

高分子溶液

2021年12月31日 星期五 下午11:58

△ 考虑格子体积恒定的网格, $v_0 \equiv V/N$, N 是格子总数。一条高分子链会占据 M_2 个格子。考虑双组份, 并将分子的“链节”视为一个网格大小的部分。各组份均为由这种链节组成的线形链状分子。

△ 假设已有 k 个高分子占据了格子, 高分子的聚合度 M_2 , 则总共已占据 kM_2 个格子, 还剩 $N - kM_2$ 个空格子。我们考虑放置第 $k+1$ 个高分子。这个分子的第一个链节可在 $N - kM_2$ 个空格子中自由选择一个。但第二个链节就只能选头一个格子周围的 z 个格子, 且这 z 个格子中有比例为 f_k 的被之前的分子链节所占据。于是第二个链节只能在 $z(1-f_k)$ 个空格子中选一个。之后的链节每个都有 $z(1-f_k)$ 个空格子可选, 忽略因“绕回来”而遇到被之前链节占据格子的情情况, 这也等效于假设链不是自回避的不允许的仅仅是原方向选返。

总共可供选择放置这个高分子的格子数都乘起来就是整条分子链的可能构象数:

$$V_{k+1} = (N - kM_2) z (z-1)^{M_2-2} (1-f_k)^{M_2-1}$$

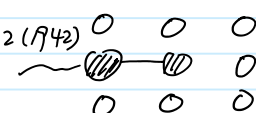
如果这 N_2 条链在放入格子的时候都是互不干扰的, 即每条都如上述情况, 则它们的总构象数就是

$$\prod_{k=1}^{N_2} V_k \quad \text{其中 } V_k \text{ 中含有的 } f_k \text{ 是变化的! } \quad N_2 \text{ 是高分子总数}$$

在这个总数中, 我们把放置这 N_2 条链的先后不同也当作不同放法了, 实际我们认为不同次序是等价的。所以要从上面的总数中扣掉 $N_2!$ 故放法数变成

$$\frac{1}{N_2!} \prod_{k=1}^{N_2} V_k$$

△ f_k 的估计。当一个格子已经放好上一个链节, 现在当前链节在面临 z 个相邻格子, 它们还会有多大比例 f_k 被占据呢? 主要困难被之前 k 条链的链节占了, 假设这个概率 f_k 等于总比例 $f_i = (N - M_2 k) / N$ 。这是 Flory 的简单假设。实际还要考虑, 此时的选择受已知信息 (上一个链节占据了 z 格) 所影响, 以下文献进行了更仔细的考虑, 但没有得出与实验更相符的预测。

Huggins: J. Phys. Chem. 46:151(1942), Ann. N. Y. Acad. Sci. 41:1(1942), JACS 64:1712(1942) 

Miller: Proc. Cambridge Phil. Soc. 39:54(1943)

Miller (1948) The Theory of Solution of High Polymers, Clarendon Press

Orr: Trans. Faraday Soc. 40:320(1944)

Guggenheim: Proc. R. Soc. A 183:203(1944)

Flory 在书 P.501-502 的 footnote 有个考虑过程, 当 $z \rightarrow \infty$ 时 $f_k \rightarrow \bar{f}_k$, 所以用 \bar{f}_k 当 f_k 是更符合实际的。

$$\bar{f}_k = (N - M_2 k) / N$$

$$V_{k+1} = (N - M_2 k)^{M_2} \left[\frac{(z-1)}{N} \right]^{M_2-1}$$

$$\text{Flory 又作了一个近似 } V_{k+1} = \frac{(N - M_2 k)!}{[N - M_2(k+2)]!} \left[\frac{(z-1)}{N} \right]^{M_2-1}$$

故高分子的总构象是:

$$\Omega = \frac{N!}{(N - M_2 k)! N_2!} \left(\frac{z-1}{N} \right)^{N_2(M_2-1)}$$

剩下的溶剂分子若每个放一个格子, 那全放好就只有一种放法。故 Ω 就是高分子溶液的总构象数。

溶液终态的熵:

$$S_c = -k_B \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N} + N_2 \ln \frac{N_2}{N} - N_2 (M_2 - 1) \ln \frac{z-1}{\rho} \right)$$

溶液终态的熵:

$$S_c = -k_B \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + M_2 N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + M_2 N_2} - N_2 (M_2 - 1) \ln \frac{z-1}{e} \right)$$

其中代入了 $N \equiv N_1 + M_2 N_2$

溶解过程的初态是纯溶剂和完美结晶结构的纯聚合物。后者是伸直链平行排列的构象。溶解过程可视为两步:
1) 聚合物为打乱, 2) 加入溶剂分子。上式的 S_c 中令 $N_2 = 0$ 就是第一步的熵度

$$\Delta S_{\text{disorientation}} = k_B N_2 \left\{ \ln M_2 + (M_2 - 1) \ln \frac{z-1}{e} \right\}$$

当 M_2 很大时, 第一项比第二项小得多, $M_2 - 1 \approx M_2$

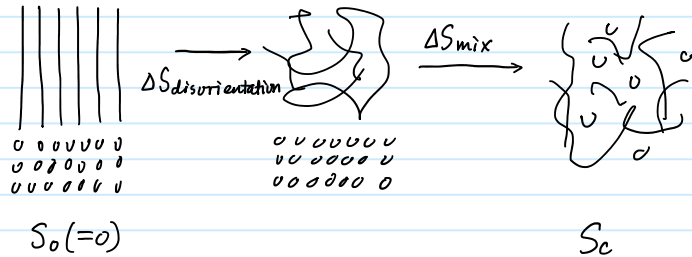
$$\Delta S_{\text{disorientation}} \approx k_B N_2 M_2 \ln \frac{z-1}{e}$$

由于本讨论假定所设置的网格是总能恰好被所有溶剂和聚合物链节放满的, 因此链节数 M_2 就是高分子的分子体积与溶剂分子的分子体积之比, $M_2 \equiv v_p/v_s$, v_s 也就是网格体积。上式的 $\Delta S_{\text{disorientation}}$ 含 M_2 , 于是该熵即依赖高分子也依赖溶剂分子, 不完全是纯高分子的混乱熵度。 $\Delta S_{\text{disorientation}}$ 的更实际考虑应是连续空间中的自由直链, 链段数是 M_2 , 此时难以确定何谓“配位数 z ”。只能说上述格子讨论下的 $\Delta S_{\text{disorientation}}$ 可能小于实际 (更自由的构象空间, 更大的 z 等)。但本讨论仍保持格子模型的讨论。

我们要讨论的混合熵度, 不包括 $\Delta S_{\text{disorientation}}$, 因此

$$\Delta S_{\text{mix}} = S_c - \Delta S_{\text{disorientation}}$$

$$= -k_B (N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2)$$



其中 $\phi_1 = \frac{N_1}{N_1 + M_2 N_2}$, $\phi_2 = \frac{N_2 M_2}{N_1 + M_2 N_2}$, 考虑到 M_2 的摩尔体积比意义, ϕ_1, ϕ_2 就是体积分数。

Δ 比较该式与小分子正则溶液的式子我们发现原本是摩尔分数的地方换成了体积分数。这是处理分子尺寸不同的混合熵的一般后果。

Δ 推广到多组分:

$$\Delta S_m = -k_B \sum_k N_k \ln \phi_k$$

J. Chem. Phys. 12:425 (1944), 13:172 (1945)

Δ 混合焓 在 Flory 著作中称为 "heat of mixing". 按照正则溶液的讨论, 不依赖构象, 故形式不变。但是在讨论中用的格子占据比例, 现在为体积分数。故

$$\Delta H_{\text{mix}} = z \Delta \epsilon N_1 \phi_2 \quad (\text{若溶剂只占一格})$$

Flory 的书 p. 549

$$\Delta H_{\text{mix}} = z \Delta \epsilon M_2 N_2 \phi_2 \quad (\text{若溶剂占 } M_2 \text{ 格})$$

令 $\chi_{12} = z \Delta \epsilon M_2 / (k_B T)$, 则

$$\Delta H_{\text{mix}} = k_B T \chi_{12} N_1 \phi_2$$

对于多组分, $\Delta H_{\text{mix}} = k_B T \sum_i \sum_{j>i} \chi_{ij} N_i \phi_j$

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}}$$

$$= k_B T \chi_{12} N_1 \phi_2 + k_B T (N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2)$$

$$= k_B T (N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2 + \chi_{12} N_1 \phi_2)$$

重新用我习惯的 notation 表示, 对于不同分子大小的两分子混合:

$$\frac{\Delta G_{mix}}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_{12} n_1 \phi_2 \quad \text{该式的严格推导尚待补充}$$

记组分 1, 2 的摩尔体积是 v_1, v_2 , 则 $\phi_i = \frac{n_i v_i}{n_1 v_1 + n_2 v_2}$. 凑成全用 ϕ 表示:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G_{mix}}{RT} &= \frac{n_1 v_1}{V} \frac{V}{v_1} \ln \phi_1 + \frac{n_2 v_2}{V} \frac{V}{v_2} \ln \phi_2 + \chi_{12} \frac{n_1 v_1}{V} \frac{V}{v_2} \phi_2 \\ &= V \left(\frac{\phi_1}{v_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{v_2} \ln \phi_2 + \chi_{12} \frac{\phi_1}{v_2} \phi_2 \right) \\ &= \frac{V}{v_1} \left(\phi_1 \ln \phi_1 + \frac{v_2}{v_1} \phi_2 \ln \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \right) \end{aligned}$$

记 $\chi = \frac{v_2}{v_1}$ 则

$$\frac{\Delta G_{mix}}{RT} = \frac{V}{v_1} \left(\phi_1 \ln \phi_1 + \frac{1}{\chi} \phi_2 \ln \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \right)$$

对于溶剂与大分子的混合, χ 很大. 常说 χ 正比于分子量, 但它更严格而言是正比于 $[\eta]$ 或 C^*^{-1}