J G, Schweizer K S. Macromolecules, 1987, 20: 1928 ~ 1937
- 6 Schweizer K S, Curro J G. Macromolecules, 1988, 21: 3070 ~ 3078
- 7 Schweizer K S, Curro J G. J Chem Phys, 1988, 89: 3350 ~ 3358
- 8 Curro J G, Schweizer K S. Macromolecules, 1991, 24: 6736 ~ 6748
- 9 Bawendi M G, Freed K F. J Chem Phys, 1988, 88: 2741 ~ 2756
- 10 Bawendi M G, Freed K F. J Chem Phys, 1986, 85: 3007 ~ 3022
- 11 Bawendi M G, Freed K F, Mohanty Udayan. J Chem Phys, 1986, 84: 7036 ~ 7047
- 12 Freed K F, Pesci Adriana I. J Chem Phys, 1987, 87: 7342 ~ 7344
- 13 Zhao Delu(赵得禄), Huang Yun(黄昀). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1993, (4): 469 ~ 477
- 14 Zhao Delu(赵得禄), Huang Yun(黄昀). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1995, (3): 332 ~ 335
- 15 Zhao D L, Huang Y, He Z, Qian R Y. J Chem Phys, 1996, 104: 1672 ~ 1674
- 16 Li X Y, Zhao D L. J Chem Phys, 2002, 117: 6803 ~ 6809
- 17 Landau L D, Lifshitz E M. Statistical physics. Course of Theoretical Physics. Part 1, Third Edition. Butterworth-Heinemann: Beijing World Publishing Corporation Press, 1999. 79 ~ 109
- 18 de Gennes P G. Scaling Concepts in Polymer Physics. London: Cornell University Press, 1979. 69 ~ 77

THE IMPROVED THEORY OF POLYMER SOLUTIONS

LI Xiaoyi, ZHAO Delu

(*State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract The Gibbs distribution is introduced into the theory of polymer solutions. The statistical mechanics method is used to deduce the thermodynamic theory of polymer solutions. The analytical expressions of thermodynamic quantities, including the free energy of mixing and the entropy of mixing, are presented in the present theory. The free energy of mixing has three fundamentally different types of contributions, *i. e.*, the translational free energy, the configurational free energy and the thermal correction free energy. The first two terms of the free energy of mixing are equal to the corresponding terms in the FH theory. The influence of interactions among chain units and solvent molecules on the configuration is included in the third term. In the case of small interactions among solvent molecules and chain units the expression of free energy of mixing in the present theory approximates that of the FH theory. An apparent Flory interaction parameter χ_{AP} is introduced in this paper. It not only depends on temperature and the interaction energy as the Flory interaction parameter χ , but also depends on the concentration of polymer solutions. The difference between χ_{AP} and χ increases, as the interaction energy increases or the concentration of the solution increases.

Key words Polymer solution, Thermodynamics, Gibbs distribution