

聚合物的分形维数和Fisher指数*

2022年2月19日 1:54

参考资料: Stauffer Phys. Rep. 54:1 (1979) Adv. Polym. Sci., 44:103 (1982)

Flory-Stockmayer 模型 | JACS 63:3083, 63:3091, 63:3096 (1941) J. Phys. Chem. 46:132 (1942)
J. Chem. Phys. 11:45 (1943) 12:125 (1944) 17:1301 (1949)

Himenz and Lodge 的书 JACS 58:1877 (1936)

单分散长链高分子的凝胶化

△ 考虑聚合度均为 N 的长链分子, 每个单元都能发生交联反应, 发生多少交联时才形成网络 (凝胶点)?

△ 设 p 为参与交联的单元数与总单元数之比, 将其视为概率, 平均每条链上有几个交联点? 设一共有 M 条链, 则总交联单元数是 MNp , 平均每条链上的交联单元数是 Np , 为3每条链都连上网络, 平均每条链上都至少有一个交联单元, 即 $Np > 1$, 定义 $p_c = 1/N$ 为凝胶点.

△ 以上估算忽略了交联点分布的不均匀性, loops/dangling, 以及多分散性.

△ Himenz and Lodge 书上考虑多分散性, 其余理想假设保持, 得到 $p_c = \frac{1}{N_w}$, N_w 是重均聚合度.

线性缩聚的分子量分布 (JACS 58:1877 (1936), Flory 书 Ch. VIII)

△ 假设反应基团的反应活性是恒定的. 缩聚单体体系有两类: 1) $A-B \rightarrow A \sim B$; 2) $A-A + B-B \rightarrow A \sim B$, 其中基团 A 只跟基团 B 反应. 设 p 为已反应的 A 与总 A 数量之比,

△ 考虑第 1) 种体系, 并且“把浓度当概率”, 任一单元为已反应单元的概率就是 p .

△ 要形成一条聚合度为 x 的链相当于连续 $x-1$ 个单元为已反应单元 (聚合度为 x 的链只需成 $x-1$ 个键), 概率就是 p^{x-1} . 要使该链聚合度停在 x , 第 x 个单元必须是未反应的, 这一概率是 $1-p$. 因此, 聚合度为 x 的链出现概率为

$$p^{x-1}(1-p)$$

任意一个单元, 抽起来一根链, 这个做法可遍历所有单元, 虽然有很多次抽出来的是同一条链. 在所有次数中, 抽出了一条聚合度为 x 的链的次数之比.

也是任一单体属于一条聚合度为 N 的链的概率. “把概率当浓度”, 这就是 x 聚体的数量分数.

△ 设总共有 N 条链, 则 x 聚体个数为 $N_x = N(1-p)p^{x-1}$

△ 体系的平均聚合度 = 总单元数 / 链数 = $1/(1-p)$, 设总单元数为 N_0 , 则 $N = N_0(1-p)$,
 $N_x = N_0(1-p)^2 p^{x-1}$

△ 忽略缩聚反应掉的小分子产物, x 聚体分子量与 x 成正比, 故 x 聚体质量分数

$$w_x = x N_x / N_0 = x(1-p)^2 p^{x-1}$$

△ 对于第 2) 类体系, 推导结果相同. 此时 x 代表 A 与 B 的结合数. 对于这类体系还有必要讨论 $A-A$ 与 $B-B$ 不等化学计量的情况.

线型聚合物的分形维数

△ 线型聚合物的均方回转半径 $\langle R^2 \rangle \propto N^\nu$, 这里的 ν 与渗流模型讨论的 ν 不同, 只是按照高分子资料的惯例. 实际上这里的 $\nu = 1/d_f$, d_f 是分形维数. 以下讨论假设 $d = 3$

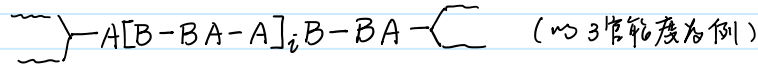
$\Delta v = \frac{1}{2}$ ($df = 2$), 高斯链. 0-条件下的链, 无扰链
"excluded volume completely screened"

$v = \frac{3}{5}$ ($df = \frac{5}{3}$) 自回避, 稀溶液(良溶剂)

多官能度单体的缩聚

Δ 考虑这一问题重点是要计算成对交联点的浓度(概率), 或者说, 任一多官能单元, 沿一头支链能找到下一个多官能单元(而不是到了链端)的概率。

Δ 设多官能单元基团为A, 二官能度单体为A-A, B-B, 只有A-B之间可反应。则问题如下图所示



设 p_A 是反应了的基团A数与总基团A数之比, p_B 类似, i 是两交联点间重复单元数, p 是属于多官能单元的基团A与总基团A数之比。一个B基团与多官能单元基团A反应的概率是 $p_B p$; 一个B基团与线性单体的A基团反应的概率是 $p_B(1-p)$ 。任选一个基团A, 其为上图这种结构中的第一个基团A的概率是

$$p_A [p_B(1-p)p_A]^i p_B p$$

设 α 是任选一个多官能基团A顺一头链找到的是交联点而不是线性链端的概率, 它是上述链间聚合度 $i=0, 1, \dots, \infty$ 的子概率之和:

$$\begin{aligned} \alpha &= \sum_{i=0}^{\infty} [p_A p_B(1-p)]^i p_A p_B p \\ &= \frac{p_A p_B p}{1 - p_A p_B(1-p)} \quad (\text{Mathematica 可直接出结果}) \end{aligned}$$

设A基团与B基团数量比为 r , 则 $p_B = r p_A$,

$$\alpha = \frac{r p_A^2 p}{1 - r p_A^2(1-p)} = \frac{p_B^2 p}{r - p_B^2(1-p)}$$

r 和 p 可由投料情况计算。

Δ 存在临界 α 值 α_c 体系恰好的形成了网络, 以3官能度为例, 若 $\alpha < \frac{1}{2}$, 则无法满足每个3官能单体有两条支链都不是dangling —— 临界凝胶条件。一般地若多官能度单元官能度为 f , 则 $\alpha_c = 1/(f-1)$

(继续推导的分布和 τ 未完待续)

线形与支化聚合物的分形维数

以下是旧笔记, 待完善, 另外参考 Soft Matter 13: 1223 (2017)
The df of polymeric fractal:

J. Phys. A 12: L239 (1979) 13: L225 (1980)
J. Phys. Fr. 42: 1359 (1981)
这里处理的是线形 vs 支化(一般官能度),
高斯 vs 自回避的 df .

In $\left\{ \begin{array}{l} \theta\text{-solvent/condition} \\ \text{excluded volume completely screened} \end{array} \right\}$, Flory-Stockmayer (Caley tree) result: $df = 4, d = 3$

Numerical result of standard percolation: $df = \dots$

Issacson and Lubensky (1980) J. Phys. Lett. 41: 149 Considered the excluded volume effect by Flory-Rhener type model, retaining the Caley tree or Bethe lattice setting

$$F_{el}: \text{elastic energy} \quad F_{el} \sim \frac{R^2}{R_0^2}$$

R_0 : the Gaussian/ideal chain radius of gyration.

$$F_{el} = 1 \text{ as } R = R_0$$

It is known that

一些实验与证

EPL B: 697 (1990)

Makromol. Chem. Macromol.

Symp. 45: 1 (1991)

R_0 : The Gaussian / mean chain radius of gyration.

$$F_{el} = 1 \text{ as } R=R_0$$

It is known that

$$R_0 \propto N^{1/d_f} \text{ for linear polymer in } d=3, d_f=2 \text{ (phantom chain)}$$

In good solvent / with excluded volume effect, another energy:

$$F_{rep} \sim \frac{N^2}{R^d} \text{ (dilute solutions) } N \text{ is the DP.}$$

(这个公式待确认)

$$F_{rep} \sim \frac{N^2}{R^d} \frac{1}{N_w} \text{ (melts) } N_w \text{ is the weight-averaged DP.}$$

So, dilute solutions corresponds to $N_w \sim N^0$, monodispersed melts correspond to $N_w \sim N$, in general $N_w \sim N^p$ p : screening exponent

The upper-critical dimension, below which mean-field theory breaks down, is determined by $F_{rep} (R=R_0) \sim 1$. $\therefore d_c = (2-p)d_f$ which is used to find the values of d_c for dilute solution, monodispersed melt and gelation.

Now to find d_f , minimizing $F = F_{el} + F_{rep}$, with respect to R , we find:

$$R^{d+2} \sim R_0^2 \frac{N^2}{N_w}$$

$$d_f = \frac{d+2}{2(1+1/d_f) - p}$$

Basic relation by $F = F_{el} + F_{rep}$

Now we discuss cases of p , d_f and hence d_c

1. Dilute linear polymers: $d_f=2, p=0, d_c=4, d_f = \frac{d+2}{3} (= \frac{5}{3}, d=3)$
2. Dilute branched polymers: $d_f=4, p=0, d_c=8, d_f = \frac{2(d+2)}{5} (= 2, d=3)$
Caley tree
3. Monodispersed linear melts: $d_f=2, p=1, d_c=2, d_f = \frac{d+2}{2} (= \frac{5}{2}, d=3)$
4. Monodispersed branched melts: $d_f=4, p=1, d_c=4, d_f = \frac{2(d+2)}{3} (= \frac{10}{3}, d=3)$

Comments:

△ Cates (1984) PRL 53: 926 pointed out the generalized form of F_{rep} :

$$F_{rep} \sim \frac{N^n}{R^{(n-1)d}}$$

consider n -body interaction.

Issacson & Lubensky's result is the special case of $n=2$ (two-body interaction)

△ Issacson & Lubensky separated the effect of dilute/concentrated with swollen/non-swollen. Minimizing $F = F_{el} + F_{rep}$ corresponds to swollen case (as oppose to Flory-Stockmayer) but $p=0$ or 1 corresponds to dilute/concentrated. In other literatures however, it seems that dilute = swollen, concentrated = non swollen. So in the language of Lubensky, $p \equiv 0$ for single polymeric fractal. For concentrated polymeric fractals, once consider the fractal not swollen at all ($F_{rep}=0, R=R_0$). 例如 Muthukumar 的文章, esp. M 22:4256 中 eq(1) 两种情况的意义。