

聚合物体系散射函数的热力学基础*

赵 得 禄

(中国科学院化学研究所高分子物理实验室 北京 100080)

黄 昀

(北京大学物理系 北京 100871)

摘 要 利用链段浓度和链头浓度的概念,根据热力学涨落理论,给出了聚合物二元共混体系 de Gennes 散射函数的一个普遍的热力学证明,指出了这个函数和 Flory-Huggins 共混自由能公式一样,也依赖于忽略构象涨落的假设。

关键词 链段浓度,链头浓度,分子浓度,共混体系,散射函数

随着现代科学技术的发展,小角激光散射和小角中子散射在聚合物共混体系的研究中得到了越来越多的应用^[1,2],因此也就更需要发展和完善解释这些实验的理论。Flory^[3]最早建立了聚合物溶液的热力学理论。后来 de Gennes^[4]在标度概念的基础上,根据无规相近似(RPA)方法,提出了聚合物二元体系的散射函数 $S(q)$ 如下:

$$\frac{1}{S(q)} = \frac{1}{N_1\phi_1S_1(q)} + \frac{1}{N_2\phi_2S_2(q)} - 2\chi \quad (1)$$

其中 q 是散射矢量, N_1 和 N_2 分别是两个组份的链长, ϕ_1 和 ϕ_2 是它们的体积分数, χ 为无量纲相互作用常数, $S_1(q)$ 和 $S_2(q)$ 分别是两组份孤立分子链的每链段平均散射函数。公式(1)是目前解释聚合物二元共混体系散射性质的基础。鉴于这个公式的重要性,后来 Benoit 和 Benmouna^[5], Shibayama 等^[6]和 Binder^[7]各自给出了证明,但是这些证明都比较复杂,依赖于一定的假设。

我们提出:在聚合物共混体系中,需要把链段行为和分子行为分别开来加以考虑^[8],并在这个基础上利用理想气体模型重新推导和解释了混合自由能公式。本工作做为这个概念的重要应用,将给出 de Gennes 散射函数的一个普遍的热力学证明。

在一个聚合物二元共混体系中,为了分别描述链段行为和分子行为,需要链段浓度和分子浓度两个变量。我们把链段浓度定义为单位体积元中的链段数目。为了使理论可以解析地进行处理,我们认为空间体积元比链段体积大很多,在一个空间体积元中可以同时存在着许多链段,这就意味着可以把链段浓度看成是空间位置的连续函数。为了方便起见,一般采用链段体积作为体积的度量单位,这样链段浓度就是普通意义下的体积分数,记为 ϕ_1 和 ϕ_2 ,其中附标表示体系中的两个组份。另一方面,我们还认为,大分子链都足够长,一般要穿越过个许多空间体积元。同时我们把分子浓度定义为单位体积元中大分子链头(第一个链段)的数目浓度,记之为 C_1 和 C_2 。我们既然已把链段浓度看成了

* 1994-01-31 收稿;国家基础性重大关键项目——高分子凝聚态基本物理问题研究

空间位置 r 的函数,也就可以把链头浓度也看成是空间位置的函数(因为链头也是一个链段)。如果在某位置上链头浓度为 C_1 ,说明该位置附近的单位体积中有 C_1 个链头,也就可以理解为在该位置附近有数目 C_1 个大分子,因此我们可以链头浓度直接理解为大分子的数目浓度,即分子浓度。

在平衡时,各种热力学量都是平均浓度的函数,这时链段和分子平均浓度的关系非常简单:

$$\bar{\phi}_1 = N_1 \bar{C}_1, \bar{\phi}_2 = N_2 \bar{C}_2 \quad (2)$$

如果只讨论平均浓度,分子浓度的概念并不会带来新的结果。

但是考虑涨落时情况就不同了。首先,我们要认识到,既然存在着两种物理意义不同的浓度,就会存在着两种不同性质的涨落:链头在空间中位置的涨落和大分子链构象的涨落。前者体现了分子链头在它的平衡位置附近的偏离程度,后者体现了分子链的构象在其平均形状附近的偏离程度。分子浓度(链头浓度)的涨落直接就是前者;而链段浓度涨落不仅依赖于链头浓度的涨落,链构象的涨落也会对它带来重要的影响。

本工作只讨论一种简单的情况:假设分子链形状是确定的,也就是将构象涨落忽略不计,只考虑分子浓度涨落带来的影响。在这样的情况下,由于大分子线团具有一定构象,会导致链段浓度和分子浓度涨落的 Fourier 分量产生重要的差别,下面就可以看到这种情况。

首先,文献中普遍采用的、标志排除体积效应的不可压缩条件应该由链段浓度而不是由分子浓度来满足,所以 $\phi_1(r) + \phi_2(r) = 1$, 它的 Fourier 分解导致

$$\phi_{1q} + \phi_{2q} = 0 \quad (q \neq 0) \quad (3)$$

混合自由能的涨落情况复杂一些, Flory-Huggins 公式为:

$$\frac{F}{kT} = \frac{\phi_1}{N_1} \lg \phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2} \lg \phi_2 + x \phi_1 \phi_2 \quad (4)$$

其中 k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度。在考虑涨落的时候,需要把此式中的各热力学量都理解为空间位置的函数。注意到其中前两项是混合熵对自由能的贡献,而混合熵指的是一群组份 1 的分子线团和一群组份 2 的分子线团的混合熵,而不是两群分散链段的混合熵,这一部分自由能应该用分子浓度 C_1 和 C_2 表示;但是,混合热却表现了两种链段的接触情况,应该仍然用链段浓度的乘积表示。混合自由能是以上的量在空间中的平均值,所以应该写成:

$$\frac{F}{kT} = C_1 \lg(N_1 C_1) + C_2 \lg(N_2 C_2) + x \bar{\phi}_1 \bar{\phi}_2 \quad (5)$$

下面计算体系的散射函数。由于在散射过程中,每个链段是一个散射中心,所以散射函数应该正比于链段浓度(而不是分子浓度的)的均方涨落的 Fourier 分量。推导方法是:首先从普遍的热力学理论推导出分子浓度和链段浓度涨落所满足的关系;然后再从分子链构象函数得到它们之间的相互联系。从这两个关系式就可以获得链段浓度和分子浓度涨落各自的具体表达式,再计算出散射函数来。

现在根据普遍的热力学涨落理论来计算第一个关系式。把分子浓度偏离其平衡值的涨落幅度记为 δC_1 和 δC_2 。展开为级数并只取到二次项,混合自由能中熵部分的涨落

为:

$$\delta F_s = (\partial F / \partial C_1) \delta C_1 + (\partial F / \partial C_2) \delta C_2 + (1/2) \{ (\partial^2 F / \partial C_1^2) \delta C_1^2 + (\partial^2 F / \partial C_2^2) \delta C_2^2 \} \quad (6)$$

在考虑涨落对单位体积的自由能改变的贡献时, 需要将上式对整个空间积分然后再除以总体积。其中前两项是线性项, 对体积积分后显然为零, 于是只剩下了后两项:

$$\delta F_s = (1/2) \{ (\partial^2 F / \partial C_1^2) \overline{\delta C_1^2} + (\partial^2 F / \partial C_2^2) \overline{\delta C_2^2} \} \quad (7)$$

将 δC_1 和 δC_2 展开为空间的 Fourier 级数:

$$\delta C_1 = \sum_q C_{1q} \exp(iqx), \quad \delta C_2 = \sum_q C_{2q} \exp(iqx) \quad (8)$$

就得到(8)式中的浓度涨落平方项为

$$\overline{\delta C_1^2} = \sum_q (\delta C_{1q})^2, \quad \overline{\delta C_2^2} = \sum_q (\delta C_{2q})^2 \quad (9)$$

将(4)式代入(7)式得到混合熵涨落的分量为:

$$\frac{(\delta F_s)_q}{kT} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\delta C_{1q}^2}{C_1} + \frac{\delta C_{2q}^2}{C_2} \right\} \quad (10)$$

我们把链段浓度的涨落记为 $\delta\phi_1$ 和 $\delta\phi_2$ 。混合热的涨落就是:

$$\delta F_H = x (\phi_1 + \delta\phi_1)(\phi_2 + \delta\phi_2) - x \phi_1 \phi_2 \quad (11)$$

在为了取平均而对体积积分时, 其中包含 $\delta\phi_1$ 和 $\delta\phi_2$ 的线性项也应该为零, 再根据不可压缩条件(5)式, 得到:

$$\delta F_H = x (\overline{\delta\phi_1 \delta\phi_2}) = -x \overline{\delta\phi_1^2} \quad (12)$$

将(10)和(12)式相加就是体系的自由能总涨落。

现在需要计算链段浓度涨落量 $\overline{\delta\phi_1^2}$ 和分子浓度涨落量 $\overline{\delta C_1^2}$ 、 δC_2^2 之间的关系。如果用函数 $G_1(r, R)$ 表示当组份 1 的一个链头处于位置 R 时, 它所属的链段位置 r 处的浓度, 那么, 组份 1 在位置 r 处的链段总浓度就应该等于所有组份 1 的大分子在这个位置上链段浓度的总和, 即

$$\phi_1(r) = \int C_1(R) G_1(r, R) dR \quad (13)$$

其中对 dR 的积分是对整个样品空间的积分, 对于组份 2 可以得到同样的公式。

在忽略构象涨落以后, 一个重要结论就是: 链段浓度涨落完全是由分子浓度涨落引起的, 没有分子浓度涨落链段浓度也不会涨落。所以, 对于各向同性体系, 忽略构象涨落就意味着构象函数具有 $G(r - R)$ 这样的确定函数形式, 将它代入(13)式并且两端展开为 Fourier 级数, 得到链段和分子浓度涨落分量的关系为:

$$\delta\phi_{1q} = G_{1q} \delta C_{1q}, \quad \delta\phi_{2q} = G_{2q} \delta C_{2q} \quad (14)$$

其中 G_{1q} 和 G_{2q} 分别是两个组份构象函数的 Fourier 分量, 所以体系自由能中混合热涨落的 Fourier 分量就是:

$$(\delta F_H)_q = -x S_1(q) \delta C_{1q}^2 = -x S_2(q) \delta C_{2q}^2 \quad (15)$$

其中

$$S_1(q) = G_{1q}^2 \quad \text{和} \quad S_2(q) = G_{2q}^2 \quad (16)$$

分别由组份 1 和 2 的链构象函数决定,代表了一个组份含量很少,而另一个组份中含量很大的时候,前者的每链段平均散射函数。

将(16)代入(10)并和(12)式相加,再利用不可压缩条件(3)式,就得到只用链段浓度涨落表示的总自由能涨落的分量为

$$\frac{\delta F_q}{kT} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{N_1 \phi_1 S_1(q)} + \frac{1}{N_2 \phi_2 S_2(q)} - 2x \right\} \delta \phi_{1q}^2 \quad (17)$$

根据 Gauss 定理, $\delta \phi_{1q}$ 的均方涨落就是括号内那一项的倒数。略去不重要的常数因子 1/2,得到:

$$\frac{1}{\delta \phi_{1q}^2} = \frac{1}{N_1 \phi_1 S_1(q)} + \frac{1}{N_2 \phi_2 S_2(q)} - 2x \quad (18)$$

众所周知,此式中的量 $\overline{\delta \phi_{1q}^2}$ 和散射函数 $S(q)$ 只相差一个物质常数因子,这样实际上我们已经证明了散射函数(1)式。

由此看到, de Gennes 散射函数就是在混合自由能公式(5)和忽略构象涨落假设的前提下,热力学涨落理论的直接结果。

需要说明的是,忽略构象的假设是和 Flory-Huggins 理论的前提是一致的,因为他们的混合自由能公式是混合前后的自由能之差,没有考虑混合前后的大分子链的构象熵变化,相当于假设了链构象熵在混合过程中是固定不变的,实际上也就是将构象熵涨落忽略不计。但是,在许多情况下忽略构象涨落假设是不对的,例如良溶液中分子线团会发生扩张,在接近分相的不良溶液中分子线团会发生收缩,构象熵都会发生变化,而且变化量对自由能的贡献是不可忽略的,所以构象熵的涨落也是不可忽略的。为了将散射函数进一步推广,考虑构象带来的影响是完全必要的。

参 考 文 献

- [1] He M, Liu Y, Feng V, *et al. Macromolecules*, 1991, **24**: 464
- [2] Hashimoto T, Kamachi J, Kawei H. *Macromolecules*, 1983, **16**: 641
- [3] Flory P J. *The Principles of Polymer Chemistry*. Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1953
- [4] de Gennes P -G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1979
- [5] Benoit H, Benmouna M. *Macromolecules*, 1984, **17**: 535
- [6] Shibayama M, Yang H, Stein R S, *et al. Macromolecules*, 1985, **18**: 2179
- [7] Binder K. *J Chem Phys*, 1983, **79**: 6387
- [8] 赵得禄,黄昀. 科学通报, 1994, **39**: 615

THERMODYNAMICAL FOUNDATION OF DE GENNES SCATTERING FUNCTION

ZHAO Delu

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

HUANG Yun

(Physic Department, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The concepts of two concentrations, namely segmental and molecular concentrations for polymer blends has been proposed. The former is equivalent to the ordinary volume fraction and the latter is defined as the number of the chain-heads in the unit volume for every polymer component. The entropy part of the Flory-Huggins free energy should be represented by the molecular concentration, and the mixing heat part should be represented by the segmental concentration. The two concentrations will be correlated each other by the conformational function of the said polymer chain. When neglecting the conformational fluctuation and considering only the influence of the molecular concentration fluctuation, the de Gennes scattering function for polymer binary blends has been deduced on the basis of the general thermodynamical fluctuation theory.

Key words Segmental concentration, Chainhead concentration, Molecular concentration, Scattering function, Thermodynamical fluctuation