

路径积分方法计算聚合物溶液热力学性质*

乔宝福 赵得禄**

(中国科学院化学研究所分子科学中心 高分子化学与物理国家重点实验室 北京 100080)

摘 要 提出了把聚合物溶液的自由能分解为3部分,平动部分、构象部分和热修正项部分,其中后两部分具有相对于链段的可加性,在引入了“有效浓度”的概念后可以用路径积分方法计算.当采用体积分数代替有效浓度时,就回到了李晓毅和赵得禄的溶液理论.还利用本理论研究了不同分子量聚苯乙烯-环己烷体系的相分离曲线,同 Flory-Huggins (FH) 理论相比,大大提高了同实验数据的符合程度.

关键词 路径积分,有效浓度,聚合物溶液,相分离

路径积分是高分子物理理论的一个新方法.20世纪60年代中期,Edwards提出了无规自避链的哈密顿量,把体系的配分函数写成对聚合物链段积分的形式^[1].后来这个方法得到了很大的发展.Vilgis对路径积分方法和标度理论做了综述^[2].虽然路径积分方法已经越来越多的被采用^[3-7],但是,迄今为止还极少见到路径积分方法用来直接计算热力学函数的报道.我们认为其原因是,积分实际上是一种加和运算,路径积分就是把物理量分解为对链长的积分加和,这种方法对可加性物理量可以得到很好的结果,但是对于非可加性的物理量就无法应用了.然而当前路径积分计算的基本热力学量是配分函数,配分函数不是可加量.例如对于统计独立体系,配分函数不是可加性的而是可乘性的,利用路径积分方法计算配分函数就非常不方便了,很难获得简洁的结果.这是当前路径积分方法在计算聚合物体系热力学量时得不到普遍应用的基本原因.在每个链段具有统计独立性的情况下,每个链段对体系构象熵部分和热修正项部分的贡献是可加性的,可以利用路径积分方法计算它们,从而能够获得自由能的简洁表达式,然后从自由能就可以计算其它的热力学量.

聚合物溶液理论的发展始于 Flory^[8-10] 和 Huggins^[11-13] 上世纪40年代提出的 Flory-Huggins 格子模型

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

(1)

其中 k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, ϕ 为高分子的体积分数, N 为高分子与溶剂分子的摩尔体积比, χ 为 FH 相互作用常数. FH 理论采用平均场假设和无热熵假设(相互作用不影响体系的熵)得出了混合自由能的表达式. FH 理论形式简单,而且同实验结果大致符合,被广泛的承认和应用. Guggenheim 在 FH 理论的基础上进行了改进,用相互作用表面分数代替平均体积分数,提出了 Quasi-Chemical 模型,使结果更接近于实验数据^[14,15]. Freed 则从数学统计出发提出了格子场理论,推导出了格子模型的严格解^[16-21],但 Freed 的结果因为数学形式太过复杂而使得人们只能采用其简化式.这三个模型的提出对聚合物理论的发展都起到了很大的促进作用.

在实验上, Krigbaum 和 Geymer 将渗透压法、无热蒸馏法及微分蒸汽压法3种实验方法结合起来,测量了聚苯乙烯-环己烷的 FH 相互作用参数^[22]. Scholte 利用光散射^[23,24] 和扩散平衡法^[25],测量了这个体系的 FH 相互作用参数的浓度、温度及链长依赖性,以及体系的相分离曲线. Koningsveld 和 Kleintjens 利用临界可溶法测量了聚苯乙烯-环己烷体系在聚苯乙烯不同分子量下的临界点,在不同理论的基础上计算了 FH 相互作用参数以及相分离曲线^[26-28]. Painter 引入链间屏蔽的概念改进了 Koningsveld 的结果^[29,30]. 文献[31]对研究 FH 相互作用参数的各种实验方法作了总结.

谨以此文献给施良和教授 80 寿辰

* 2003-11-04 收稿, 2003-12-08 修稿; 国家重点基金研究专项经费(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(课题号 2002AA336120); ** 通讯联系人

李晓毅和赵得禄采用 Gibbs 分布的方法克服了无热熵假设, 发展了 Lacombe-Sanchez 理论^[32-36], 针对聚合物本体^[37]、溶液^[38,39]体系提出了自由能热修正项. 在本文中, 针对聚合物溶液体系, 采用路径积分方法对他们的理论进行了重新推导和进一步研究.

1 理论部分

采用无规自避多链模型来描述聚合物溶液, 将聚合物溶液的自由能分成两部分, 无热部分和热修正部分, 无热自由能的实质就是聚合物体系的无热熵和温度的乘积负号. 如果用 Z 表示聚合物溶液体系的配分函数, V 表示溶液的体积, F 表示能浓度, 那么

$$\begin{aligned} \frac{F}{kT} &= -\frac{\ln Z}{V} = -\frac{1}{V} \ln \Omega - \frac{1}{V} \ln \frac{Z}{\Omega} \\ &= \frac{F_{\text{athermal}}}{kT} + \frac{F_{\text{thermal}}}{kT} \end{aligned} \quad (2)$$

其中等号右边第一项是自由能的无热部分, 第二项是自由能修正项, 它是由相邻链段之间的相互作用带来的自由能修正项.

进一步将体系的无热自由能分成两部分, 聚合物链头位置分布对应的无热平动项(本文中简称平动熵)和聚合物链头固定以后链采取各种可能形状对应的无热构象项(本文中简称构象熵). 前者是将每一聚合物链作为一个整体, 用链头代表链的位置, 链头在溶液中具有的各种可能的位置分布, 体现了聚合物链作为一个整体其重心在溶液中的分布情况; 而后者对应于聚合物链具有的各种可能的构象形式, 取决于链的柔性, 体现了分子链形成线团的趋势, 这是聚合物区别于小分子的特征. 对于链长为 N 的单链体系, 其熵值可以写成

$$\begin{aligned} \frac{S}{k} &= \ln \Omega(N) \\ &= \ln \left[\Omega(1) \frac{\Omega(2)}{\Omega(1)} \frac{\Omega(3)}{\Omega(2)} \cdots \frac{\Omega(N)}{\Omega(N-1)} \right] \\ &= \ln \Omega(1) + \ln \frac{\Omega(2)}{\Omega(1)} + \ln \frac{\Omega(3)}{\Omega(2)} + \cdots \\ &\quad + \ln \frac{\Omega(N)}{\Omega(N-1)} \\ &= \ln \Omega(1) + \sum_{i=1}^{N-1} \ln \frac{\Omega(i+1)}{\Omega(i)} \end{aligned} \quad (3)$$

其中 $\Omega(N)$ 是链长为 N 的分子链的构象数目. 式

(3) 中等号右边第一项中的 $\Omega(1)$ 是在整个体系中安放链头的方法数目, 这一项对应着体系的平动熵, 加和项对应着体系的构象熵.

假定每个格子的体积为 1, 在体积为 V 的体系中, 存在 n 个链长为 N 的聚合物分子, 那么聚合物的体积分数就是

$$\phi = \frac{nN}{V} \quad (4)$$

1.1 平动熵

将式(3)推广到多链体系, $\Omega(n)$ 为在体积为 V 的格子体系中放置 n 个链头的方法数目

$$\Omega(n) = \frac{V!}{(V-n)!n!} \quad (5)$$

当 $V \gg n \gg 1$ 时, 由 Stirling 公式, 可得平动熵浓度 S_T 为

$$\frac{S_T}{k} = \frac{\ln \Omega(n)}{V} = -\frac{\phi}{N} \ln \frac{\phi}{N} \quad (6)$$

其中 T 表示平动项.

1.2 构象熵

定义一个量

$$\omega(l) = \frac{\Omega(l+1)}{\Omega(l)} \quad (7)$$

$\omega(l)$ 表示与总链长为 l 时的链端相邻的空格子的数目. 对于无规自避行走模型, 这个数目最大为 $z-1$, z 为配位数. 当聚合物体积分数为 ϕ 时, 平均场假设认为任何位置被聚合物链段占领的几率都等于当前聚合物所占有的体积分数 ϕ , 未被聚合物链段占领的几率就是 $(1-\phi)$, 于是链端的平均空格子数目可以写成

$$\overline{\omega(l)} = (z-1)(1-\phi) \quad (8a)$$

但实际上平均场假设并不正确, 为此引入有效浓度的概念. “有效浓度 ϕ^* ” 定义为: 与高分子链任一链段相邻的格子(化学键相连的格子除外)被别的链段占据的几率. 它不等于 ϕ , 但同 Guggenheim、Koningsveld 及 Painter 等使用的相互作用表面分数的概念是一致的. 我们采用以下的标度形式来表示有效浓度.

$$\phi^* = \phi^\lambda \quad (9)$$

其中 λ 是与溶液体系有关的标度参数.

式(8a)就要改写成如下形式

$$\overline{\omega(l)} = (z-1)(1-\phi^*) = (z-1)(1-\phi^\lambda) \quad (8b)$$

当总链长增加 1 时, 构象熵浓度增加

$$d\left(\frac{S_c}{k}\right) = \frac{\ln \overline{\omega(N)}}{V} = [\ln(z-1) + \ln(1-\phi^\lambda)] \frac{dV}{V} \quad (10)$$

下标 c 表示构象项.当总链长 rN 很大时,链头效应可以忽略,构象熵浓度可以写成以下的路径积分形式

$$\frac{S_c}{k} = \int_0^N [\ln(z-1) + \ln(1-\phi^*)] \frac{dl}{V} \quad (11a)$$

积分沿所有高分子链组成的路径进行,实际上是对所有高分子链段进行加和运算.由于

$$\frac{dl}{V} = d\phi \quad (12)$$

式(11a)可以写成

$$\begin{aligned} \frac{S_c}{k} &= \int_0^{\phi^*} [\ln(z-1) + \ln(1-\phi^*)] d\phi \\ &= \phi \ln(z-1) + \int_0^{\phi^*} \ln(1-\phi^*) d\phi \quad (11b) \end{aligned}$$

由式(6)及(11b),得聚合物溶液的总的无热熵浓度 S 为

$$\begin{aligned} \frac{S}{k} &= \frac{S_T}{k} + \frac{S_c}{k} = -\frac{\phi}{N} \ln \frac{\phi}{N} + \phi \ln(z-1) \\ &\quad + \int_0^{\phi^*} \ln(1-\phi^*) d\phi \quad (13) \end{aligned}$$

1.3 自由能热修正项

式(2)中配分函数 Z 可以用下式表示

$$Z = \sum_i G_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (14)$$

其中 G_i 是能量为 E_i 的构象的个数.李晓毅和赵得禄给出了 E_i 的表达式^[38]

$$E_i = n_{12} \Delta \epsilon + e_r \quad (15)$$

其中

$$\begin{aligned} \Delta \epsilon &= \epsilon_{12} - \frac{1}{2} (\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) \\ e_r &= \frac{1}{2} z n_s \epsilon_{11} + \frac{1}{2} \left(z - 2 + \frac{2}{N}\right) n N \epsilon_{22} \quad (16) \end{aligned}$$

1 表示溶剂分子,2 表示链段. n_{12} 为链段和溶剂分子之间的接触数, $\Delta \epsilon$ 是相互作用能, ϵ_{11} 、 ϵ_{12} 和 ϵ_{22} 是相应的结合能, n_s 为体系中溶剂分子的个数.因此定义为

$$g_i = \frac{G_i}{\Omega} \quad (17)$$

它是链段—溶剂分子的相互作用对数为 n_{12} 的构象占总构象的分数.则自由能修正项浓度 F_{thermal} 为

$$\frac{F_{\text{thermal}}}{kT} = -\frac{1}{V} \ln \left\{ \sum_i \left(g_i \exp \left(-\frac{i \Delta \epsilon}{kT} - \frac{e_r}{kT} \right) \right) \right\}$$

$$\begin{aligned} &= -\frac{1}{V} \ln \left\{ \sum_i \left(g_i \exp \left(-\frac{i \Delta \epsilon}{kT} \right) \right) \right\} + \frac{e_r}{VkT} \\ &= \frac{F_{12}}{kT} + \frac{e_r}{VkT} \quad (18) \end{aligned}$$

F_{12} 是因为链段同溶剂分子接触而导致的自由能修正项浓度.引入统计独立性假设,即每个链段在热力学上是统计独立的.这样,式(18)中的加和项就可以写成对链段的加和形式

$$F_{12} = \sum_i f_i \quad (19a)$$

其中 f_i 是第 i 个链段的同溶剂分子接触的自由能修正项.在 nN 很大时,上式可以改写成以下的路径积分形式

$$F_{12} = \int_0^{nN} f_i dl \quad (19b)$$

积分沿所有高分子链组成的路径进行.进一步假设链段的每一个自由度都是统计独立的.而链段的一个自由度只有两种状态:和溶剂分子接触或者和链段分子接触(化学键相连的除外).考虑到有效浓度,这个自由度和链段的接触几率是 ϕ^* ,和溶剂分子的接触几率为 $1 - \phi^*$,于是高分子链段的一个热力学自由度的配分函数可以表示如下

$$\begin{aligned} q &= \sum_{i=1}^2 \phi_i \exp \left(-\frac{(\Delta \epsilon)_{2i}}{kT} \right) \\ &= (1 - \phi^*) \exp \left(-\frac{\Delta \epsilon}{kT} \right) + \phi^* \quad (20) \end{aligned}$$

它对体系自由能修正项浓度的贡献为

$$\begin{aligned} \frac{f}{kT} &= -\frac{\ln q}{V} = -\frac{1}{V} \ln [(1 - \phi^*) \\ &\quad \exp(-\Delta \epsilon/kT) + \phi^*] \quad (21) \end{aligned}$$

因为整个体系有 $nN(z-2) + 2n$ 个自由度,它们对自由能修正项浓度的贡献为

$$\begin{aligned} \frac{F_{12}}{kT} &= -\frac{nN(z-2) + 2n}{V} \ln [(1 - \phi^*) \\ &\quad \exp(-\Delta \epsilon/kT) + \phi^*] \\ &= -\left(z - 2 + \frac{2}{N}\right) \phi \ln [(1 - \phi^*) \\ &\quad \exp(-\Delta \epsilon/kT) + \phi^*] \quad (22) \end{aligned}$$

将式(22)代入(18),得到体系的自由能修正项浓度 F_{thermal} 为

$$\begin{aligned} \frac{F_{\text{thermal}}}{kT} &= -\left(z - 2 + \frac{2}{N}\right) \phi \ln [(1 - \phi^*) \\ &\quad \exp(-\Delta \epsilon/kT) + \phi^*] + \frac{e_r}{VkT} \quad (23) \end{aligned}$$

由式(2)、(13)和(23),得到体系的总自由能浓度 为

$$\begin{aligned} \frac{F}{kT} = & \frac{\phi}{N} \ln \frac{\phi}{N} - \phi \ln(z-1) - \int_0^{\phi} \ln(1-\phi^{\lambda}) d\phi \\ & - \left(z - 2 + \frac{2}{N} \right) \phi \ln \left[(1-\phi^{\lambda}) \exp(-\Delta\epsilon/kT) \right. \\ & \left. + \phi^{\lambda} \right] + \frac{e_i}{VkT} \end{aligned} \quad (24)$$

所以混合自由能浓度 ΔF 为

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F}{kT} = & \frac{\phi}{N} \ln \phi - \int_0^{\phi} \ln(1-\phi^{\lambda}) d\phi + \phi \int_0^1 \ln(1-\phi^{\lambda}) d\phi \\ & - \left(z - 2 + \frac{2}{N} \right) \phi \ln \left((1-\phi^{\lambda}) \exp \left(-\frac{\Delta\epsilon}{kT} \right) + \phi^{\lambda} \right) \end{aligned} \quad (25)$$

以上应用路径积分方法得到了聚合物溶液理论. 当 $\phi^* = \phi$, 即采用体积分当有效浓度时, 式(25)就回到了李晓毅和赵得禄的结果.

2 结果与讨论

2.1 关于有效浓度的比较

Daoud 同 de Gennes 由标度理论指出, 在无热溶液中, $\lambda = 1.25^{[40]}$, 即

$$\phi^* = \phi^{\lambda} = \phi^{1.25} \quad (26a)$$

而由 Guggenheim 的 Quasi-Chemical 理论得到

$$\begin{aligned} \phi^* &= \frac{qn}{n_s + qn} \\ zq &= zN - 2N + 2 \end{aligned} \quad (26b)$$

式(26a)和(26b)指的都是无热溶液的情况, 在图 1 中画出两种理论的结果.

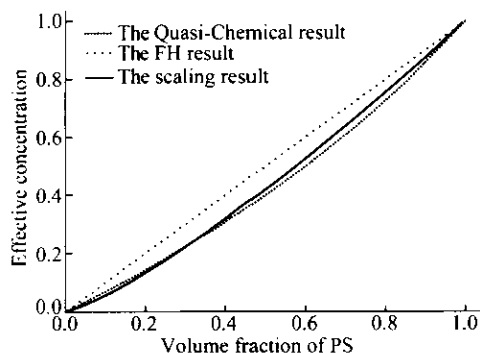


Fig. 1 Comparison of the effective concentrations in different theories

In the quasi-chemical theory, $N = 1000$, $z = 6$. In FH theory, $\phi^* = \phi$

从图 1 可以看出, 无热溶液中 Quasi-Chemical 理论的结果和标度理论的结果基本重合, 又由于标度理论的结果形式简单, 因此采用式(9)的形式来表示有效浓度.

2.2 无热溶液的渗透压

对于无热溶液, $\Delta\epsilon_{12}/kT = 0$, 这里式(25)简化为

$$\frac{\Delta F}{kT} = \frac{\phi}{N} \ln \phi - \int_0^{\phi} \ln(1-\phi^{\lambda}) d\phi + \phi \int_0^1 \ln(1-\phi^{\lambda}) d\phi \quad (27)$$

渗透压 π 为

$$\frac{\pi}{kT} = \frac{\phi}{N} + \int_0^{\phi} \ln(1-\phi^{\lambda}) d\phi - \phi \ln(1-\phi^{\lambda}) \quad (28a)$$

接受 Daoud 和 de Gennes 的无热溶液中有有效浓度的结果(式(26a)), 得

$$\frac{\pi}{kT} = \frac{\phi}{N} + \int_0^{\phi} \ln(1-\phi^{1.25}) d\phi - \phi \ln(1-\phi^{1.25}) \quad (28b)$$

按照上式计算渗透压, 结果见图 2.

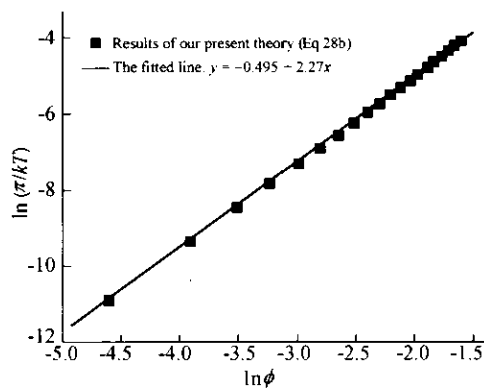


Fig. 2 Volume fraction dependence of osmotic pressure for athermal polymer solution systems

In our present theory, $N = 1000$

由图 2 可以看出, 在体积分 $\phi = 0.01 \sim 0.2$ 的范围内, 由数据点拟合得到的关系式为

$$\frac{\pi}{kT} = 0.61 \phi^{2.27} \quad (28c)$$

标度指数为 2.27, 这同 de Gennes 的 2.25^[41] 基本一致.

2.3 溶液体系的相分离

在热力学上, 系统相分离的判断是 Spinodal 曲线, 这是两相区和亚稳区的分界线

$$\frac{\partial \Delta F^2}{\partial \phi^2} = 0 \quad (29a)$$

对于我们的理论, 聚合物溶液体系的 Spinodal 曲线可以表示如下

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \left(\frac{\Delta F}{kT} \right) &= 0 = \frac{1}{N\phi} + \frac{\lambda \phi^{\lambda-1}}{1 - \phi^\lambda} \\ &- 2 \left(z - 2 + \frac{2}{N} \right) \frac{\lambda \phi^{\lambda-1} \left[1 - \exp \left(- \frac{\Delta \epsilon}{kT} \right) \right]}{(1 - \phi^\lambda) \exp \left(- \frac{\Delta \epsilon}{kT} \right) + \phi^\lambda} \\ &- \left(z - 2 + \frac{2}{N} \right) \phi \frac{\lambda (\lambda - 1) \phi^{\lambda-2} \left[1 - \exp \left(- \frac{\Delta \epsilon}{kT} \right) \right]}{(1 - \phi^\lambda) \exp \left(- \frac{\Delta \epsilon}{kT} \right) + \phi^\lambda} \\ &+ \left(z - 2 + \frac{2}{N} \right) \phi \left[\frac{\lambda \phi^{\lambda-1} \left[1 - \exp \left(- \frac{\Delta \epsilon}{kT} \right) \right]}{(1 - \phi^\lambda) \exp \left(- \frac{\Delta \epsilon}{kT} \right) + \phi^\lambda} \right]^2 \end{aligned} \tag{29b}$$

在无热溶液中, $\lambda = 2.25$. 但是在实际溶液中由于存在相互作用, 则认为 λ 是可调参量. 由式 (29b), 计算聚苯乙烯-环己烷体系的 Spinodal 曲线, 如图 3 所示.

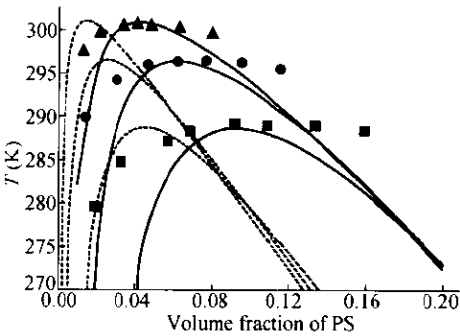


Fig. 3 Comparison of calculated and experimental spinodal curves for the PS/cyclohexane system

The molecular weights of the experimental data are $M_w = 520000, 163000, 51000$ from the top down, respectively. In the FH theory, $z = 6$, $N = 4622, 1456, 477$ and $\Delta \epsilon/k = 38.75, 39.03, 39.55$ from the top down, respectively. In our present theory (Eq. (29b)), $z = 6$, $\lambda = 1.4$, $N = 4622, 1456, 447$ and $\Delta \epsilon/k = 30.59, 30.73, 30.99$ from the top down, respectively.

■ ● ▲ Experimental data of Scholte(1971);
----- Results of FH theory;
—— Results of the present theory

2.4 FH 相互作用参数

按照 FH 理论, 混合前后溶剂的化学势变化量 $\Delta \mu_s$ 为

$$\frac{\Delta \mu_s}{RT} = \left(1 - \frac{1}{N} \right) \phi + \ln(1 - \phi) + \chi_1 \phi^2 \tag{30a}$$

其中

$$\chi_1 = \chi - (1 - \phi) \frac{\partial \chi}{\partial \phi} \tag{31}$$

通常溶剂的化学势是实验中实际测量得到的量, χ_1 是能直接得到的相互作用参数, 因此实验中的 FH 相互作用参数实际上大多指的是 χ_1 , 而不是 $\chi^{[31]}$. 本文也采用了这种说法.

按照我们的理论, $\Delta \mu_s$ 由下式给出

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \mu_s}{kT} &= - \frac{\phi}{N} - \int_0^\phi \ln(1 - \phi^\lambda) d\phi + \phi \ln(1 - \phi^\lambda) \\ &+ \left(z - 2 + \frac{2}{N} \right) \phi^2 \frac{1 - \exp \left(- \frac{\Delta \epsilon}{kT} \right)}{(1 - \phi^\lambda) \exp \left(- \frac{\Delta \epsilon}{kT} \right) + \phi^\lambda} \lambda \phi^{\lambda-1} \end{aligned} \tag{30b}$$

将两式联立, 有

$$\begin{aligned} &- \int_0^\phi \ln(1 - \phi^\lambda) d\phi + \phi \ln(1 - \phi^\lambda) \\ &+ \left(z - 2 + \frac{2}{N} \right) \phi^2 \frac{\lambda \phi^{\lambda-1} \left[1 - \exp \left(- \frac{\Delta \epsilon}{kT} \right) \right]}{(1 - \phi^\lambda) \exp \left(- \frac{\Delta \epsilon}{kT} \right) + \phi^\lambda} \\ &= \phi + \ln(1 - \phi) + \chi_1 \phi^2 \end{aligned} \tag{32}$$

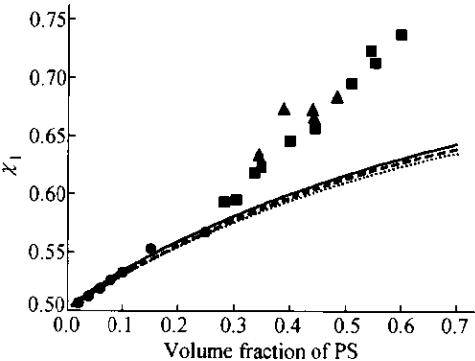


Fig. 4 Volume fraction dependence of the FH interaction parameter for PS/cyclohexane system at 34 °C

In our present theory, $z = 6$, $\lambda = 1.4$, $\Delta \epsilon/k = 30.99, 30.73, 30.59$, respectively.

■ Isothermal distillation(Krigbaum 1959)
▲ Vapour pressure(Krigbaum 1959)
● Light scattering(Scholte 1971) @ 35 °C results of our present theory for — $N = 447$; ----- $N = 1456$; $N = 4622$

由图 3 可以看出, 分子量越大, 我们的理论结果同实验点越符合. 在图 3 中, 同时给出了 FH 理论的结果. 同 FH 理论比较, 极大地提高了同实验数据的符合程度. 而且 FH 理论的临界体积分数 ϕ_c 是聚合物同溶剂分子的摩尔体积比的单值函数, 同实验结果偏差很大, 而在我们的理论中, 临界体积分数还可以由 λ 调节.

由式(32),并采用计算相分离曲线时所用的参数值,计算了聚苯乙烯-环己烷体系体系的 FH 相互作用参数,结果见图 4.

实验数据是 Krigbaum 及 Scholte 的结果.前者研究了 $M_n = 25100, 72000, 440000$ 的 3 个体系,而后者研究了 $M_w = 51000, 163000, 520000$ 的 3 个体系.从实验数据很难看出链长对 FH 相互作用参数的影响.因此可将不同分子量的实验数据用同一种符号来表示.从图 4 可以看出,(1)分子量越大, FH 相互作用参数越小,但是差别很小;(2) FH 相互作用参数随聚苯乙烯的体积分数的增加而增大;(3)在体积分数很低时,计算结果同实验结果是符合的,但是在高体积分数时,偏差很大.导致这种偏差的原因是我们的有效浓度采用了标度形式,由于标度形式是针对无热溶液提出的,无热溶液是一种良溶液.但是聚苯乙烯-环己烷体系是可

以发生相分离的溶液,显然是一种不良溶液,会和良溶液的性质相差很远.所以,针对会发生相分离的不良溶液体系,其有效浓度的表达式还需要进一步研究.

综上所述,Edwards 提出了路径积分方法计算体系的配分函数,促进了聚合物物理理论的发展.本工作指出,由于积分本身是一种加和运算,应该把路径积分方法应用到计算对积分路径(即链段)可加的(或准可加的)物理量,才容易获得良好的效果.本工作提出了把路径积分应用到计算可加性物理量的基本方法,注意到了在引入了统计独立性假设后,聚合物溶液自由能的构象熵部分和热修正项部分具有对积分路径可加的性质,利用路径积分方法计算了它们,从而发展了聚合物溶液理论,获得了以上的结论.

REFERENCES

- 1 Edwards S F. *Proc Phys Soc*, 1965, 85: 613 ~ 624
- 2 Vilgis T A. *Physics Reports*, 2000, 336: 167 ~ 254
- 3 Bakk A, Hansen A. *Physica A*, 2002, 310: 7 ~ 16
- 4 Yang S, Witkoskie J B, Cao J. *Chemical Physics Letters*, 2003, 377: 399 ~ 405
- 5 Zhou H, Zhang Y, Ou-Yang Z. *Physica A*, 2002, 306: 359 ~ 367
- 6 Kholodenko A L, Vilgis T A. *Physics Reports*, 1998, 298: 251 ~ 370
- 7 Edwards S F. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 1998, 8: 247 ~ 252
- 8 Flory P J. *J Chem Phys*, 1941, 9: 660; 1942, 10: 51 ~ 461
- 9 Flory P J. *J Am Chem Soc*, 1965, 87: 1833 ~ 1838
- 10 Flory P J. *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca: Cornell University Press, 1953. 495 ~ 518
- 11 Huggins M L. *J Chem Phys*, 1941, 9: 440 ~ ; *J Phys Chem*, 1942, 46: 151 ~ 158
- 12 Huggins M L. *Ann N. Y. Acad Sci*, 1943, 44: 431 ~ 443; *J Am Chem Soc*, 1964, 86: 3535 ~ 3540
- 13 Huggins M L. *Physical Chemistry of High Polymers*. N. Y. : Wiley, 1958. 38 ~ 65
- 14 Guggenheim E A. *Proc R Soc London Ser A*, 1944, 183: 203 ~ 212; 1944, 183: 213 ~ 227
- 15 Guggenheim E A. *Mixtures*. Oxford: Oxford University Press, 1952. 183 ~ 258
- 16 Freed K F, Pesci A I. *J Chem Phys*, 1987, 87: 7342 ~ 7344
- 17 Bawendi M G, Freed K F. *J Chem Phys*, 1988, 88 (4): 2741 ~ 2756
- 18 Pesci A I, Freed K F. *J Chem Phys*, 1989, 90 (3): 2003 ~ 2016; 1989, 90: 2017 ~ 2026
- 19 Maddan W G, Pesci A I, Freed K F. *Macromolecules*, 1990, 23: 1181 ~ 1191
- 20 Dudowicz J, Freed K F, Maddan W G. *Macromolecules*, 1990, 23 (22): 4803 ~ 4819
- 21 Freed K F. *J Phys A: Math Gen*, 1985, 18: 871 ~ 887
- 22 Krigbaum W IL, Geymer D D. *J Am Chem Soc*, 1959, 81: 1859 ~ 1868
- 23 Scholte Th G. *Eur Polym J*, 1970, 6: 1063 ~ 1074
- 24 Scholte Th G. *J Polym Sci part A2*, 1971, 9: 1553 ~ 1577
- 25 Scholte Th G. *J Polym Sci Part A2*, 1970, 8: 841 ~ 868
- 26 Koningsveld R, Kleintjens L A, Schultz A R. *J Chem Sci Part A2*, 1970, 8: 1261 ~ 1278
- 27 Koningsveld R, Kleintjens L A. *Macromolecules*, 1971, 5: 637 ~ 641
- 28 Koningsveld R, Stockmayer W H, Kennedy J W, Kleintjens L A. *Macromolecules*, 1974, 7(1): 73 ~ 79
- 29 Painter P C, Veytsman B, Kumar S, Graf J F, Xu Y, Coleman M M. *Macromolecules*, 1997, 30: 932 ~ 942

- 30 Painter P C, Berg L P, Veytsman B, Coleman M M. *Macromolecules*, 1997, 30: 7529 ~ 7535
- 31 Brandrup J, Immergut E H, Grulke E A. *Polymer Handbook*, 4th Edition, N. Y. : Wiley, 1999. VII247: 247 ~ 264
- 32 Sanchez I C, Lacombe R H. *J Phys Chem*, 1976, 80(21): 2352 ~ 2362
- 33 Lacombe R H, Sanchez I C. *J Phys Chem*, 1976, 80(23): 2568 ~ 2580
- 34 Sanchez I C, Lacombe R H. *J Polym Sci Polym Letters Edition*, 1977, 15: 71 ~ 75
- 35 Sanchez I C, Lacombe R H. *Macromolecules*, 1978, 11(6): 1145 ~ 1156
- 36 Sanchez I C, Balazs A C. *Macromolecules*, 1989, 22: 2325 ~ 2331
- 37 Li X Y, Zhao D L. *J Chem Phys*, 2002, 117: 6803 ~ 6809
- 38 Li X Y, Zhao D L. *J Chem Phys*, 2003, 119: 3996 ~ 4004
- 39 Li X Y(李晓毅), Zhao D L(赵得禄). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (4): 581 ~ 587
- 40 Daoud M, Cotton J P, Faroux B, Jannink G, Sarma G, Benoit H, Duplessix R, Picot C, de Gennes P G. *Macromolecules*, 1975, 8(6): 804 ~ 818
- 41 de Gennes P G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Ithaca and London: Cornell University Press, 1979. 77 ~ 80

CALCULATION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF POLYMER SOLUTIONS BY PATH INTEGRAL METHOD

QIAO Baofu, ZHAO Delu

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

Abstract It is proposed that the overall free energy of a polymer solution has three fundamentally different types of contributions, *i. e.* the translational, the configurational and the thermal correction parts. The second and the third parts have the additive properties for segments and can be calculated by path integral method with the introduction of a new concept of effective concentration. Taking the volume fraction as the effective concentration, one obtains the Li-Zhao theory of polymer solutions reported previously. The results calculated by the present theory match the spinodals data of PS/cyclohexane systems with different molecular weights much better than those based on the Flory-Huggins theory.

Key words Path integral method, Effective concentration, Polymer solution, Phase separation