1991年诺贝尔物理学奖获得者

P. G. DE GENNES 著作选译 第三辑

德热纳

SCALING CONCEPTS IN POLYMER PHYSICS

高分子物理学中的标度概念

P. G. 德热纳 著 吴大诚 刘杰 朱谱新 等译

高等教育出版社



014914509

0631.2
17





1991年诺贝尔物理学奖获得者

P. G. DE GENNES 著作选译 第三辑

SCALING CONCEPTS IN POLYMER PHYSICS

GAOFENZI WULIXUE ZHONGDE BIAODU GAINIAN

高分子物理学中的标度概念

P. G. 德热纳 著 吴大诚 刘杰 朱谱新 等译

北京航空航天大学 藏书 图书馆

0631.2
17

北航 C1701381

01431520

图字：01-2012-5083 号

Scaling Concepts in Polymer Physics, by Pierre-Gilles de Gennes, originally published by Cornell University Press
Copyright © 1979 by Cornell University
This edition is a translation authorized by the original publisher.

图书在版编目（CIP）数据

高分子物理学中的标度概念 /（法）德热纳著；吴大诚等译. — 北京：高等教育出版社，2013.11
书名原文：Scaling concepts in polymer physics
ISBN 978-7-04-038291-4

Ⅰ. ①高… Ⅱ. ①德… ②吴… Ⅲ. ①高聚物物理学－研究 Ⅳ. ①O631

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2013）第 200341 号

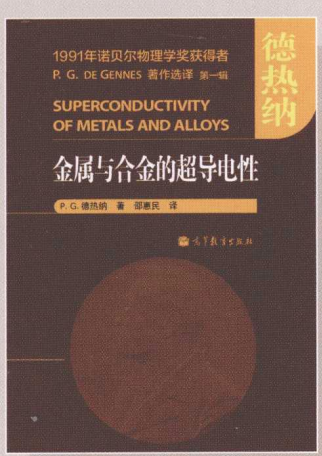
策划编辑	王 超	责任编辑	王 超	封面设计	王 洋	版式设计	余 杨
责任校对	王 雨	责任印制	韩 刚				

出版发行	高等教育出版社	咨询电话	400-810-0598
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	网 址	http://www.hep.edu.cn
邮政编码	100120		http://www.hep.com.cn
印 刷	涿州市星河印刷有限公司	网上订购	http://www.landraco.com
开 本	787mm × 1092mm 1/16		http://www.landraco.com.cn
印 张	18.5		
字 数	330 千字	版 次	2013 年 11 月第 1 版
插 页	1	印 次	2013 年 11 月第 1 次印刷
购书热线	010-58581118	定 价	59.00 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 38291-00



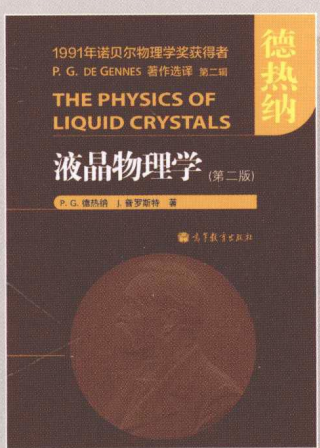
诺贝尔物理学奖获得者著作选译



《金属与合金的超导电性》

ISBN: 978-7-04-036886-4

本书是德热纳的代表作之一，对超导电性的许多重要现象和基本理论作了精辟的、富有启发性的论述。本书以第一类与第二类超导体的磁学性质的初步讨论为开始，然后用博戈留波夫自洽场方法建立微观理论；这种方法很适用于有序参数在空间受到调制的那些有趣情形，而且它还保留了某些和单粒子波函数相关的物理图像。在这段内容中，作者系统地讨论了合金的性质，特别是所谓“脏”合金，这些讨论是和纯金属并列论述的。本书是为超导领域的科研工作者提供关于超导电性基本知识的经典之作，至今仍是研究金属与合金超导电性最好的入门书，可供凝聚态物理专业高年级本科生、研究生及从事超导研究的实验与理论工作者参考。

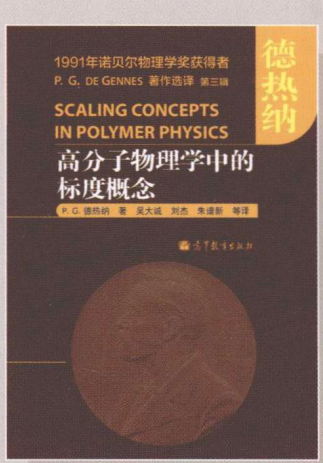


《液晶物理学（第二版）》

本书是德热纳的代表作之一，译自德热纳和 J. 普罗斯特合著的《液晶物理学》第二版（1993 年）。全书系统地总结和概括了液晶物理的理论基础和重要课题，详细讨论了液晶的四种主要类型——向列相、胆甾相、近晶相和柱状相的结构、相变、缺陷和织构以及这四种相的弹性性质、光学性质、电学性质、磁学性质、表面性质和流体力学性质等。

本书是一本全面论述液晶物理的专著，既可作为高等院校有关专业的教师、研究生和大学生的教学参考书，也可作为从事与液晶有关的研究人员和工程技术人员的参考读物。

德热纳专辑暨软物质物理学名著选译



《高分子物理学中的标度概念》

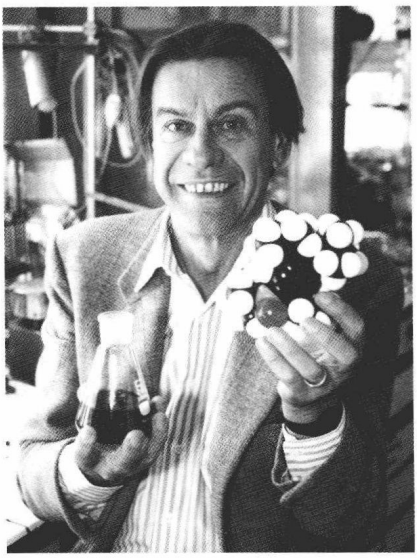
ISBN: 978-7-04-038291-4

本书是德热纳的代表作之一，是国际高分子科学界在研究和教学中引证最多、最重要的参考书。全书以标度概念为主线阐述了高分子的静态构象，动力学和计算方法，共计十一章：单链，高分子熔体，高分子良溶液，不相容性和分凝，高分子凝胶，单链动力学，多链体系：呼吸模式，缠结效应，自洽场和无规相近似，高分子统计学与临界现象之间的关系，重正化群理论简介。本书的基础是简单的概念和标度律，所讨论的主要问题均概括于标度的统一理论框架之中，避免了理论物理学所需的艰深且繁杂的数学表示，目前已为高分子科学界广泛接受和采用。本书可供从事化学和化学工程、物理学、生物学、材料科学等相关科学技术领域的广大科研工作者、高校教师、研究生和高年级大学生参考。



《毛细和润湿现象——液滴、气泡、液珠和表面波》

本书是由德热纳和表面和界面科学领域的著名科学家 Françoise Brochard-Wyart 和 David Quéré 共同编著的，已被译成多种语言发行。本书阐述了日常生活中，以及作者在与工业界合作交流中发现的，与毛细和润湿现象相关的重要科学问题。作者借助简单的物理体系，并通过较少的数学工具，向读者介绍了基本物理概念和方程；其目的是阐述结论而非深入详细地推导，更多地依靠物理化学而不是统计物理知识。这种方法能使读者更清晰地抓住物理现象的本质和要点。本书内容丰富、语言简洁、物理图像清晰，涵盖了毛细和润湿现象的各个分支领域。可作为高等学校物理、化学、材料和生物专业的本科生和研究生教学参考书，也可供教师及其他相关学科的科研人员参考。



皮埃尔 – 吉耶 · 德热纳（Pierre–Gilles de Gennes），著名法国物理学家，1932 年 10 月 24 日出生于法国巴黎。十二岁前仅接受家庭教育，之后以第一名成绩考入巴黎高等师范学院，1955 年毕业后入法国原子能中心，任研究工程师，开始研究中子散射和磁学，1957 年获博士学位。1959 年赴美，在加州大学伯克利分校做博士后。在法国海军服务 27 个月后，1961 年任巴黎大学副教授并领导 Orsay 超导体研究组开展超导体研究，1968 年转入液晶研究。1971 年任法兰西公学院物理学教授，参与并领导法国三大实验室的高分子物理学联合研究，1980 年起开始研究界面现象，尤其是润湿动力学和黏合的物理化学，大力倡导对“软物质”的深入探索。1991 年获诺贝尔物理学奖。1992—1994 年在全法 200 多所高中宣传讲解“软物质”，这些讲话后来汇集成一本有名的科普书《软物质与硬科学》于 1994 年出版。1976—2002 年他兼任巴黎工业物理和化学高等学校校长。2002 年退休后在巴黎居里研究所任教授，研究细胞的黏附及大脑的功能等生物物理学问题。2007 年 5 月 18 日，德热纳在 Orsay 去世，享年 74 岁。

德热纳一生的研究横跨物理学、化学和生物学等广泛的领域，涉及从固体物理到液晶物理、高分子物理等重大研究方向，以及软物质物理学和生物物理学的许多新课题。在这些研究方向上，德热纳均以其独具的风格作出了许多重大贡献，受到国际学术界的高度评价。诺贝尔基金会在对他的授奖理由中称：德热纳“把在研究简单系统中有序现象而创造的方法，成功地推广到更为复杂的物质形态，特别是液晶和高分子”，“证明了研究简单体系而发展的数学模型，同样可以应用到如此复杂的体系。他发现物理学中仿佛完全不相关的不同领域是有联系的，过去还无人明白这些关联”。他们将德热纳誉为“当代的牛顿”。

德热纳生前是法国科学院、德国科学院、美国国家艺术与科学院、美国国家科学院等的院士，以及英国皇家学会会员。他先后荣获的主要荣誉还有：法国和英国物理学会联合霍尔维克奖、法国科学院安培奖、法国国家科研中心金质奖章、意大利科学院马特西奖章、以色列哈维奖和沃尔夫奖、德国艺术和科学院洛伦兹奖、美国化学会和美国物理学会的高分子奖等。

本专辑包含了德热纳的主要学术著作，它们均为学术界公认的经典之作。除此之外，他生前还出版了自选的论文集《凝聚态物质的简单图像》（1980，1998，2003）；他去世后，他的亲密同事从他研究过的 15 个领域的 500 多篇原始论文中，精选评注编辑成了两集论文选《P. G. 德热纳对科学的影响，卷 I 和卷 II》（2009）。这些都是他宝贵的学术遗产。



德热纳于1991年12月9日所作的诺贝尔演讲题目叫作“软物质”（Soft Matter）。在演讲的最后，他引用了下面这首诗，它是有名的法国雕版画“肥皂泡”（上图）的附诗。这首诗从某种程度上表明了德热纳对人生和科学事业的态度。

Amusons-nous. Sur la terre et sur l'onde
Malheureux, qui se fait un nom!
Richesse, Honneurs, faux éclat de ce monde,
Tout n'est que boules de savon.

德热纳的英译：

Have fun on sea and land
Unhappy it is to become famous
Riches, honors, false glitters of this world
All is but soap bubbles

中文可会意如下：

游戏海洋，游戏陆上；
不幸啊，一举天下名扬。
富贵世上，虚假闪亮；
到头啊，都是皂泡一场。

本书译者

中文版序言	朱谱新
前言	朱谱新　吴大诚
第 0 章	吴大诚
第 1 章	吴大诚
第 2 章	李瑞霞　朱谱新
第 3 章	朱谱新　吴大诚
第 4 章	华　坚　朱谱新
第 5 章	蔡　兵　朱谱新
第 6 章	刘　杰　吴大诚
第 7 章	刘　杰　吴大诚
第 8 章	刘　杰　吴大诚
第 9 章	刘　杰　吴大诚
第 10 章	刘　杰　吴大诚
第 11 章	刘　杰　吴大诚
附录	朱谱新　吴大诚

中文版序言

本书计划写作成高分子统计学的一个直观版本,它比较简明又比较深入。但是,其结果得到更有普遍意义的启示: 在描述物理现象中,要将全部细节融为一体,极为经常是既无望又无用的。我们需要的正是一种简单的标度公式,其中的系数可取用独立的实验点来加以调整。那样一种公式极其优美的价值是使我们能简单地理解: 何谓过程? 何谓根本因素? 我真心希望,这种精神将会扩散至以理解敏锐著称的中国公众。我同样也特别高兴本书由吴大诚教授翻译,他本人就是高分子科学的专家。这一中文译本还有一层确定的意义,追溯到多年前我在成都讲授的冗长系列课程,对课后我们进行广泛讨论的回忆将不会淡忘。

P. G. 德热纳



2001 年 5 月 14 日　于巴黎



德热纳赠译者的“生命中的一点缠结”

译者序

已故著名法国物理学家、1991年诺贝尔物理学奖获得者——皮埃尔-吉耶·德热纳 (Pierre-Gilles de Gennes)无疑是20世纪后半叶最伟大的科学家之一,他曾被诺贝尔基金会誉为“当代牛顿”。一些有识之士断言,德热纳的学术著作在科学史上将成为里程碑,他关于“软物质”的著作必将成为经典,一代又一代的学子会从中得益匪浅。我想,随着时间的推移,这一点将会愈来愈明显地被证明。现在,高等教育出版社向国外出版社引进德热纳全部学术专著中译本的版权,隆重推出德热纳著作专辑,令人十分敬佩,这不仅使年轻的中文读者受惠,同时也是在中国向这位对中国文化抱有敬意的科学天才表示纪念的最好的方式。

德热纳 1932 年 10 月 24 日出生于法国巴黎,从小在家由母亲指导自学,好读书,喜欢参观博物馆,但从来没有进过正规的小学和中学。1951 年他以第一名成绩考入巴黎高等师范学院 (Ecole Normale Superrieure), 1955年毕业后入法国原子能中心 (Atomic Energy Center),开始研究中子散射和磁学, 1957 年获博士学位 (师从 A. Herpin, A. Abragam 和 J. Friedel),后任研究工程师。1959 年赴美,在加州大学伯克利分校做博士后 (师从 C. Kittel)。在法国海军服务 27 个月后, 1961 年任巴黎大学 (奥尔赛) 副教授,领导超导体小组开展超导体研究, 1968 年转入液晶研究。1971 年任法兰西公学院 (College de France) 物理学教授,领导 STRASACOL (Strasbourg, Saclay 和 College de France) 联合小组的高分子物理学研究, 1980 年起更多研究界面现象,尤其是润湿动力学和黏合的物理化学,全面倡导“软物质”这一新领域。1991 年获诺贝尔物理学奖。1992—1994 年在全法 200 多所高中宣传讲解“软物质”。1976—2002 年他还兼任巴黎工业物理和化学高等学校 (Ecole Superrieure de Physique et Chimie Industrielles, 简称 ESPCI) 校长。2002 年退休后在巴黎居里研究所 (Institut Curie) 任教授,研究细胞的黏附及大脑的功能等生物物理学问题。2007 年 5 月 18 日,德热纳在奥尔赛去世,享年 74 岁。

诺贝尔基金会在授奖理由中曾称:“德热纳把在研究简单系统中有序现

象而创造的方法，成功地推广到更为复杂的物质形态，特别是液晶和高分子 …… 证明了研究简单体系而发展的数学模型，同样可以应用到如此复杂的体系。他发现物理学中仿佛完全不相关的不同领域是有联系的，过去还无人明白这些关联。”他们特别将德热纳誉为“当代的牛顿”，这是从未有过先例的殊荣。

德热纳是法国科学院、德国科学院、美国国家艺术与科学院、美国国家科学院等的院士，以及英国皇家学会会员。他先后荣获的主要荣誉还有：法国和英国物理学会联合霍尔维克奖、法国科学院安培奖、法国国家科研中心金质奖章、意大利科学院马特西奖章、以色列哈维奖和沃尔夫奖、德国艺术和科学院洛伦兹奖、美国化学会和美国物理学会的高分子奖等。

德热纳一生的研究横跨物理学、化学和生物学等广泛领域，主要涉及从固体物理到液晶物理、高分子物理等重大研究方向，以及从“软物质”到生物物理学的许多新选题。他的主要学术成果总结于本丛书，按英文原版时间顺序为：《金属与合金的超导电性》(1966, 1999)、《液晶物理学》(1974, 1993)、《高分子物理学中的标度概念》(1979)、《高分子动力学导引》(1990)、《1994 年狄拉克纪念讲演录——软界面》(1997) 和《毛细和润湿现象——液滴、气泡、液珠和表面波》(2005)。除此之外，还有他生前自选的论文集：《凝聚态物质的简单图像》(1980, 1998, 2003)；他去世后，他的亲密同事从他研究过的 15 个领域中的 500 多篇原始论文中，精选评注编辑成了两集论文选：《P. G. 德热纳对科学的影响，卷 I 和卷 II》(2009)。这些都是他宝贵的学术遗产。

在这套德热纳著作专辑中，主要涉及高分子的有三本之多，蒙出版社编辑委托，由我任主译，本人甚为感动。三本中有两本是早前已有的由我们翻译的中译本，第一本是《高分子物理学中的标度概念》，中文版在 2002 年由化学工业出版社出版；第二本是《高分子动力学导引》，中译本更早在 1992 年由贵州教育出版社刊行。这两本译著的原版都是德热纳友好赠送的，也是在他的鼓励下译成中文的，他还热情地为这些中译本认真写好了序言，言简意赅，对我们很有帮助。第三本就是《1994 年狄拉克纪念讲演录——软界面》，这个中译本是第一次面世，我个人的目的之一也想借此对这位良师益友表示怀念，只可惜德热纳先生——这位“物理学绅士”(《德热纳传》法文版副标题的称谓)，再也不能为他的思想在中国更好地传播而为中译本写序了。为纪念这位学术领袖，我把德热纳在高分子物理学中的最重要的成就，集中加以介绍，以充作这三本高等教育出版社中文版共同的译序。

1971 年，作为当时最年轻的法国物理学界的领军人物，德热纳当选为声望崇高的法兰西公学院的物理学教授。法兰西公学院以自己一位教授——哲学家毛利斯 · 梅里奥 – 朋帝 (Maurice Merleau-Ponty)——的语录作为校训：“法

兰西公学院自成立以来肩负的任务, 不是给予听众已经获得的真理, 而是赋予他们一种自由研究的精神。" 因此, 那里的教授公开讲授的不是已经成熟的知识, 而是正在创造的知识。其实, 这种自由研究的精神, 正是创生新知识的武器。对于德热纳说来, 这种自由研究的精神也许是与生俱来的品质, 他小时候没有进过正式的学校, 反而更发扬光大了这种品质。从他在法国原子能中心从事第一项科研、撰写博士论文时, 就养成采用简单直观概念来研究物理本质的良好风格, 在整个研究生涯中一如既往地强调简单性和直观性。后来, 他在巴黎大学先后领导了著名的 Orsay 超导小组和 Orsay 液晶小组, 由于继承发扬了这种风格, 很快连续出版了两部影响很大的专著, 使他一举成名。在法兰西公学院上任后, 德热纳在他的研究计划中设想了新的方向, 主要包括二维体系和流体动力学这样的学科分支, 进一步具体到单分子层和膜, 如肥皂一样的各种表面活性剂的两亲分子, 还有气泡、悬浮液、胶体粒子、液体在固体表面上的散布、胶黏现象, 当然还有分子形状像面条一样的高分子。在传统上这些都是化学家和工程师的天地, 德热纳为什么急于介入呢? 他回忆起当时的心情: "在我刚起步研究工作时, 整个都聚焦到原子和量子水平的描绘。然而, 经过这些岁月, 我才感觉到了更高尺度模型的重要性和普适性。" 那时, 德热纳已经做好了准备, 要向介观尺度 "新物理学" 的方向航行; 所以, 在法兰西公学院他的研究室就自然成为 "软物质" 这门新兴交叉学科的 "摇篮"。"软物质" 真是包罗万象, 应当如何下手? 十分幸运, 德热纳首先在高分子的研究中取得了决定性的突破。

什么是高分子? 众所周知, 高分子 (polymer), 又称大分子 (macromolecule), 指的是一个分子具有很大的相对分子质量, 例如 10^4 至 10^6 道尔顿, 甚至更高。早在 20 世纪 70 年代, 世界的高分子生产就形成了极其庞大的产业, 按体积计算超过了金属。更进一步, 对所有人而言, 高分子都不仅仅是一种可用材料, 其实人之所以为人, 你之所以为你自己, 都是因为你自己有某些特殊的生物高分子, 它们是你与生俱来的。放眼看一下你的四周: 此处、彼处、无论何处, 都充满了天然和人工合成的高分子, 它是人类日常生活中最不可缺少的物质, 也是生命科学和材料科学中的主角。目前, 据说化学家中有一半主要从事高分子的研究, 生物学家就更不必说了。

然而, 作为一门现代科学, 高分子的正确概念从问世到现在, 还不到一百年, 比诺贝尔奖的诞生还晚 20 多年呢! 高分子并不是众多原子任意堆砌而成, 它是由多价原子彼此呈线型排列, 用共价键连成的一个巨大的分子。这一正确概念的建立, 主要应归功于德国化学家斯陶丁格 (Staudinger), 他在 20 世纪 20 年代几乎是孤军奋战, 捍卫他的新观念, 他在学术界所面对的反对派的势力之强大, 只需看一下他们的阵营: 其中诺贝尔化学奖得主就不下五六位呢!

当然, 真理是不会惧怕任何头衔的, 这就是真正的科学史! 斯陶丁格的观念终于在 20 世纪 30 年代中期被公认, 后来他也荣获了 1953 年的诺贝尔化学奖。另一位值得推崇的是美国高分子科学和工程的先驱卡罗泽士 (Carothers), 他用酯化和酰胺化这类机理确切的反应, 采用双官能单体, 证明这样必然会得到线型聚酯和聚酰胺的高分子, 最终导致杜邦公司生产出了尼龙丝袜, 引发了合成高分子的革命, 是 "高分子时代" 重要的标志之一, 科学史家经常把它列为影响人类历史的 100 大发明之一。可惜卡罗泽士因患忧郁症而自杀, 没有享受到应有的荣誉。

虽然斯陶丁格高分子化学结构的观念是正确的, 后来也受到了应有的巨大褒奖, 但是他对大分子在物理学上的认识却长期是错误的。直观说来, 斯陶丁格的大分子模型是一条刚棒, 就像一根根的木棍, 今天还陈列在位于慕尼黑的德意志博物馆。从 20 世纪 30 年代开始, 几位训练有素的物理化学家和物理学家, 很快接受了这种长链化学结构概念, 他们开始紧张地配合高分子合成化学的各位先驱的研究工作, 把高分子合成化学的单一研究扩充为多学科的协同研究。首先, 瑞士物理学家库恩 (Kuhn) 根据化学键内旋转的概念, 提出了高分子链的无规行走模型, 他认为高分子链的整体是柔性的, 就像一个线团, 与斯陶丁格的刚棒大相径庭。稍后, 物理学家迈耶 (Meyer)、古思 (Guth) 及马克 (Mark) 与库恩等分别将此柔性链的概念用于解释了橡胶的熵弹性, 从而开创了高分子物理学。大约与此同时, 美国物理化学家弗洛里 (Flory) 也更全面进行了高分子物理化学的理论和实验研究, 展开了高分子研究的黄金岁月——高分子科学史家所称的 "弗洛里纪元" (Flory Era)。多年之后, 弗洛里最终荣获了 1974 年诺贝尔化学奖, 因为单项成就太多, 这也仿佛成为了他的终身成就奖。弗洛里的巨大贡献涉及很多方面, 简单说来, 最基本的是: 他发现溶液中高分子的形状可以用温度或溶剂品质来调控, 在良溶剂中高分子链可用自避无规行走模型表示, 是一种溶胀的线团, 这就是库恩所谓的 "排除体积效应"; 改变环境与高分子的相互作用, 可使其收缩达到一种无扰状态, 即弗洛里状态, 其模型退化为普通无规行走。例如, 用温度变化达到这一点, 就称为弗洛里温度, 这一点正好对应于气体的玻意尔温度。弗洛里的研究大大推进了对高分子的基本认识。假如高分子的聚合度是 N, 单体单元长度是 a, 高分子线团的尺寸则为 $R \sim aN^{\alpha}$, 这里指数 α 十分重要, 普通无规行走和自避无规行走的 α 值分别为 1/2 和 3/5, 后者又称弗洛里指数, 以纪念他用极简单的方法求得了这一重要参数。除此之外, 弗洛里在高分子现代教育中也有不可磨灭的贡献, 1948 年他应德拜 (Debye) 邀请, 在康乃尔大学化学系作贝克 (Baker) 讲座, 在此基础上撰写出《高分子化学原理》(1953 年) 一书。在高分子文献中, 这是一部里程碑式的著作, 弗洛里本人认为这是他 "对化学界最大

的冲击”。这本书早已有俄、日文译本,这些版本弗洛里都曾赠我,以供中译参考,可惜迄今尚未有中译本问世,对此深感遗憾!当然,这只是弦外之音罢了。

正如牛顿的 1666 年,爱因斯坦的 1905 年,德热纳也有自己的幸运之年 (Anno Mirabilis),这就是 1971—1972 年。高分子这样广阔而绚丽的舞台,正在召唤德热纳这样的天才。“机会总是降临于有准备的头脑”!在他的幸运之年,德热纳正式登上了高分子科学的舞台,首先成就了如下两方面的基本贡献。

第一,是自避无规行走与临界现象的关系。当时,威尔逊 (Wilson) 正在研究重正化群的展开,他散发预印本给同行,这是一篇很高深难懂的论文。德热纳读后,马上晤出,当把序参数矢量分量的数目 n 设为 0 时,描绘的状态正好就是自避无规行走。他使用完全不同的方法,求出了弗洛里指数的精确数值应为 $\alpha = 1.195/2$; 后来,他更进一步证明弗洛里的结果只是一种平均场近似,用平均场近似处理临界现象通常会得出错误的结果,但弗洛里推导中两项重大误差的符号相反而刚好抵消,幸运得到了实验结果完全支持的正确数值。德热纳这篇仅两页 (更准确说来是 1.5 页) 的论文现在已成为经典,被称为 “$n = 0$ 之发现”,开创了高分子物理学与临界现象对应关系的确定。具有戏剧性的是,德热纳的这篇论文甚至比威尔逊给他看的重正化群展开的论文公开发表更早,由此可见他工作的节奏。威尔逊的新理论意义非凡,按他的框架,$n = 1$ 对应于气体,而 $n = 3$ 对应于铁磁体,他把这些临界现象统一起来了,解决了一个重要难题,这是他荣获 1982 年诺贝尔物理学奖的重要依据。高分子不是相变,也没有瞬时对称破缺 (spontaneous symmetry breaking),但是重正化对称的本质可以解决高分子的排除体积问题,把统计物理学中看来仿佛更完全不相关的两类重要的难题进一步统一起来了,这就是德热纳的贡献,对统计物理学和高分子科学二者都产生了巨大的冲击。理解重正化群的展开需要高深的数学物理知识,对于理论小圈子外部的人是很难的。德热纳又一次表现出他作为教育者的才能,他把重正化群翻译成了化学语言: 要了解一条长链的性质,可以把它分解为若干段,每段又有若干单体单元,德热纳称这种段为链滴 (blob),链滴内部有一定的组织,从这种链滴可进一步用不同的规则再组织成高分子链,可以正确表现出它在不同环境下的行为。德热纳就这样把高分子画为一串的圆圈,在解决受限几何条件下高分子以及聚电解质的构象等问题,都起了相当大的作用,这在 20 世纪 80—90 年代成为高分子学术期刊上的风景线,受到高分子学术界的热烈响应。

第二,在英国物理学家爱德华兹 (Edwards) 高分子链管道模型基础之上,德热纳提出高分子链的蛇行 (reptation) 理论,这个英文单词也是他从希腊文创造的。德热纳的蛇行理论对高分子动力学产生了深远的影响,它主要有三个关键概念: (1) 缠结线型高分子的蛇行; (2) 由于近邻链的运动引起限制点的

释放; (3) 缠结支化高分子支臂 (arm) 的回缩。德热纳的概念引起与他合作的法国高分子化学家的极大兴趣, 继而对整个世界的高分子学术界形成轰动的效应。德热纳也把他的解说才能发挥到了极致, 如采用日常生活中常见的物品命名了“蘑菇链、刷状链、煎饼链”等, 巧妙说明高分子与表面的相互作用的形象特征, 给死板的学术论文带来一点轻松。

经过几年悉心研究, 德热纳很快写出了最重要的一部专著:《高分子物理学中的标度概念》, 在 1979 年由美国康奈尔大学出版社发行。无独有偶, 高分子科学的另一部最重要专著——上面已经提到的弗洛里的《高分子化学原理》, 也是由康奈尔大学出版社在多年前发行的。现在已经十分清楚, 这两部专著都经得起时间的考验, 目前都已成为高分子科学家引证最多的经典著作。

也刚好在 1979 年, 蒙恩师钱人元先生的热情介绍, 我有幸加入弗洛里在美国加州斯坦福大学化学系的研究小组, 在他直接指导之下从事高分子液晶和构象的研究。与我同时进修的美国教授和博士们背后都亲切简称弗洛里为“PJ”, 而把《原理》一书称为高分子科学的“圣经” (the Bible), 当然没有想到“年轻人” 德热纳 (他的朋友简称他“PGG”) 的《高分子物理学中的标度概念》这本新书, 在一二十年后就能与《高分子化学原理》并驾齐驱, 成为高分子学子书架上必不可少的参考著作。现在, 每当我看到德热纳赠我的这本书, 特别是在扉页上他亲绘的那线条流畅的舞者, 题寓“生命中的缠结”, 就情不自禁地想到: 对今天和将来若干代高分子学子而言,《原理》可视为“旧约”, 而“标度概念” 真可比拟为“新约”。弗洛里 (PJ), 德热纳 (PGG) 和高分子 (Polymer) 都是字母P开头, 也是天意铸成吧!

我们再来提一下《高分子动力学导引》一书, 它虽然篇幅很小, 可看成《高分子物理学中的标度概念》中动力学部分纲要的浓缩本, 而且包含有更广泛的其他几个论题, 彼此互不相干, 德热纳在专门为中译本撰写的序言中把它们称为“拼布”, 它们共同的特点是都可以从简单概念用标度律的框架加以研究。对于偏爱短篇书籍的读者, 它们的确都是很好的导引, 简明扼要, 但包括了德热纳处理问题方法的精华。

《高分子物理学中的标度概念》一书完成后, 德热纳并没有就此却步, 终结他对高分子的研究工作。这与超导和液晶专著完成后, 就立即扬帆去发现新大陆稍有不同。其原因可能是高分子领域内还有大量工作可做吧。例如, 德热纳特别关注高分子的黏合现象, 它有极大的实用价值, 对于高分子的黏合理论他也提出了许多与众不同的见解。由于黏合与表面密切相关, 石油危机更显对于微乳液等一系列相关研究的重要, 因而他又转入研究传统上是表面和胶体化学的这些对象, 当然它们也与高分子明确相关。这大概就是德热纳

最后两本专著写作的初衷。在这两本著作之中，一本就是《1994 年狄拉克纪念讲演录——软界面》。大家知道，德热纳的诺贝尔讲演题目叫“软物质”，但这之前，“软物质”这一名词还鲜为人知。软界面也一样，开始大家也不这样叫，是他应爱德华兹之邀作 1994 年狄拉克纪念讲演后，才流传开的。这本书就是在讲稿的基础上大幅扩充而成的，除去对该研究领域的现状作清楚描述外，还指出了将来应该研究的方向和问题，不仅令初学者掌握入门要领，甚至资深学者也会受益良多。他这本小书的影响也很大，其后即在物理学中出现了“软 ……”热，许多传统领域加上软字头，就加上了新的内容，例如软凝聚态、软纳米技术、软微粒、软机械、软装置、软复合材料 ……，真令人振奋。

德热纳 1991 年获诺贝尔奖后，优先做了两件事。一件是立即在法国 200 多所高中访问，向中学生们宣传讲解软物质，取得了显著的社会影响，也表现出一位科学家强烈的社会责任感，讲演内容后来汇集成一本有名的科普书《软物质与硬科学》，于 1994 年出版。从这些和其他一些讲演中，德热纳传递出许多有深远意义的信息：“软物质是人类未来技术中的重要组成部分，也是生命不可或缺的基石。没有软物质可能就没有生命，每一个生命结构包含遗传密码、蛋白质和生物膜的分子都建立在这个基础之上。活物质的基础是软物质，但更微妙的是，软物质常常又超出物理学王国。事实上，让人感兴趣的是它的逆向联系，生物体系一经阐明，它就能提供给我们全新的思想，来引导我们的新发明，因而物理学往往受惠于生物学的研究。”另一件事就是紧张投入了润湿和反润湿动力学的研究工作，这些现象在日常生活中随时随处都可见，而且密切相关于纺织、印刷、汽车、宇航等工业，意义重大。根据这些研究，他与亲密的合作者共同完成了最后一部学术专著《毛细和润湿现象——液滴、气泡、液珠和表面波》的法文版和英文版。

从上述记录不难清楚看到，德热纳一系列学术专著的出版，正好完全反映了他丰富学术生命的轨迹。作为物理学圈子外部的人，我自己猜想，主流的物理学也许更强调正规，更重视形式上的规范性和数学化，正规的理论家可能认为量纲分析这种“粗糙”的原始方法只可用于工程，对由此导出的标度律不以为然。但是，对于如此丰富而复杂的介观尺度的对象，德热纳的处理方法已经是再好不过了，如果还有更好的“物理学”，为什么还不肯现身呢？在专门为本书写的序言中，德热纳本人这样来评论这种方法：“在描述物理现象中，要将全部细节融为一体，极为经常是既无望又无用的。我们需要的正是一种简单的标度公式，其中的系数可取用独立的实验点来加以调整。那样一种公式极其优美的价值是使我们能简单理解：何谓过程？何谓根本因素？我真心希望，这种精神将会扩散至以理解敏锐著称的中国公众。”由此可见，他对这种方法抱有极大的信心，可以说这种处理方法对复杂现象具有普适性。尽管如此，也许

在 20 世纪前半叶中, 理论物理学家群星的光环确实太过于耀眼, 德热纳多次自贬为 "半理论家", 虽然他是一米九几的高个子, 还戏称从事 "软物质" 研究的物理学家就像寓言中的 "小矮人", 当然这些都只是笑谈而已。

德热纳堪称是 20 世纪后半叶物理学的全才之一, 德热纳生前以不能与朗道和费曼有缘深交而倍感遗憾。也许, 德热纳从感情和风格上与费曼更近, 受的激励更多, 他曾说: "就我而言, 因为养育于一种法国方式, 对于正规化总有盲目尊重, 游戏的改变者就是费曼的《物理学讲义》; 我们这一代, 他那套书中的信息, 它的批判性, 它的爆发力量, 都给人一种朝圣之旅的经历"。这些切身的经验对于今天的物理学子, 仍有教益。德热纳在他的写作中, 也实践了这种简单而直观的表现方式, 这就跳出了 "纯粹" 理论家的小圈子。但是, 德热纳有他自己的特点, 这是完全不同于他人的。我个人认为最突出的有三点: 其一, 德热纳选择的是日常生活中常见尺寸中的物理对象, 它们虽常见, 但太复杂, 传统正式的物理学家认为是不 "纯粹" 的, 因而无法下手, 这反过来从而成就了他。德热纳之前的物理学大师, 关注的尺度不是太大就是太小, 完全忽视了极其重要的这种介观的领域。其二, 德热纳特别推崇科学的艺术性, 提倡灵活、实用、简洁的风格。德热纳告诫大家: 不要绝对相信只有依赖昂贵仪器才能进行科学研究的说法, 简朴的实验也可以产生伟大的科学思想, 他热忱地称之为 "富兰克林 (Franklin) 精神"。富兰克林在湖面上散布油滴以形成一层单分子膜, 就可以计算出分子尺寸, 德热纳认为这才是真物理学。正因如此, 他对所谓"大科学", 则始终持有异议, 认为它对真正的科学少有贡献。第三, 德热纳不是象牙塔中的书呆子, 他对产业和社会的实际问题有深刻的洞察力。他说: 要能做到可以解决一个重大意义的实际问题, "与能求解统计物理学中一道高雅正式的难题相比, 我会感到更自豪"。他担任了通用电器 (General Electric)、埃克森石油公司 (Exxon)、罗纳普朗克公司 (Rhone Poulenc) 和罗地亚公司 (Rhodia) 等一些全球著名公司的科学顾问或董事会成员, 对他们的一些决策据说也有重要影响, 只是目前仍不能公开而已。

德热纳是一位才华横溢的人, 凡与他有过交往的人都有这种共同的感觉。德热纳多才多艺, 善于素描, 这是他从少年时期起就养成的爱好, 最新出版的《P. G. 德热纳对科学的影响, 卷 I》封面上的素描就出自其手笔, 是他 1991 年在斯德哥尔摩领取诺贝尔奖期间从雕塑临摹创作的。1988 年在成都讲学期间, 我专门请了一位著名画家陪他参观四川画院的中国画展, 他表现出了极大的兴趣, 后来他赠我一幅他的自画像, 据我所知, 这也是德热纳唯一的一幅自画像。在《高分子动力学导引》中译本中我曾怀着敬意加以转印。德热纳极善于与人口头和书面交流, 充满了高尚的情趣, 是一位真正的文化人, 他能够把许多东西恰当地纳入不同文化的范畴。他说: "高分子同样涉及文化, 巴赫

就古钢琴所为，正是库恩和弗洛里对高分子所为”。对于高分子科学的基础理论而言，如果说弗洛里他们是巴赫，德热纳就是当之无愧的贝多芬，我们要了解高分子，不可不听他们的天籁之音，这些旋律就是高分子科学的真谛，它将会伴随一代又一代高分子科学家和工程师的成长。

2007 年 5 月 18 日清晨，德热纳像往日一样坐到了他的书桌前，准备开始一天的工作，但他再也不能站起来了，从此永别了这个“软物质”的世界，他的家人把他与钟爱的双亲合葬于巴黎郊外蒙鲁日堡墓园中的石棺里。德热纳没有留下任何遗言，但他还想说点什么呢？回想二十一年前，还是这十二月的隆冬季节，在斯德哥尔摩，德热纳即将从国王手中接到金质奖章之前夕，极其豪华的讲演大厅里灯火辉煌，面对包括几十位诺贝尔奖获得者在内的几百名听众，他发表了著名的题为“软物质”的诺贝尔物理学讲演，最后他离开了讲稿，也离开了物理学，大声用英文朗诵出了与“软物质”密切相关的一首法国小诗：

游戏海洋，游戏陆上；
不幸啊，一举天下名扬。
富贵世上，虚假闪亮；
到头啊，都是皂泡一场。

三百多年前，牛顿曾发出感叹，自喻为海滩上玩耍的孩童，找到一颗颗美丽的卵石；今天，“当代牛顿”——德热纳——这位“顽童”，吹出了一个个美丽的皂泡，它们同样也是那样五光十色！这些卵石和皂泡，除了使人想到科学上牛顿的刚体和德热纳的“软物质”外，它们是否还向世人昭示些什么呢？

在写完这长篇译序后，译者如释重负，首先向读者的耐心阅读表示诚恳的谢意。同时，还想对两位好友表示感谢，他们是物理学家陆坤权教授 (中国科学院物理研究所) 和刘寄星教授 (中国科学院理论物理研究所)，二位学兄也是德热纳先生的物理学思想在中国最积极的宣传者，他们关于“软物质”的教材 (《软物质物理学导论》，北京大学出版社，2006) 已广为流传。

最后，借此机会向美国麻省大学阿默斯特分校的美国国家高分子研究中心前主任、高分子科学与工程系 Shaw Ling Hsu (徐晓林) 教授多年的帮助表示感谢，正是他于 1987 年伴译者同赴美国华盛顿的世界银行中国项目办公室，才促成了德热纳与中国内地的一面之缘。

吴大诚
2012 年 12 月 14 日
于美国麻省阿默斯特

谁能用手心量海水，谁能用天平称山岭？

——《旧约》以赛亚书第四十章第十二节

前言

柔性长链物理学的先驱是几位大科学家: Debye, Kuhn, Kramers, Flory 等人。他们建立了基本观念, 涉及静态性质的那些观念总结于 Flory 的著作[1], 而涉及动力学的已有几篇综述[2–4]。近来, 高分子物理学的第二阶段已经到来, 因为提供了一些新的实验和理论工具。通常, 这些新技术会使我们的观点产生某些重大改变。 [13]

(1) 中子衍射允许测定高分子在大尺度下的构象, 使用X射线不能达到这一尺度。关键在于, 不同的同位素对中子产生不同的散射振幅[5]。因此, 有可能标记一条链 (例如, 将其质子用氘原子代替); 同时, 在化学上全同但未标记链的 "海相" 中有可能单独观察那条标记链。同样的操作方法不能用于 X 射线。X 射线样品标记基于将重原子连接于分子链, 但这些重原子将使标记和未标记样品非常不同, 总会发生乱真的分凝效应。标记样品中子衍射实验的出现开创了一个巨大的新领域, 可以十分迅速地得到远程构象和关联的精确数据。

(2) 光散射传统上已经用于稀溶液中相对分子质量和尺寸的测定。但是, 这种技术有一定限制, 且十分棘手, 主要是因为总是存在有许多假散射源 (例如尘埃)。当激光非弹性散射变为可利用时, 这种情况立即有所改进。这种 "光子拍频" 方法[6]允许在一定频率范围 ($1 \sim 10^6$ Hz) 内研究散射中心的动力学, 这一范围适用于高分子链的整体运动。此外, 由尘埃粒子所致全部假信号均容易消除, 因为大粒子基本上不易迁移, 仅对弹性谱有贡献。 [14]

(3) 同样, 理论方法也有一定改进。泛函积分、Feynman 图、多体理论的所有技术, 在 Edwards 的开创性工作[7]中, 均首次应用于高分子。在另一个不同方向中, 可用于在简单格点模型上高分子统计学研究的一些数值方法也非常有用。英国学派使用短链的精确计数, 辅以一些聪明的外推方法可导出长链的行为[8]。另一种方法 (适用于稍微不同的应用领域) 是蒙特卡罗方法, 在一给定问题中, 产生全部可能构象中一个小的 (但有代表性的) 分数作为样本[9]。要阐明一定的几何定律, 或证明本书中不断引用的 "特征指数" 的存在。这两

种技术都是极其有用的。

在第三阶段中，发现了高分子统计学与相变问题的一种相互关系[10,11]。这一发现使高分子科学可以得益于临界现象已经积累的大量知识，以及已经出现的大量相当简单的标度性质。但是，在这个第三阶段中，我们的学术界产生了分化，出现了一种新的理论语言（主要联系于场论概念），大多数高分子科学家对此均一无所知。

本书的目标是消除这一壁垒，或者至少将其尽可能降低。在 1975 至 1978 年，于 Paris, Strasbourg, Grenoble 和 Leiden 的一系列讲座中，我发现，高分子物理学绝大多数的基本概念可以用简单术语加以解释，并不需要任何高等理论修养。于是，我希望我的读者有理由去理解高分子溶液和熔体中一定的“普适”性质、标度律和特征指数。所有的细节均系统地忽略。

(1) 省略大多数公式中的数值系数，因为它们将混淆思路的主线。

(2) 实验方面，讨论非常简略。我并不想去扼要重述给定问题的所有资料，而只是简单选择标度特征十分明显的那些研究。

[15] (3) 另一方面，本书并非为年轻的高分子理论工作者拟作导引。理论方法归移至最后三章，即使在那里我的目标也不是向读者提供进行高等计算的能力。更朴实地说，我愿他或她对那些方法能达到一定的定性理解——了解它们如何工作，在哪些场合不会成功（对高分子理论完全得多的叙述将提供在 J. Des Cloizeaux 和 G. Jannink 未来的专著①中）。

(4) 高分子物理学中一些重要领域完全没有提及，结晶动力学和玻璃化转变是两个重要例子。聚电解质只是简略提到。在这些领域中，我们并不知道标度概念是否真正有用。

总的说来，本书预计为高分子科学实验工作者编写，他们希望把这些最新进展融会于他们的思考方式。十分明显，甚至对这些读者仍有一定的困难，特别是在语言和符号上一般会有问题。

(1) 我通常借用 Flory[1] 的基本符号，但不得不作某些修改，以对应于最新的趋势——例如，使用聚合度 (N) 而不用相对分子质量 (M) 作为基本量；完全避免使用阿伏伽德罗常数；将热能写成 T 而不是 $k_{\mathrm{B}}T$（即采用温度 T 为能量单位，如目前大多数物理学理论文献所用的那样）；等等。那样一些修改虽然平凡，起初将使读者混淆，但是（我认为）它们提供了必要的简化。

(2) 在一种更基础的水平上看来，我个人的偏好总是去寻求与科学的其他分支加以比较。从概念上看来，外场中的单链与量子粒子密切相关，正如

① 已出法文版 Les Polymeres en Solution: leur Modellsation et leur Structure, 及英文版 Polymers in Solution: Their Modelling and Structure, Oxford University Press, N. Y., 1990。——译者注

Edwards 首先发现的那样; 在高分子统计学与相变之间有一种深刻的相似性; 凝胶化问题与逾渗的一般概念相关, 等等。假定没有量子力学或临界现象 (关于临界现象的简要总结包括于第 10 章) 的预先准备知识, 我试图对这些相似性加以解释。当我讲授高分子统计学时, 一个令人愉快的发现是, 用非常简单的语言就可以向高分子化学家解释重正化群, 最后一章就描述了这一方式。

我同样想仔细选择参考文献以帮助读者。如已阐述, 我绝不愿对任何题目罗列完整的历史, 仅主要引证少量既清楚又可读的综述 (大多数写于 1965 年前的与本书有关的高分子文献均在这篇序言开头提到的几本书中已经分析)。对于标度律更新的进展, 我参考的多数文献是法文的。这不是民族自豪感的表现, 只是碰巧我们的实验工作者, 受到 Strasburg 的 H. Benoit 和 Saclay 的 G. Jannink 的激励, 刚好才有能力建立起有效的合作以阐明标度律。这本书在很大程度上所反映的正是过去五六年中这一计划的那些讨论。 [16]

在参加这一探索的 Strasbourg, Saclay 和法兰西公学院的各个实验室已经联合了一段时间, 按首字母缩略词称之为 STRASACOL, 这一段故事已记录在一篇简报中[12]。但是, 合作关系已经超出这一界限迅速扩张, 包括 Brest, Grenoble 和 Chambery 的科学家, 甚至我还希望它进一步扩张。对于所有这些单位, 对他们在讨论这项研究时表现的热情, 对他们在此新方向上的开拓精神, 本人都深表感谢。最后, 但不是最次要, 我要感谢从事理论方面研究的许多朋友: 在 Saclay 的 C. Sadron, J. Des Cloizeaux, G. Sarma 和 M. Daoud; 在 Orsay 的 F. Brochard 和 P. Pfeuty; 在英国的 S. F. Edwards; 特别还要感谢我们外国访问科学家: S. Alexander, J. Ferry, F. C. Frank, P. Martin, P. Pincus 和 W. Stockmayer, 他们给我们教诲, 并校正了我们许多错误。

无疑, 有某些错误在所难免, 我提出的各种论题仍有很大的猜想性。但是, 我们希望, 本书已经给出了一种合理的图景, 说明什么是普适的, 以及在这些可迁移缠结链的迷人体系中所依赖的究竟是什么。

P. G. 德热纳

巴黎

1985 年版重印说明

1985 年重印包含大量修改。我特别感谢 M. Adam, Y. A. Ono 和 F. Volino, 他们仔细严格检查原版正文, 尽量消除许多印刷错误。我同样去掉了一些严重的概念错误 (关于高分子吸附和接触点统计学)。对 M. F. Jestin 和 F. David 在重印版组织上的帮助也深表感谢。

[17] 参考文献

[1] P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.

[2] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1970.

[3] W. H. Stockmayer, *Fluides Moléculaires*, p.107, R. Balian and G. Weill, Eds., Gordon & Breach, New York, 1976.

[4] W. Graessley, *Adv. Polym. Sci.* **16** (1974).

[5] W. Marshall, S. Lovesey, *Theory of Neutron Scattering*, Oxford University Press, London, 1971. 对于氘代高分子的特殊问题参见 F. Boue *et al.*, *Neutron Inelastic Scattering* 1977, Vol. 1, p.563, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1978; and A. Maconnachie, R. W. Richards, *Polymer* **19**, 739 (1978).

[6] G. Benedek, *Polarisation, Matière, et Rayonnement*, Société Française de Physics, Presses Universitaires de France, Paris, 1969.

[7] S. F. Edwards, *Fluides Moléculaires*, R. Balian and G. Weill, Eds., Gordon & Breach, New York, 1976.

[8] C. Domb, *Adv. Chem. Phys.* **15**, 229 (1969).

[9] F. T. Wall, J. Erpenbeck, *J. Chem. Phys.* **30**, 634 (1959).

[10] P. G. de Gennes, *Phys. Lett.* **38A**, 339 (1972). P. G. de Gennes, *Riv. Nuovo Cimento* **7**, 363 (1977).

[11] J. des Cloizeaux, *J. Phys.* (*Paris*) **36**, 281 (1975).

[12] P. G. de Gennes, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* **15**, 623 (1977).

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任；构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人进行严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话 （010）58581897　58582371　58581879

反盗版举报传真 （010）82086060

反盗版举报邮箱 dd@hep.com.cn

通信地址 北京市西城区德外大街4号　高等教育出版社法务部

邮政编码 100120

目录

中文版序言 i

译者序 i

前言 i

第 0 章　引论: 柔性长链 1

0.1　线型高分子 1

0.1.1　多分散性 2

0.1.2　支化 2

0.2　柔性 3

0.2.1　静态柔性 3

0.2.2　动态柔性 5

0.3　整体性质与局部性质 6

0.4　符号 7

参考文献 7

第一篇　静 态 构 象

第 1 章　单链 11

1.1　理想链的概念 11

1.1.1　简单无规行走 11

1.1.2　理想链更一般的模型 13

1.1.3　外界作用下的理想链 14

1.1.4　理想链内的对关联 17

1.1.5　小结 18

1.2 良溶剂中的“真实链” · · · · · 18
1.2.1 主要实验 · · · · · 18
1.2.2 自避行走的数据 · · · · · 18
1.2.3 溶胀线团内的关联 · · · · · 22
1.2.4 小结 · · · · · 22
1.3 指数 ν 的 Flory 计算 · · · · · 22
1.3.1 原理 · · · · · 22
1.3.2 四维以上的链是理想链 · · · · · 24
1.3.3 Flory 方法为何成功? · · · · · 24
1.4 受限链 · · · · · 25
1.4.1 拉力作用下的链 · · · · · 25
1.4.2 真实链在管道中的挤压 · · · · · 27
参考文献 · · · · · 29

第 2 章 高分子熔体 · · · · · 31
2.1 熔融链是理想链 · · · · · 31
2.1.1 自洽场讨论 · · · · · 31
2.1.2 高分子浓密体系中的屏蔽 · · · · · 32
2.1.3 短链群中的一条长链 · · · · · 35
2.1.4 混合链与分凝链 · · · · · 36
2.1.5 小结 · · · · · 37
2.2 熔体中关联的微观研究 · · · · · 37
2.2.1 标记样品的必要性 · · · · · 37
2.2.2 关联空位 · · · · · 38
2.2.3 更普遍的推论 · · · · · 39
2.2.4 二维中的关联空位 · · · · · 40
2.2.5 标记和非标记链的混合物 · · · · · 41
2.2.6 小结 · · · · · 42
参考文献 · · · · · 42

第 3 章 高分子良溶液 · · · · · 43
3.1 Flory-Huggins 平均场图景 · · · · · 44
3.1.1 点格模型中的熵和能量 · · · · · 44
3.1.2 低浓度溶液 · · · · · 46
3.1.3 渗透压 · · · · · 47

3.1.4 平均场理论的判据 ····· 48
3.2 无热溶剂的标度律 ····· 48
3.2.1 交叠浓度阈值 c^* ····· 49
3.2.2 稀溶液区域 ····· 49
3.2.3 亚浓溶液 ····· 50
3.2.4 关联长度 ····· 51
3.2.5 链滴概念 ····· 52
3.2.6 关联函数 ····· 53
3.2.7 亚浓溶液中的屏蔽 ····· 55
3.3 受限高分子溶液 ····· 58
3.3.1 与排斥壁接触的亚浓溶液 ····· 58
3.3.2 圆柱孔中的亚浓溶液 ····· 60
3.3.3 小结 ····· 63
参考文献 ····· 64

第 4 章 不相容性与分凝 ····· 65
4.1 一般原理及问题 ····· 65
4.1.1 分凝趋向 ····· 65
4.1.2 部分相容性的实例 ····· 66
4.1.3 高分子分凝的特点 ····· 68
4.2 高分子 – 高分子体系 ····· 69
4.2.1 热力学原理 ····· 69
4.2.2 对称情况下的共存曲线 ····· 71
4.2.3 亚稳态和亚稳界线 ····· 72
4.2.4 临界点 ····· 72
4.2.5 临界涨落 ····· 73
4.2.6 反常指数的缺失 ····· 76
4.3 高分子加不良溶剂 ····· 77
4.3.1 相图中的各区域 ····· 77
4.3.2 邻近 $T = \Theta$ 的单个线团 ····· 78
4.3.3 $T = \Theta$ 的亚浓溶液 ····· 80
4.3.4 亚浓溶液: 良溶剂与不良溶剂之间的交叠点 ····· 81
4.3.5 共存曲线的附近 ····· 82
4.3.6 小结 ····· 84

4.4 高分子 A 加高分子 B 加溶剂 · 84
4.4.1 良溶剂与强分凝因子 · 85
4.4.2 良溶剂和弱分凝因子 · 86
4.4.3 Θ 溶剂 · 86
参考文献 · 87

**第 5 章 高分子凝胶 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

6.1.2 内摩擦效应的缺点 · · · · · 119
6.1.3 模式概念的判据 · · · · · 121
6.2 良溶剂的动力学标度 · · · · · 123
6.2.1 链迁移率的 Kirkwood 近似 · · · · · 123
6.2.2 光的非弹性散射 · · · · · 126
6.2.3 基本弛豫时间 · · · · · 128
6.2.4 稀溶液的静态黏度 · · · · · 130
6.2.5 黏度的频率依赖性 · · · · · 132
6.3 特殊的流动问题 · · · · · 133
6.3.1 强拉伸流动的形变 · · · · · 133
6.3.2 圆柱孔内链的动力学 · · · · · 138
6.4 内摩擦问题 · · · · · 141
6.4.1 摩擦的三种形式 · · · · · 141
6.4.2 Cerf 项的证据 · · · · · 142
6.4.3 Cerf 摩擦的起源 · · · · · 143
6.4.4 小结 · · · · · 145
参考文献 · · · · · 145

第 7 章 多链体系: 呼吸模式 · · · · · 148
7.1 亚浓溶液 · · · · · 148
7.1.1 纵向模式 · · · · · 148
7.1.2 两种扩散系数 · · · · · 150
7.1.3 沉降系数 · · · · · 150
7.1.4 合作扩散 · · · · · 152
7.1.5 小结 · · · · · 153
7.2 临界点附近的动力学 · · · · · 153
7.3 凝胶的动力学 · · · · · 155
7.3.1 溶胀凝胶的纵向模式 · · · · · 155
7.3.2 亚稳界阈值附近的慢运动 · · · · · 155
7.3.3 溶胶 – 凝胶转变的动力学 · · · · · 156
参考文献 · · · · · 158

第 8 章 缠结效应 · · · · · 159
8.1 熔体和浓溶液的动力学 · · · · · 159
8.1.1 橡胶类和液体类行为 · · · · · 159

8.1.2 瞬时网络的弹性模量 · · · · · 161
8.1.3 黏度和终止时间 · · · · · 161
8.2 单链的蛇行 · · · · · 162
8.2.1 陷入网络中的线团 · · · · · 162
8.2.2 终止时间 · · · · · 163
8.2.3 平动扩散 · · · · · 165
8.2.4 溶胀体系中的蛇行 · · · · · 166
8.2.5 支化链的蛇行 · · · · · 167
8.3 高分子熔体的猜想 · · · · · 170
8.3.1 短链熔体中的一条长链 · · · · · 170
8.3.2 单分散熔体的牛顿黏度 · · · · · 172
8.3.3 强横向剪切流动中的行为 · · · · · 172
8.3.4 缠结二元混合物中的临界动力学 · · · · · 173
8.3.5 小结 · · · · · 175
参考文献 · · · · · 175

第三篇 计 算 方 法

第 9 章 自洽场和无规相近似 · · · · · 179
9.1 一般程序 · · · · · 179
9.2 自洽场 · · · · · 180
9.2.1 在外界势场下的理想链 · · · · · 180
9.2.2 基态占优势的情况 · · · · · 183
9.2.3 基态占优势的自洽性 · · · · · 186
9.3 浓密链的无规相近似 · · · · · 189
9.3.1 响应函数的定义 · · · · · 189
9.3.2 无相互作用链的响应函数 · · · · · 190
9.3.3 响应的自洽计算 · · · · · 192
参考文献 · · · · · 193

第 10 章 高分子统计学与临界现象之间的关系 · · · · · 195
10.1 临界点的基本特征 · · · · · 195
10.1.1 大关联区域 · · · · · 195
10.1.2 铁磁体的临界指数 · · · · · 197
10.1.3 指数之间的关系 · · · · · 197

10.1.4 关联函数 · · · · · 198
10.1.5 n 矢量模型 · · · · · 200
10.2 单链问题 · · · · · 200
10.2.1 $n=0$ 的极限 · · · · · 200
10.2.2 在自避环上展开的磁配分函数 · · · · · 203
10.2.3 自旋关联和单链问题 · · · · · 204
10.2.4 自避行走 (SAW) 的性质 · · · · · 205
10.3 良溶剂中的多链 · · · · · 208
10.3.1 des Cloizeaux 技巧 · · · · · 208
10.3.2 交叠浓度 Φ^* 和相关的标度律 · · · · · 210
10.3.3 稀溶液和亚浓溶液的交叠 · · · · · 211
10.3.4 溶液中的关联性 · · · · · 212
10.3.5 目前的扩展 · · · · · 212
10.3.6 何谓序参量 · · · · · 213
参考文献 · · · · · 214

第 11 章　重正化群思想简介 · · · · · 215
11.1 化学序列上的选择抽取 · · · · · 215
11.1.1 良溶剂中的单链 · · · · · 215
11.1.2 单体编组成为子单元 · · · · · 216
11.1.3 迭代过程 · · · · · 217
11.1.4 不动点的存在 · · · · · 218
11.1.5 链尺寸的标度律 · · · · · 218
11.1.6 单链的自由能 · · · · · 219
11.1.7 接近四维的计算 · · · · · 221
11.2 应用 · · · · · 222
11.2.1 聚电解质 · · · · · 222
11.2.2 单链的塌缩 · · · · · 226
11.2.3 亚浓溶液和链滴 · · · · · 232
参考文献 · · · · · 233

附录　软物质 —— 1991 年诺贝尔物理学奖讲演稿 · · · P. G. 德热纳　235

人名索引 · · · · · 243

中英对照主题索引 · · ·

第 0 章

引论: 柔性长链

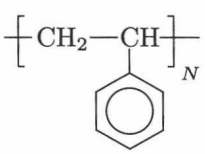
0.1 线型高分子

[19]

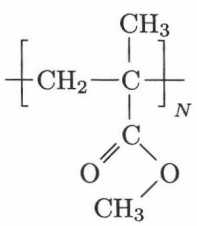
本书讨论长形柔性物体的统计性质, 高分子链是一种最重要的实例. 以下简要列举现在物理学研究中所用的几种高分子链:



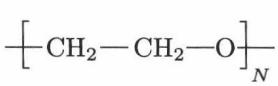
聚乙烯



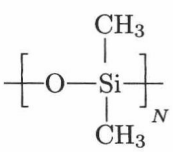
聚苯乙烯



聚甲基丙烯酸甲酯



聚氧乙烯



聚二甲基硅氧烷

[20]　一条链中的重复单元数 N[①]常称为 “聚合度” (DP), 它可能非常大 (例如, 聚苯乙烯可能达到 $N > 10^5$). 在 10^5 次顺序操作中**无误地**制造那样长的链, 在化学上是了不起的成就. 然而, 还有许多困难. 对于物理学研究特别重要的两个困难是多分散性和支化.

0.1.1　多分散性

大多数制备方式产生的链, 其 N 值分布非常宽[1]. 但是, 借助于物理选择 (例如沉淀、凝胶渗透、色谱等[2]), 或通过特殊合成方法 (如阴离子聚合[3]), 有可能得到相对窄的分布.

0.1.2　支化

在合成过程中发生的许多副反应可能导致链不是完全线型的, 而是包含有支化点. 例如, 工业生产的聚乙烯有许多三官能的支化点. 其类型为



图示中的锯齿线代表链的不同部分.

当结构中支化点的分数不太小时, 可用不同的物理方法 (例如红外光谱) 检测. 另一方面, 假若一条长链偶尔有一两个支化点, 检测它们是否存在将极其困难 (它们主要将在浓密体系力学性质研究中显示出来, 见第 8 章讨论).

在某些情况下, 我们希望支化. 例如, 可能合成具有 “星形” 或 “梳形” 几何形状的模型分子 (图 0.1). 通常, 支化是按统计学规律发生的. 这可能导致树形分子, 或更高程度支化导致网络结构 (见第 5 章讨论). 总而言之, 可能得到严格的线型链 (N 不太大), 同样也可在链中插入可控数目的支化点.

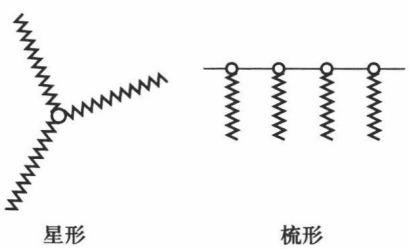


图 0.1　星形和梳形分子示意图

① 分子链中的重复单元数在高分子化学中习惯上常用 n, 本书用 N 表示. ——译者注

0.2 柔性 [21]

可以从静态或动态意义上来理解柔性.

0.2.1 静态柔性

作为简单例子, 讨论如聚乙烯那样的碳 — 碳链. 相继 C—C 键之间的键角 θ 基本上是固定的. 但是, 当我们构造相继单元时, 令碳原子 $(n-3, n-2$ 和 $n-1)$ 固定, 再加上碳原子 (n), 我们将有某一角度 φ_n (见图 0.2). 相继基团之间的能量依赖于角度 φ_n, 如图 0.3 所示. 这里有三个极小值, 对应于三个主构象 (称为**反式**和**左右式**). 在该图中我们有两个重要的能量参数: (1) 两个极小值之间的能量差 $\Delta\varepsilon$[①]和 (2) 分开两个极小值的能垒 ΔE.

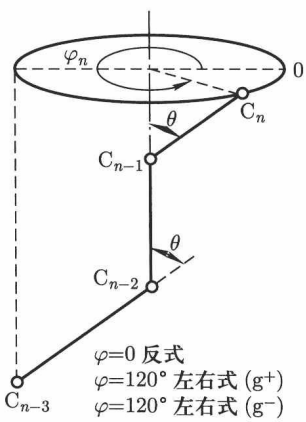


图 0.2　碳—碳键所构成链的内旋转角 φ_n 的定义

此时, 我们先关注 $\Delta\varepsilon$, 当 $\Delta\varepsilon$ 小于热能 T[②]时, 我们称链是统计柔性的. 假若我们不是观察一个单体, 而是整个链, 这是明显的推理. 因为**左右式/反式**构象的相对权重的数量级为 1, 链不是完全伸直的, 看起来相当像无规线团 (图 0.4)

注意图 0.2 和 0.4 之间在放大倍数上的差别, 图 0.2 涉及数量级为 0.1 nm 的距离, 而图 0.4 涉及几十 nm.

$\Delta\varepsilon < T$ 的情况定义出极端柔性的极限. 假若有稍高一点的 $\Delta\varepsilon/T$ 值, **反式**状态将会有一定的优势, 在局部区域上链是刚性的. 但是, 假若我们以足够 [23]
大的尺度来观察, 它看起来还是像一个柔性线团. 这一点可用图 0.5 示意.

① 在聚乙烯中 $\Delta\varepsilon$ (如图中所定义) 为**正值**, 反式状态能量上低于左右式状态.
② 请记住我们所用的单位令玻尔兹曼常量 k_B 为 1.

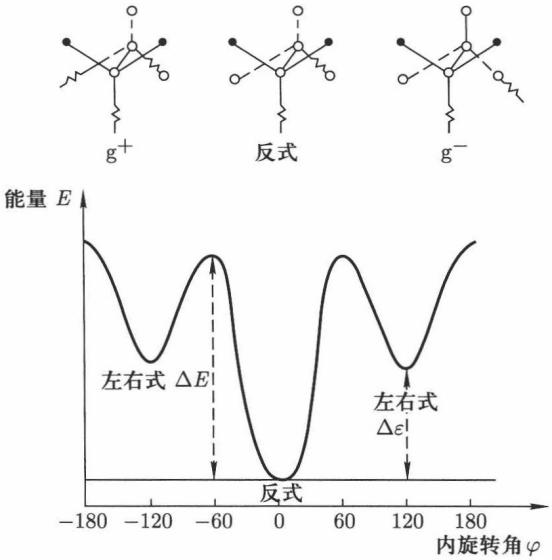


图 0.3　碳—碳键的反式 (trans) 和左右式 (g^+ 和 g^-) 构象及其能量



图 0.4　参数 $\Delta\varepsilon/T$ 很小时形成的柔性链

更一般地说来, 当忽略小于一定特征长度 l_p 的细节时, 我们所见到的是一条连续的柔性链. l_p 称之为链的**持久长度**(persistence length)[4], 可以由微观能量计算. 对于由图 0.1 和图 0.2 表示的聚乙烯链, l_p 是随能量差 $\Delta\varepsilon$ 迅速增大的函数

$$l_p = l_0 \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{T}\right) \quad (\Delta\varepsilon > 0)$$

式中 l_0 的数量级是零点几 nm.

当 l_p 远小于链的总长度 L 时, 我们可以选择较小的放大倍数. 因为刚性段 (尺寸约为 l_p) 太小, 故不可见, 但此时仍有一定放大倍数以保证整个链不至于退化为一个点. 于是, 我们可以说分子在大尺度下仍是柔性的. 另一方面, 假若 l_p 大于整个链长, 所有尺度下的分子图景都是一条刚性棒.

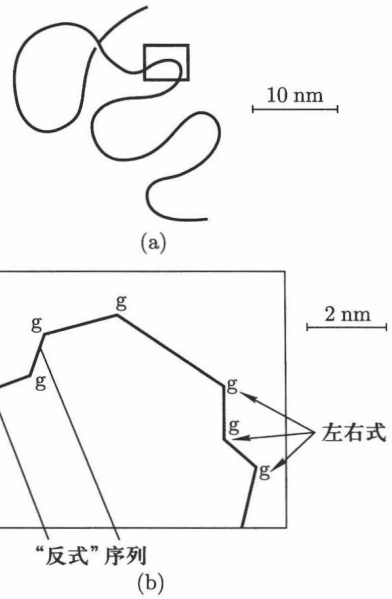


图 0.5　参数 $\Delta\varepsilon/T$ 稍大时形成的局部刚性但整体柔性的分子链
(a) 低倍放大; (b) 高倍放大

由此可见, 控制整体柔性最重要的参数是比值

$$x = \frac{l_{\mathrm{p}}}{L} \cong N^{-1} \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{T}\right)$$

只有在小 x 值才可能观察到柔性行为.

0.2.2　动态柔性　[24]

相继的碳 — 碳键可能处于**反式**或**左右式**两种状态之中的某一种. 一个重要的问题是这两种状态之间产生转变所需的时间 τ_{p}, 它主要依赖于图 0.3 所示能量图中两种状态之间的能垒高度 ΔE. 假若 ΔE 并不远大于热能 T, 则能垒并不重要, 反式–左右式异构化可能在时间 $\tau \sim 10^{-11}$ s 内发生. 于是, 我们可以说链是动态柔性的. 另一方面, 假若能垒 ΔE 很高, τ_{p} 将按指数函数增长:

$$\tau_{\mathrm{p}} = \tau_0 \exp \quad (\Delta E/T)$$

有时将 τ_{p} 称为持久时间.

我们对于空间尺度和静态柔性的讨论可以推广到瞬时尺度和动态柔性. [25]
假若我们的兴趣是分子的大尺度运动, 涉及的频率 ω 小于 l/τ_{p}, 我们仍然可以说链是动态柔性的.

可能会有一些分子, 从静态观点来看是柔性的, 但它们有很高的能垒 ΔE (如某些柔性主链连有庞大的侧基). 这种状态对应于基本上**冻结**于一种构象的无规线团, 像一团卷绕的电线. 在稀溶液中这种类型的分子可称为 "单链玻璃", 应该具有某些显著不同的力学性质.

本书不讨论这些刚性分子. 假定静态柔性和动态柔性二者均以最强的形式出现. 例如, l_{p} 应减小至单体尺寸 [用符号 (a) 表记], 且不包含任何别的特征长度. 这一简化将十分有用.

0.3 整体性质与局部性质

图 0.5 形象说明了高分子科学中两个方面的基本差别:

(i) 高放大倍数或局部性质: 链内一个单体的构象和运动, 及其对侧基化学取代的依赖性;

(ii) 低放大倍数或整体性质: 所观察的物理性质对链长、浓度和几种基本相互作用参数的依赖性.

一旦我们希望对某一给定的实际应用选择最佳高分子, **局部**特性是最关键的. 假若我们希望改进橡胶的制造加工, 则应很好地理解橡胶链的局部运动, 即它们如何依赖于温度和相邻单体之间的立体位阻等等. 高分子链局部探测的实验方法与小分子所用的那些方法并无很大差别 (如红外或拉曼测定). 与此类似, 理论方法与普通液体所用的那些方法是 (或将是) 一致的: 如分子动力学, 蒙特卡罗方法等.

整体观点是完全不同的. 这里我们试图尽可能地避开链结构的细节, 抽象出简单而普适的图景, 对于一大类高分子链都是正确的. 举一个实例将使这一段叙述更加具体: 可以考虑在良溶剂中分离线团的稀溶液, 一个线团的回转半径 R_{G} 依赖于聚合度 N, 我们从 Flory 理论可知

[26]

$$R_{\mathrm{G}} = (\mathrm{const}) a N^{\nu} \tag{0.1}$$

式中 ν 接近于 3/5. 在此定律中普适的是指数 ν, 只要是良溶剂, 对于所有的 (三维溶液中) 线团, 其值都相同. 这里前因子不是普适的, 它依赖于单体结构细节及所选择的溶剂. 假若我们希望理解高分子线团在良溶剂中的性质, 第一步就应解释 ν 值为何存在及其数值. 第二步则是估算与 a 相乘的常数, 这包含对局部性质更精密的研究. 本书中我们仅涉及第一步.

式 (0.1) 是**标度律**很好的一个例子. 该定律告诉我们, 假若我们使链长加倍, 则链尺寸将增大 2^{ν} 倍, 使用标度律的理论家可以喻为寻求同系化合物系列比较的化学家: 对于给定的链和溶剂, 求出 R_{G} 的精确值是极其困难的. 在

第一个阶段中, 我们可以而且必须做的是去测定不同 N 值样品的 R_G, 然后比较结果, 这就是本书的精髓.

对于柔性链和良溶剂, 上述 $R(N)$ 那样的定律只有当 N 值大时才能成立. 后文中的叙述将会更加精确, 但我们已经了解, 标度律永远只能定义为一种确定的**极限**, 在每一种情况下均需具体说明.

0.4 符号

假若要 (采用一定模型) 精确计算某一量, 包括所有的数值系数, 可以使用等号, 即写成 $A = B$. 假若叙述的仅仅是标度律, 忽略所有的数值系数, 但是保留所有的量纲因子, 则使用符号 $\cong$ (例如 $R \cong aN^{3/5}$). 假若更进一步简化, 希望强调的仅仅是包括在 $R(N)$ 中的幂律关系, 则使用符号 $\sim$ (例如 $R \sim N^{3/5}$).

参考文献

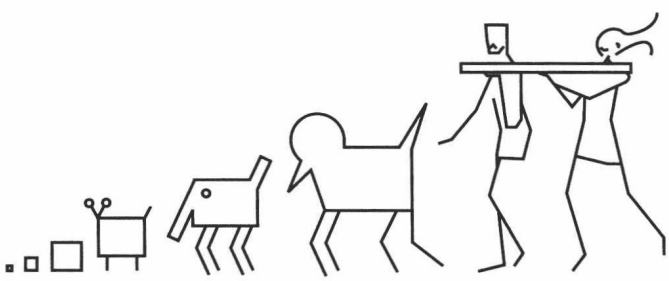
[1] P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Chaps. III, IV, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.

[2] D. D. Bly, *Physical Methods of Macromolecular Chemistry*, B. Carroll, Ed., Vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1972.

[3] P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Chap. V. Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.

[4] T. Birshtein, O. Ptitsyn, *Conformations of Macromolecules*, John Wiley & Sons, New York, 1966.

第一篇
静态构象



各种动物都遵循标度律

第 1 章

单链

1.1 理想链的概念 [29]

1.1.1 简单无规行走

高分子柔性链最简单的理想化之一, 是用周期点格上的无规行走代替它, 如图 1.1 所示. 无规行走由相继的 N 步构成, 起始于一端 (α), 终止于任意的另一端 (ω). 在每一步上, 下一次跳跃可至最近邻的任何一个格座, 所有这些可能性的统计权重是相同的. 每一步的长度称为 a.

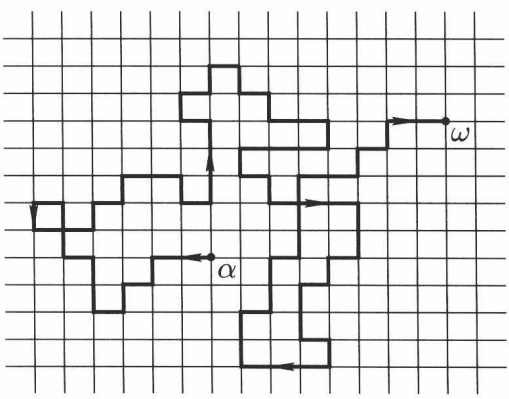


图 1.1 正方形点格上从起点 α 至终点 ω 的无规行走

这样一种描述很明显源于 Orr 1947 年的工作[1]. 从教学法的观点看来, 这种描述十分方便, 链的所有性质均容易形象化. 例如, 对于起于原点 ($\boldsymbol{r}=0$) 止于格点 $\boldsymbol{r}$ 的链, 在联系它所有构象的熵 $S(\boldsymbol{r})$ 与从 (0) 至 ($\boldsymbol{r}$) 的 N 步有区别行

走的数目 $\mathfrak{R}_N(r)$ 之间, 有一种简单关系①

$$S(\boldsymbol{r}) = \ln[\mathfrak{R}_N(\boldsymbol{r})] \tag{1.1}$$

现在来讨论行走数目 $\mathfrak{R}_N(\boldsymbol{r})$ 的主要特点. 首先, 行走总数可以简单计算出来. 假若每个格座有 z 个近邻, 那么每一步有区别的可能性的数为 z, 而总数为

$$\sum_{(r)} \mathfrak{R}_N(\boldsymbol{r}) = z^N \tag{1.2}$$

[30] 式中 $\sum_{(r)}$ 表示对于格点的求和.

末端矢量 $\boldsymbol{r}$ 是 N 个 "跳跃矢量" 之和:

$$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{a}_1 + \boldsymbol{a}_2 + \cdots + \boldsymbol{a}_N = \sum_n \boldsymbol{a}_n \tag{1.3}$$

式中每一项矢量 $\boldsymbol{a}$ 的长度为 a, 有 z 种可能的取向. 不同的矢量 $\boldsymbol{a}$ 有完全独立的取向, 这就有以下推论.

(i) 方均末端距对 N 是**线性**的

$$\langle \boldsymbol{r}^2 \rangle = \sum_{nm} \langle \boldsymbol{a}_n \cdot \boldsymbol{a}_m \rangle = \sum_n \langle \boldsymbol{a}_n^2 \rangle = Na^2 (= R_0^2) \tag{1.4}$$

因为所有叉乘项均为零. 定性说来, 无规行走的尺寸是 $R_0 \sim N^{1/2} a$

(ii) $\boldsymbol{r}$ 的分布函数可定义为

$$p(\boldsymbol{r}) = \mathfrak{R}_N(\boldsymbol{r}) / \left[\sum_{\boldsymbol{r}} \mathfrak{R}_N(\boldsymbol{r}) \right] \tag{1.5}$$

只要独立跳跃矢量 $\boldsymbol{a}_N$ 的数目较大 ($N \gg 1$), 分布函数则为高斯型. 例如, 在三维空间中, 有

[31]
$$p(x, y, z) = \text{const} N^{-1/2} \exp\left(\frac{-x^2}{2\langle x^2 \rangle} \right) N^{-1/2} \exp\left(\frac{-y^2}{2\langle y^2 \rangle} \right)$$

$$N^{-1/2} \exp\left(\frac{-z^2}{2\langle z^2 \rangle} \right) \cong N^{-3/2} \exp\left(\frac{-3r^2}{2Na^2} \right) \tag{1.6}$$

因子 $N^{-1/2}$ 是由规一化条件产生的. 我们故意不写出式 (1.6) 中前面常数的完整数值, 因为这类常数将使我们的讨论重点模糊. 而这些常数可在统计学标准教科书[2] 中找出.

① 本书总是采用玻尔兹曼常量 k_B 为 1 的单位.

式 (1.6) 给出在固定伸长 r 之下链的熵

$$S(\boldsymbol{r}) = S(0) - \frac{3r^2}{2R_0^2} \quad (\text{三维}) \tag{1.7}$$

当伸长增加时, 熵值减小. 利用自由能 $F(\boldsymbol{r}) = E - TS$ 重写式 (1.7), 通常更为方便. 在 Orr 模型中, 能量 E 是常数 (与链构象无关), 于是简单地有

$$F(\boldsymbol{r}) = F(0) + \frac{3Tr^2}{2R_0^2} \tag{1.8}$$

这是一个基本公式, 给出了理想链的 "弹簧常数". 在下面的式 (1.11) 中, 我们还要再回到此式, 而且会频繁使用它.

1.1.2 理想链更一般的模型

图 1.1 的模型尽管粗糙, 但十分方便. 更准确地讲, 应考虑全部键角、**反式/左右式**构象 (或推广的各种构象) 的正确权重, 甚至还有对理想的**反式**或**左右式**状态的统计偏差, 才有可能依次由各步来构建一条链. 这一类计算在 P. Flory 的第二本书[3] 中有充分讨论.

在这种 "逐步构建" 的模型中包含有一种粗略的近似假定, 只考虑每个单元 (n) 与其近邻 $(n+1)$ 之间的相互作用 [或可能是 n 与 $(n+1, n+2, \cdots, n+p)$ 的相互作用, 这里 p 为有限的确定的整数]. 此刻令我们接受这一假定. 我们可 [32]
以用一序列矢量 $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{b}_1 + \boldsymbol{b}_2 + \cdots + \boldsymbol{b}_n$ 来定义一条分子链的 "主链骨架", 每个矢量 $\boldsymbol{b}_i$ 连接两个相继的单体. 在 Orr 模型中, 这些矢量现在是相互关联的. 例如, 平均值

$$\langle \boldsymbol{b}_n \cdot \boldsymbol{b}_m \rangle = \gamma_{nm} \tag{1.9}$$

甚至当 $m \neq n$ 时也不是零. 但是, 它是化学间隔 $|m-n|$ 的递减函数, 在 $|n-m|$ 较大时呈指数衰减. 因此, 这类关联的范围是有限的. 在这种情况下, 我们现在可以证明, 整体性质并未受到严重影响.

让我们将 g 个相继的矢量 $\boldsymbol{b}$ 包括到一个**子单元**中. 在图 1.2 中我们表示出 $g = 3$ 的情况. 假若 g 远大于关联范围 c_{nm}, 则新矢量 $\boldsymbol{c}$ 将是无关联的, 我们面临的问题是 N/g 个独立变量 $\boldsymbol{c}_1, \boldsymbol{c}_2, \cdots$, 只要 N/g 较大, 再一次导出高斯统计学. 这一点我们称之为理想链行为. 方均末端距与 N 是线性的

$$\langle r^2 \rangle = \frac{N}{g} \langle c^2 \rangle = Na^2 \tag{1.10}$$

式中 $a = (\langle c^2 \rangle / g)^{1/2}$, 为每个单体的有效长度. 于是, 无论链有何种微观结构, **假若我们只考虑化学序列中近邻单元之间的相互作用, 当 N 足够大, 我们总是得到理想链.**

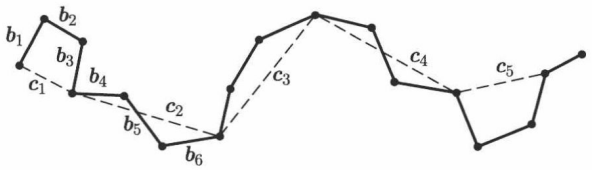


图 1.2 三个单元构成子单元组成的分子链

在这种方法中, 有一个简单 (但重大的) 弱点, 即忽略单体单元 n 与 m 之间当 $|n-m|$ 很大时的相互作用. 图 1.3 表示出这种被忽略的相互作用. 当包括这些大环相互作用时, 链将不再是高斯链. 这一点在本章后文中再展开讨论.

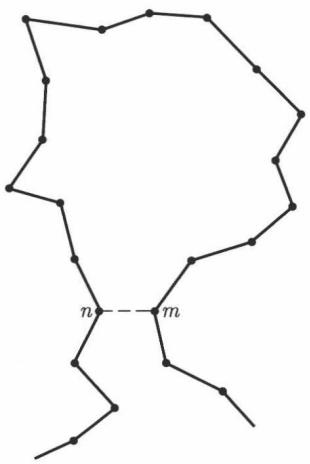


图 1.3 相距较远单元 n 与 m 之间的 "大环相互作用"

[33]

1.1.3 外界作用下的理想链

研究链对外界扰动的响应十分有趣. 对于理想链, 这一响应特别容易推导. 这里我们讨论两种主要情况: 拉伸和压缩.

链两端拉伸 (图 1.4)

我们在链两端施加一对力 $\boldsymbol{f}$ 和 $-\boldsymbol{f}$, 试问该链应有多少平均伸长 $\langle \boldsymbol{r} \rangle_f$? 对 f 不太大的情况, 答案可由 "弹簧常数公式" (1.8) 导出. 力 $\boldsymbol{f}$ 是 $\boldsymbol{r} = \langle \boldsymbol{r} \rangle_f$ 处的导数 $\partial F / \partial \boldsymbol{r}$, 于是

$$\langle \boldsymbol{r} \rangle_f = \boldsymbol{f} \frac{R_0^2}{3T} \tag{1.11}$$

只要 $\langle \boldsymbol{r} \rangle$ 远小于 Na (即链不是完全伸直), 上式则成立. 这对应于 $f \ll T/a$.

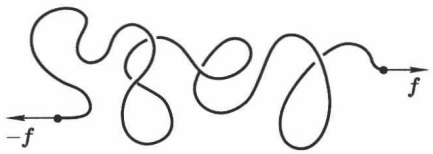


图 1.4 链两端施加一对力 $\boldsymbol{f}$ 和 $-\boldsymbol{f}$

这里我们通过标度讨论来重新推导式 (1.11), 这对于解决以后的问题是一种很好的训练. 推导基于下列两点: [34]

(i) 既然沿着分子链的张力 $\boldsymbol{f}$ 较小, 伸长 $\langle \boldsymbol{r} \rangle$ 必定是 N 的线性函数;

(ii) 我们推测 $\langle \boldsymbol{r} \rangle$ 只依赖于 $\boldsymbol{f}$、温度和无扰尺寸 $R_0 = N^{1/2}a$. 这就导出

$$|\langle \boldsymbol{r} \rangle| \cong R_0 \left(\frac{f R_0}{T} \right)^x$$

式中 x 可由假定 (i) 加以确定, 即有 $R_0^{(1+x)} \sim N$. 因此, $x = 1$, 伸长是力的线性函数.

式 (1.11) 是橡胶弹性的基础, 我们将经常会使用它.

习题 考虑一条理想链, 在其两端带有电荷 $\pm e$ (e 为电子电荷). 当电场强度 $E = 30\ 000$ V/cm 时, 试问该链的相对伸长为多大?

解答: 我们有 $r/R_0 \cong R_0 eE/3T$. 取 $N = 10^4$ 及 $a = 0.2$ nm, 给出 $R_0 = 20$ nm. 长度 R_0 上的电压降为 $3 \times 10^4 \times 2 \times 10^{-6} = 0.06$ V. 在室温 $T = 1/40$ eV 之下, 于是得到 $r/R_0 \sim 0.8$.

陷于管道中的一条理想链

一条链陷于直径 $D \ll R_0$ 的圆柱形管道中 (图 1.5). 另一方面, 我们希望 $D \gg a$, 于是链仍然保留有一定横向卷曲. 我们假定, 管壁强烈排斥分子链 (即无吸附的倾向). [35]

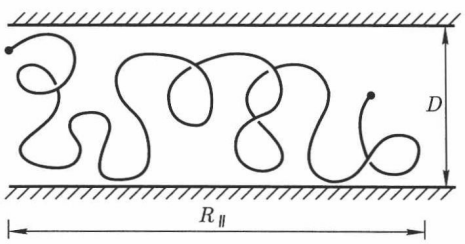


图 1.5 陷于圆柱形管道 (直径 D) 中的理想链

首先, 我们要问, 分子链占据的管道长度 ($R_{/\!/}$) 是多少? 答案是 $R_{/\!/} = R_0$, 即此限制条件并不影响无规行走与管道轴线平行的分量.

其次, 我们来讨论从同一溶剂稀溶液中将一条链压缩 (入管道) 所需的能量, 假定链的熵是唯一有意义的因素 (在管道中无远程范德瓦尔斯力). 我们来估算受限所致熵的减小 ΔS:

(i) ΔS 的主项将是 N 的线性函数;

(ii) ΔS 是无量纲的, 且仅依赖于长度比 R_0/D.

这就导出 $\Delta S = -(R_0/D)^y \sim N^{y/2}$, 而且由 (i) 我们必须有 $y = 2$. 所对应的自由能为

$$F \cong T\frac{R_0^2}{D^2} \tag{1.12}$$

这种讨论对于平行平板夹缝或中空球壳的限制均可成立, 只是系数不同. 这些系数是由 Cassasa 及合作者[4,5] 首先计算的 (更详细见第 9 章).

一条理想链的弱吸附

这种情况可用图 1.6 表示. 链稍稍黏附于壁, 但有较大的环扩展至某一平均距离 D. 这一体系的精确计算过去已经完成[6–8]. 这里我们提出一种简单的标度讨论, 使 D 与吸附强度联系起来[9]. 讨论的起点是每一链的自由能, 形式为

[36]
$$F \cong T\frac{R_0^2}{D^2} - T\delta f_{\mathrm{b}} N \tag{1.13}$$

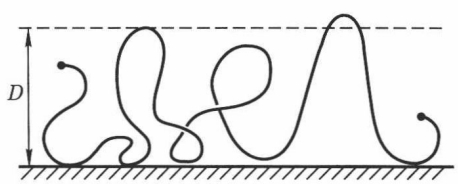


图 1.6 一条理想链的弱吸附

第一项是受限能 (式 1.12), 而第二项是描述与表面的接触相互作用, $T\delta$ 是一个单体吸附于表面的有效吸引能 (即吸引能与熵损失之间的一种平衡净值), 且 f_{b} 是束缚单体分数. 既然单体密度散布于厚度 D, 我们推测有

$$f_{\mathrm{b}} \cong a/D \tag{1.14}$$

将此结果代入式 (1.13), 并将总和对 D 求极小化, 我们得出厚度

$$D \cong a\delta^{-1} \quad (\delta \ll 1, D \ll R_0) \tag{1.15}$$

以及黏合自由能

$$F \cong -TN\delta^2 \tag{1.16}$$

孤立链吸附所需的这些条件在实际上绝不能实现. 但是, 它们对将来讨论多链吸附提供了一种有用的框架.

1.1.4 理想链内的对关联

对关联函数 $g(\boldsymbol{r})$ 可定义如下. 在链中随机选择一个单体, 并将它置于原点. 然后, 我们要问, 与第一个单体相距 $\boldsymbol{r}$ 的位置上, 其他单体的数均密度是多大? 而且, 我们按第一个单体的所有选择将结果加以平均.

$g(\boldsymbol{r})$ 的傅里叶变换

$$g(\boldsymbol{q}) = \int g(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}\boldsymbol{r} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}$$

在许多散射 (如光, X 射线, 中子散射) 实验中可以直接测定, $\boldsymbol{q}$ 是散射波矢 (用波长 λ 和散射角 θ 表示, 我们有 $q = 4\pi\lambda^{-1}\sin\theta/2$).

将函数 $g(\boldsymbol{r})$ 积分, 所得正是每一条链的单体总数 N

$$\int g(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = N = g \quad (\boldsymbol{q} = 0)$$

函数 $g(\boldsymbol{r})$ 和 $g(\boldsymbol{q})$ 遵循简单的标度规则 [37]

$$g(\boldsymbol{r}) = \frac{N}{R_0^3}\tilde{g}\left(\frac{r}{R_0}\right)$$

式中 $\tilde{g}$ 是某一普适函数.

对于理想链, $g(\boldsymbol{q})$ 的结构首先由 Debye[10] 加以讨论, 因此我们称 $g(\boldsymbol{q})$ 为**Debye 函数**, 记为 $g_{\mathrm{D}}(\boldsymbol{q})$.

注意 $\boldsymbol{r} \ll R_0$ 的极限情况, 我们可以从简单的讨论求到 $g(\boldsymbol{r})$ 的形式. 在半径为 r 的球体内, 我们有一定数目 n 的单体, 按无规行走的标度律与 r 的关系为 $na^2 \sim r^2$. 函数 $g(\boldsymbol{r})$ 是球体内单体密度的标度

$$g_{\mathrm{D}}(\boldsymbol{r}) \cong \frac{n}{r^3} \cong \frac{1}{a^2 r} \quad (r \ll R_0) \tag{1.17}$$

在图 1.7 中表示了式中的精确系数, 该式的完整推导见第 9 章. $1/r$ 的傅里叶变换是 $4\pi/q^2$, 而散射函数是

$$g_{\mathrm{D}}(q) = \frac{12}{q^2 a^2} \quad (qR_0 \gg 1) \tag{1.18}$$

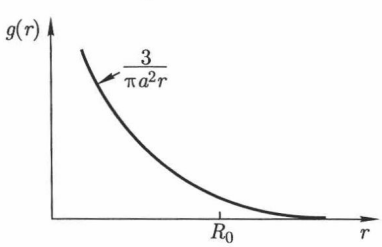


图 1.7 理想链中所有单体的对关联函数. 在距离 r 小于链尺寸 R_0 的情况下, 关联按 $1/r$ 形式减小. 对于 $r > R_0$, 关联急剧下降

对于稀溶液中的链直接测定这一 $g_{\mathrm{D}}(q)$ 值并不容易. 在光散射中, q 太小; 而在 X 射线或中子实验中, 稀溶液体系的信号又弱. 但是, 对于更复杂的体系, 式 (1.18) 的这一结果将是有用的.

[38]

1.1.5 小结

理想链的特征是: (1) 高斯统计学; (2) 尺寸正比于 $N^{1/2}$; (3) 力与伸长之间的线性关系有一较大区域; (4) 有 q^{-2} 类型的散射定律. 现在就让我们来看一下, 当理想链变换为真实链时, 这些性质如何改变.

1.2 良溶剂中的 "真实链"

1.2.1 主要实验

稀溶液中真实链的尺寸可以用不同标准实验方法测定.

(i) 散射光强度随角度变化的测定, 使我们得出回转半径 R_{G} [3].

(ii) 更为简单的是, 对稀溶液黏度的研究也可测定出可靠的流体动力学半径 R_η [11]

$$\eta = \eta_{\mathrm{s}}\left[1 + 2.5\frac{c}{N}\frac{4\pi}{3}R_\eta^3\right] \quad (c \to 0) \tag{1.19}$$

式中 η_{s} 是溶剂黏度, c 是浓度, 浓度的定义不是单位体积中溶质的质量, 而是其单体数. 于是 c/N 是每 cm^3 中的链数. 式 (1.19) 中的数值因子对应于半径为 R_η 的刚性球体. 从实验方面这个公式提供了 R_η 极好的测定, 然而 R_η 的解释则是微妙的. 在第 6 章中我们再回头讨论这一问题.

(iii) 光子拍频测定给出单个线团的扩散系数 D_0. 这一系数可以联系到另一种有效半径 R_{D}, 由球体的 Stokes 关系定义:

$$D = \frac{T}{6\pi\eta_{\mathrm{s}}R_{\mathrm{D}}} \tag{1.20}$$

总结大量文献, 我们可以看到, 光散射实验给出半径 $R_{\mathrm{G}} \sim N^{0.60}$, 而流体动力学研究和光子拍频给出稍小的幂指数 $R \sim N^{0.55}$ 或 $N^{0.57}$. 这种差别反映出流体动力学实验中包含某些微妙的校正, 将在第 6 章中讨论.

[39]

1.2.2 自避行走的数据

我们明白, 线团的直接数据并非是完全毋庸置疑的. 于是, 回头看看理论计算将很有帮助. 对于**点格上真实链**已存在相当精确的数值研究. 链仍然由如

图 1.1 所示的无规行走代表, 但主要的区别是, 现在这一行走绝不能自交, 我们称之为**自避行走** (SAW)①.

简单无规行走的数学性质相当平凡, 但 SAW 的数学性质则十分复杂. 用于研究 SAW 的数值方法已经采用的有:

(i) 对有限 N 步 (典型值 $N \sim 10$) 行走作精确计数, 加上外推方法, 使我们可将结果扩展至 $N \to \infty$ [12];

(ii) 蒙特卡罗方法, 由计算机对所有 N 步 SAW 产生一定的可处理的样本, 对这些 SAW 完成平均 [13].

所有这些研究均已在三维点格或其他维数 d 上实现. $d = 1$ 的情况十分简单, 对应于沿一条线行走的链. $d = 2$ 的情况在物理上可能对应于吸附在界面上的链. 更高的维数 ($d = 4, 5, \cdots$) 同样对理论家有意义, 虽然它们并不对应于现实的体系. (在过去 10 年中) 一个重大进展是认识到了讨论任意维度统计问题的意义, 可将其行为作为 d 的函数对体系进行分类. 因此在我们对高分子链的讨论中, 经常保持 d 作为一个参数.

在 McKenzie[12] 最新一篇综述中, 对 SAW 数值研究的结果进行了有用的总结. 但是, 我们的陈述稍有不同, 因为根本的指数具有的物理意义在近年来已经更加明显.

***N* 步 SAW 的总数**有以下渐近形式 (当 N 值大时)

$$\mathfrak{N}_N(tot) = \text{const}\ \tilde{z}^N N^{\gamma-1} \tag{1.21}$$

第一个因子 $\tilde{z}^N$ 是我们在理想链已有的 z^N 这一项保留下来的, 但是 $\tilde{z}$ 小于 z. 对于三维简立方点格, $z = 6$ 及 $\tilde{z} = 4.68$. 第二个因子 $N^{\gamma-1}$ 是更料想不到的, 可称为放大因子. 指数 γ **仅依赖于维数** d:

对所有三维点格 $$\gamma = \gamma_3 \cong 7/6 \tag{1.22a}$$

对所有二维点格 $$\gamma = \gamma_2 \cong 4/3 \tag{1.22b}$$

我们明白, γ 是一个普适指数, 这与 $\tilde{z}$ 相反. 后者不仅依赖于 d, 同样也依赖于 [40]
所选择的特别的点格 (例如面心立方, 简单立方). 注意对 $d = 1$ 有 $\mathfrak{N}_N(tot) = 2$, 与 N 无关, 因此 $\tilde{z}_1 = 1$ 及 $\gamma_1 = 1$.

末端距 r 有一方均平均值, 我们称为 R_F^2, 其标度为

$$R_F \cong aN^{\nu} \tag{1.23}$$

式中 ν 为另一个普适指数 ($\nu_3 \cong 3/5, \nu_2 \cong 3/4, \nu_1 = 1$).

① SAW (Self-Avoiding Walk) 在我国高分子学界多译为 “自避行走”, 而在物理学界多译为 “自回避行走”.——译者注

$\boldsymbol{r}$ 的分布定律对 $\boldsymbol{r}$ 的**依赖性只是通过比值** r/R_{F} **表示**:

$$P_N(r) = \frac{1}{R_{\mathrm{F}}^d} f_{\mathrm{p}}\left(\frac{r}{R_{\mathrm{F}}}\right) (a \ll r \ll Na) \tag{1.24}$$

要求公式的前因子 $\dfrac{1}{R_{\mathrm{F}}^d}$ 保证归一化

$$\int P_N(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = 1$$

对于 $d = 3$, 约化分布 $f_{\mathrm{p}}(x)$ 的一般结构示于图 1.8. 当 x 大时, 其值有很大的下降

$$\lim_{x\to\infty} f_{\mathrm{p}}(x) = \exp(-x^{\delta}) f_1(x) \tag{1.25}$$

[41] 式中 f_1 作为 x 的幂函数而变化. 指数 δ 支配了强拉伸下链的大多数性质, 而且有[14−16]

$$\delta = (1-\nu)^{-1} \tag{1.26}$$

在本章后文中我们将给出式 (1.26) 的简化推导 [见式 (1.47) 及随后的讨论].

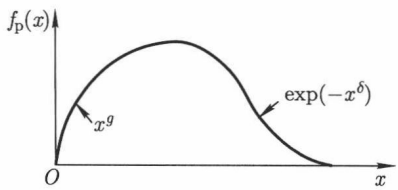


图 1.8 N 步自避行走末端距 r 的分布, x 等于 r/R_{F}, 而 R_{F} 是方均根值

在小 x 处, f_{p} 迅速减小, 自避行走返回到其起点的情况极为罕见

$$\lim_{x\to 0} f_{\mathrm{p}}(x) = \mathrm{const} x^{g} \tag{1.27}$$

在三维下 $g = g_3 \cong 1/3$. 下面我们将 g 与其他指数联系起来.

让我们讨论终点座位返回到原点近邻的 SAW (图 1.9). 将 $\alpha - \omega$ 边封闭, 我们看到每一个这样的 SAW 都对应于有 $N+1$ 条边的 (自避的) 闭多边形. 这种多边形的数目具有以下形式

$$\mathfrak{R}_N(r=a) \cong \tilde{z}^N \left(\frac{a}{R_{\mathrm{F}}}\right)^d \tag{1.28}$$

因子 R_{F}^{-d} 是自然会出现的, 因为所有 N 步 SAW 的终点 ω 均散布在 d- 维体积 R_{F}^d 中. 式 (1.28) 显著的特点是其中不含有在 $\mathfrak{R}_N(tot)$[式 (1.21)] 中出现过的放大因子 $(N^{\gamma-1})$, 缺少此项同样也反映出 SAW 返回其起点附近的困难.

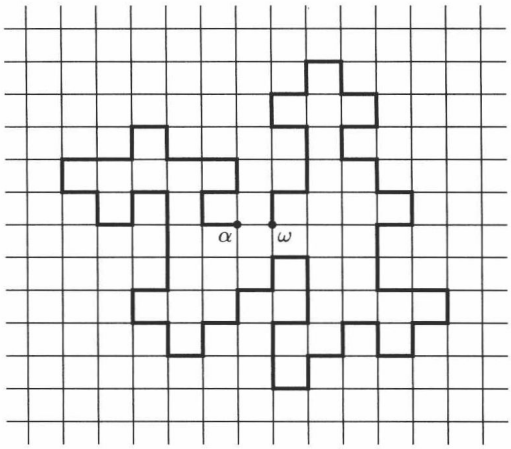


图 1.9 终点 (ω) 返回原点 (α) 近邻的 SAW

[42] 以后将用两种独立方法来证明式 (1.28) (见第 10 章和第 11 章). 假若此时我们暂且接受它, 可以简单推测出式 (1.27) 中指数 g 应为何值. 当终点紧邻于原点 ($r = a$) 时, 其分布函数 $p_N(\boldsymbol{r})$ 可由式 (1.24) 和 (1.27) 导出

$$p_N(a) \cong \frac{1}{R_{\mathrm{F}}^d}\left(\frac{a}{R_{\mathrm{F}}}\right)^g = \frac{1}{R_{\mathrm{F}}^d} N^{-\nu g} \tag{1.29}$$

另一方面, 按照定义, 它又联系 $\mathfrak{R}_N(a)$[见式 (1.28)]

$$p_N(a) = a^{-d}\frac{\mathfrak{R}_N(a)}{\mathfrak{R}_N(tot)} = \frac{1}{R_{\mathrm{F}}^d} N^{1-\gamma}$$

将此与式 (1.29) 比较, 我们得出

$$g = \frac{\gamma - 1}{\nu} \tag{1.30}$$

这一结果首先是由 des Cloizeaux[17] 推导得到的.

对更高维度下的注记

我们已经提供 $d = 3, 2$ 和 1 有关的数据 (后者是平凡的). 当 d 更大时, 将会如何? 答案极其简单, 对 $d > 4$, 所有指数回复到理想链的数值 ($\nu = 1/2, \gamma = 1$). 这点在早期的数值研究中并未很清楚地揭示出来, 但它是一个普适定理, 将在 1.3.2 节中加以说明.

1.2.3 溶胀线团内的关联

让我们简要讨论一下, 当包含排除体积效应之后, 对关联函数 $g(\boldsymbol{r})$ 将发生何种变化. 首先, $g(\boldsymbol{r})$ 及其傅里叶变换 $g(\boldsymbol{q})$ 遵循简单的标度律. 例如,

$$g(\boldsymbol{q}) = N\tilde{g}(qR_{\mathrm{F}})$$

式中 $\tilde{g}(x)$ 是无量纲函数, 且 $\tilde{g}(0) = 1$.

其次, 我们仍然可以按照第 1 章的方法, 写出 $g(\boldsymbol{r}) = n/r^3$ (在三维中). 但是, 现在半径 r 之内的单元数 n 与 r 的关联须通过排除体积指数: $n^{3/5}a \sim r$. 这给出

[43]
$$g(r) \cong \frac{1}{r^{4/3}a^{5/3}} \quad (r < R_{\mathrm{F}}, d = 3) \tag{1.31a}$$

即比理想线团有更快的减小. 其傅里叶变换为

$$g(q) \cong \frac{1}{(qa)^{5/3}} (qR_{\mathrm{F}} > 1) \quad (d = 3) \tag{1.31b}$$

这些幂律首先由 Edwards[18] 导出, 它们已经由稀溶液链的 X 射线测定直接证明, 同样由亚浓体系 (见 3.2.5 节) 的中子散射实验所证实.

1.2.4 小结

良溶剂中真实链有与点格上自避行走相同的普适特征. 这些特征可用两个 "临界指数"γ 和 ν 描述. 所有其他有意义的指数都可用这两个指数来表示. 指数 γ 与链的熵相关, 而指数 ν 相关于链尺寸. 一条真实链的尺寸为 $R_{\mathrm{F}} \sim N^{\nu}$, 远大于理想链的尺寸 $R_0 \sim N^{1/2}$. 对于三维, 指数 ν 非常接近于 3/5.

1.3 指数 ν 的 Flory 计算

1.3.1 原理

为了计算指数 ν, 多年前 Flory 提出了一种简单而聪明出众的方案, 对所有维度均得到极好的数值[20]. 我们将简要叙述他的方法及所包含的近似假定. 出发点是一条链, 在某一未知半径 R 之内, 其内部单体浓度为

$$c_{\mathrm{int}} \cong \frac{N}{R^d} \tag{1.32}$$

(注意我们陈述的讨论适于任意维度 d).

由于单体–单体相互作用, 链内有一定的排斥能. 假若 c 是单体的局部浓度, 每 cm^3 的排斥能正比于存在的单体对数目, 即正比于 c^2. 我们将每单位体积的排斥能写成

$$F_{\mathrm{rep}} = \frac{1}{2} T v(T) c^2 \tag{1.33}$$ [44]

式中 v 具有 (d 维) 体积的量纲, 且为正值. 我们称 v 为排除体积参数 [按 Flory 的记号 $v = (1-2\chi)a^d$, 式中 a^d 是单体的体积, χ 是相互作用参数. 对于良溶剂 $\chi < 1/2$, 且 $v > 0$].

一个根本的近似假定是, 在一个线团内部采用 c 平均值的平方来代替 c^2 的平均值

$$\langle c^2 \rangle \to \langle c \rangle^2 \sim c_{\mathrm{int}}^2 \tag{1.34}$$

式 (1.34) 是一种典型的**平均场**方法: 单体之间的所有关联均被忽略. 对体积 R^d 求和后总排斥能标记为

$$F_{\mathrm{rep|tot}} \cong T v(T) c_{\mathrm{int}}^2 R^d = T v \frac{N^2}{R^d} \tag{1.35}$$

这有利于产生大的 R 值 (即使链溶胀). 但是, 假若畸变太大, 则链的熵将变得太小, 这又是不利的. 通过从理想链结果推导所得的弹性能项 [式 (1.8)], Flory 把这一点包含了进来

$$F_{\mathrm{el}} \cong T \frac{R^2}{Na^2} \tag{1.36}$$

式 (1.36) 同样是一种十分强性的逼近. 如后文所表明, 真实链的弹簧常数远小于式 (1.36) 所假定的值. 但是, 让我们接受式 (1.35) 和 (1.36), 且二者相加

$$\frac{F}{T} \cong v \frac{N^2}{R^d} + \frac{R^2}{Na^2} \tag{1.37}$$

在某一完全确定的半径 $R = R_{\mathrm{F}}$ 下, 式 (1.37) 有极小值. 忽略所有数值系数, 我们发现

$$R_{\mathrm{F}}^{d+2} \cong v a^2 N^3 \tag{1.38}$$

或写为 $R_{\mathrm{F}} \sim N^{\nu}$, 则有①

$$\nu = \frac{3}{d+2} \tag{1.39}$$ [45]

式 (1.39) 非常之好, 它给出 $d = 1$ 正确的值 ($\nu_1 = 1$). $d = 2$ 和 $d = 3$ 的数值也与最精确数值结果相差不到 1% [12,21]. 对大多数实际应用, Flory 公式可以认为是精确的.

① Flory 所写出的式 (1.39) 为 $d = 3$. 对普适 d 值, 首先导出该式的是 D. M. Fisher, *J. Phys. Soc. Japan* 26 (supp1.) 44 (1969).

1.3.2 四维以上的链是理想链

式 (1.39) 告诉我们, 对 $d=4$ 有 $\nu=1/2$. 这精确等于理想链的指数. 假若我们回到排斥能 [式 (1.35)], 则可能会更好理解这一点. 我们推测, $R>R_0$ 时, 排斥能的数量级最多为

$$F_{\text{rep. max}} \cong vT\frac{N^2}{R_0^d} \cong T\frac{v}{a^d}N^{2-d/2} \tag{1.40}$$

既然弹性能 [式 (1.36)] 的数量级至少为 T, 因此我们得出比值

$$\frac{F_{\text{rep}}}{F_{\text{el}}} \leqslant N^{2-d/2} \tag{1.41}$$

对于维度 $d>4$, 我们得出结论, 单体之间的排斥只是微弱的扰动, 在理想链内的局部浓度如此之低, 以至于排除体积效应可以忽略.

用**微扰法**计算排斥效应的思想 (将排除体积 v 处理为无穷小量) 较早就有[22]. 当这样做时, 取 v 的一阶项, 可得①

$$\frac{R-R_0}{R_0} \cong \frac{F_{\text{rep. max}}}{T} = (\text{const})\xi + 0(\xi^2)$$

$$\zeta \cong \frac{v}{a^d}N^{2-d/2} \tag{1.42}$$

因此, 真正无量纲的膨胀参数是 ζ. 当 ζ 较小时, 链是理想的. 当 ζ 较大, 则链表现出强烈的排除体积效应 (对于中等 ζ 值, 一个精确的外推公式由 Domb 和
[46] Barrett[23] 发现). 注意到对 $d=3$ 这种通常情况, 参数

$$\zeta \cong \frac{v}{a^3}N^{1/2} \tag{1.42'}$$

当 N 大时, 其值也总是大的. 式 (1.42) 成立的范围非常有限. 十分明显, Flory 自洽方法是更有力的方法, 但是本书中仍将频繁使用这一特征参数 ζ.

1.3.3 Flory 方法为何成功?

十分重要的是应当了解, 式 (1.35) 和 (1.36) 的自洽计算得益于下列两项误差不同寻常地互相抵消:

(1) 当关联被忽略时, 排斥能极大地被高估了;

(2) 同样, 弹性能也被大大高估. 假若我们思考链末端拉伸的例子, 既然分布函数 $p_N(r)$ [式 (1.24)] 仅是 (r/R_{F}) 的函数, 这就暗示, 固定 r 之下的熵同样仅是 (r/R_{F}) 的函数. 最终弹性能应当写为 Tr^2/R_{F}^2, 而不是 Tr^2/R_0^2. 这又将带来 (误差) 很大的减小.

① 对于大多数简化模型, R/R_0 仅是 ζ 的函数. 这一点将在第 11 章中作更多讨论.

正如在自洽场计算 (例如在 Hartree 原子理论) 中经常发生的那样, (1) 和 (2) 两种误差彼此大部分相互抵消. Flory 之后的许多工作都试图去改进 (1) 或 (2) 中的一项, 而另一项并不改变, 这就导致其结果比式 (1.39) 较差.

事实上, 在链统计学中还存在另一个问题, 这里自洽方法不能由同样的相互抵消而受益. 这就是带电荷链 (聚电解质) 的情况, 对此很早就尝试了自洽法[24,25]. 这里忽略关联是不太严重的, 因为大多数排斥产生于距离很远的单体. 于是, 第 (1) 点改进了, 但第 (2) 点仍然很差; 最终结果是荷电体系 ν 值的一种公式, 它对 $3 < d < 6$ 所给出的 ν 值并不正确[26]. 在第 11 章中, 我们再回到这一问题.

1.4 受限链

我们现在转而讨论在良溶剂中受到外界限制的真实链. 基本情况在上文论及理想链的 1.1 节中已经罗列. 我们将看到, 所有指数都有因排除体积效应而有了强烈改变, 大多数指数都直接与指数 ν 有关系. 为了简化表记, 对于三 [47]
维体系我们代入 $\nu = 3/5$ (Flory 的值).

1.4.1 拉力作用下的链 (图 1.4)

当链的末端距是 $\boldsymbol{r}$ 时, 由力 f 所产生的外界能量即简单是 $-\boldsymbol{f}\cdot\boldsymbol{r}$. 因此, 我们可以写出该链配分函数的形式为

$$Z = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} p_N(\boldsymbol{r}) \exp(\boldsymbol{f}\cdot\boldsymbol{r}/T) \tag{1.43}$$

采用 1.2 节中 $P_N(\boldsymbol{r})$ 的结果, 我们可以计算所有涉及 $\boldsymbol{r}$ 的平均[12]. 但是, 这里我们要采用 Pincus[27] 得到的一种更简单的方法. 含于式 (1.43) 中仅有的特征长度是: (1) Flory 半径 $R_\mathrm{F} \cong aN^{3/5}$ 及 (2) 长度 $\xi_\mathrm{p} = T/f$.

现在让我们来讨论伸长 $\boldsymbol{r}(\boldsymbol{f})$, 可以写出

$$|\langle \boldsymbol{r} \rangle| = R_\mathrm{F}\varphi_r\left(\frac{R_\mathrm{F}}{\xi_\mathrm{p}}\right) = R_\mathrm{F}\varphi_r(x) \tag{1.44}$$

式中 φ_r 是无量纲函数. 对于小 f, 可以预示 φ_r 对 x 是线性的, 于是 $\varphi_r(x \to 0) \cong x$, 则有

$$|\langle \boldsymbol{r} \rangle| \approx \frac{R_\mathrm{F}^2}{T} f \quad (fR_\mathrm{F} < T) \tag{1.45}$$

对于小 f, 应注意 $\langle \boldsymbol{r} \rangle$ 与 N 并不是线性的. 这就意味着, 拉力 f 的传递不仅通过主链 (理想链情况中是如此), 而且同样还通过一定单体对 (n, m) 之间的接触 (这里 $|n - m|$ 较大).

现在来讨论大拉力 ($x \gg 1$) 的极限. 这里会发生的情况可以理想化表示
[48] 如图 1.10. 该链分裂为一串 "链滴", 每个链滴尺寸为 ξ_p. 在一个链滴内部 (即对空间尺寸 $r < \xi_p$), 力 f (由无量纲数 fr/T 量度) 只是一种弱微扰. 因此, 每一个链滴维持 Flory 链的局部关联; 但是, 在大尺寸 $r > \xi_p$, 我们有一串独立的链滴.

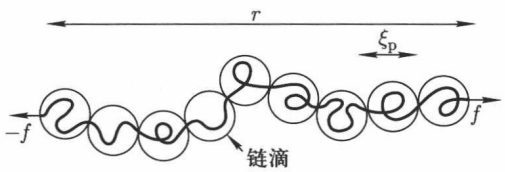


图 1.10 拉力作用下的真实链 (假想为一串尺寸为 ξ_p 的链滴组成)

每个链滴的单体数 g_p 与 ξ_p 之间按真实链的 Flory 定律 [式 (1.39)] 相互联系, 得出

$$\xi_p \cong a g_p^{3/5}$$

或

$$g_p \cong \left(\frac{T}{af}\right)^{5/3} \tag{1.46}$$

而链滴的总数是 N/g_p. 于是, 链的伸长是

$$|\langle \boldsymbol{r} \rangle| = \frac{N}{g_p}\xi_p \cong Na\left(\frac{fa}{T}\right)^{2/3} \quad \left(\frac{fa}{T} \ll 1\right) \tag{1.47}$$

应当对式 (1.47) 进行一些讨论. 我们可见, 就真实链较理想链而言, 其弹性响应的非线性要显著得多. 这一点表现于 $\varphi(x)$ 的作图, 可定性示于图 1.11.

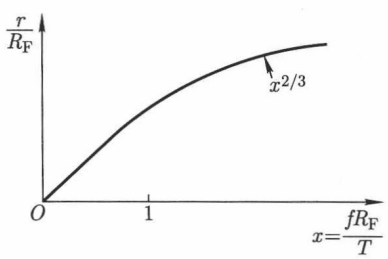


图 1.11 函数 $\varphi(x) = \dfrac{r}{R_F}$ 随变量 $x = \dfrac{fR_F}{T}$ 变化的示意图

采用大 f 下 $|\langle \boldsymbol{r} \rangle|$ 与 N 呈线性关系的限定, 由式 (1.44) 的标度形式可以直接得到大 f 的极限. 这种线性关系的原因在于, 在大 f 下分离的链滴彼此并不相互作用, 因而又回到了理想的链滴串.

式 (1.47) 允许我们可以推导出指数δ, 它的定义联系于强拉伸极限 [式 (1.25)]. 假若 r 大, 概率分布基本上与 $\exp -(r/R_{\mathrm{F}})^{\delta}$ 成正比, 而固定伸长下的 [49]
熵 $S(\boldsymbol{r})$ 有下列形式

$$\begin{aligned} S(\boldsymbol{r}) &= \text{const} + \ln p_N(\boldsymbol{r}) \\ &= \text{const} - \left(\frac{r}{R_{\mathrm{F}}}\right)^{\delta} \end{aligned} \tag{1.48}$$

对应的弹性自由能是 $-TS$, 而总能量是

$$F_{\mathrm{tot}} = T\left(\frac{r}{R_{\mathrm{F}}}\right)^{\delta} - fr$$

在物理上实现的伸长对应于 F 的极小值①

$$f \cong \frac{T}{R_{\mathrm{F}}}\left(\frac{r}{R_{\mathrm{F}}}\right)^{\delta-1} \tag{1.49}$$

将式 (1.49) 与 (1.47) 比较, 我们可见 $\delta = 5/2$ (当 $\nu = 3/5$). 保留更一般的 ν 值, 则应推导出式 (1.26).

除纵向伸长 $\langle \boldsymbol{r} \rangle$ (与 f 平行) 之外, 探求强拉伸中链的横向分布 $r_{\perp}$ 也有意义. 液滴串在与 $\boldsymbol{f}$ 正交平面上的投影是一条理想串, 因此

$$\langle r_{\perp}^2 \rangle \cong \frac{N}{g_{\mathrm{p}}}\xi_{\mathrm{p}}^2 \cong Na^2\left(\frac{T}{fa}\right)^{1/3} \qquad (fR_{\mathrm{F}} > T) \tag{1.50}$$

由此看来, 不仅链 (在纵向) 有伸长, 同样其横向尺寸有收缩. 目前看来, 对式 (1.47) 和 (1.50) 这些定律并没有提供实验证据. 但在将来, 对稀溶液流动中或凝胶中强畸变的研究可能会与此有关.

1.4.2 真实链在管道中的挤压

在一维中, 排除体积效应非常之强. 于是, 有兴趣来讨论陷入直径为 $D \ll R_{\mathrm{F}}$ (但 D 仍大于 a) 的细管中的分子链. 将来或许可以提供这一类实际例子. 该链占据的管道长度 $R_{/\!/}$ 是多少? 要挤压该链所需的能量是多少?

让我们从长度 $R_{/\!/}$ 开始, 它必须有标度形式

$$R_{/\!/} = R_{\mathrm{F}}\Phi_{/\!/}(x) = R_{\mathrm{F}}\Phi_{/\!/}(R_{\mathrm{F}}/D) \tag{1.51}$$ [50]

式中当 $x \to 0$ (粗管) 有 $\Phi_{/\!/}(x) \to 1$, 而当 $x \to \infty$ (细管) 有 $\Phi_{/\!/}(x) \to x^m$. 要确定指数 m, 应注意对于细管我们遇到的是一维问题, 所以 $R_{/\!/}$ 必然是 N 的线

① 有数学爱好的读者会意识到, 这描述了式 (1.43) 的鞍点积分.

性函数. 既然 $R_{\mathrm{F}} \sim N^{\nu_3}$, 这一要求表示

$$N^{\nu_3(1+m)} \cong N$$
$$m = \nu_3^{-1} - 1 = 2/3 \tag{1.52}$$

于是, 该链长度的公式为[28]

$$R_{/\!/} \cong Na\left(\frac{a}{D}\right)^{2/3} \quad (a \ll D \ll R_{\mathrm{F}}) \tag{1.53}$$

应注意 $R_{/\!/}$ 比 R_{F} 大. 在挤压中链受到拉伸, 这种行为与理想链行为非常不同. 此外, 链内单体浓度也有意义, 它可估算为

$$c_{\mathrm{int}} \cong \frac{N}{D^2 R_{/\!/}} \sim \frac{1}{a^3}\left(\frac{a}{D}\right)^{4/3} \tag{1.54}$$

它不依赖于 N.

式 (1.53) 的另一种推导基于 "链滴" 图景. 链的行为如一串直径为 D 的链滴. 在每一链滴内, 边界效应很弱. 每个链滴的单体数 g_{D} 仍由三维定律给出: $g_{\mathrm{D}}^{3/5} = D/a$. 相继串接的链滴行为如同钢球, 堆砌成规则的一维阵列. 于是, $R_{/\!/} = (N/g_{\mathrm{D}})D$, 与式 (1.53) 相符.

[51] 现在我们转而讨论**受限能**. 在强受限极限下 ($D < R_{\mathrm{F}}$), 由图 1.12 可见, 能量必定与 N 成线性, 使 N 加倍也只会使链滴数加倍. 另一方面, 能量必须有下列形式:

$$F_{\mathrm{conf}} \cong T\varphi_{\mathrm{F}}\left(\frac{R_{\mathrm{F}}}{D}\right) \cong T\varphi_{\mathrm{F}}(x)$$
$$\lim_{x\to\infty} F_{\mathrm{conf}} \cong Tx^n \tag{1.55}$$

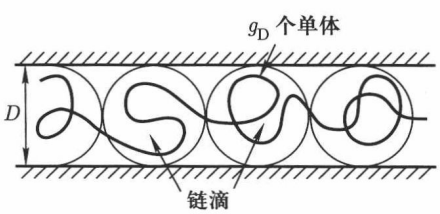


图 1.12　陷入细管中真实链的链滴模型

既然 R_{F}^n 必须与 N 成线性, 则有 $n = 5/3$. 故

$$F_{\mathrm{conf}} \cong TN\left(\frac{a}{D}\right)^{5/3} \tag{1.56}$$

首先, 应注意真实链在行为上与理想链 [式 (1.12)] 的不同. 对于真实链, 受限能 (在给定 D 和 N 之时) 更大一些. 同样, 应注意式 (1.56) 与自由空间中链强拉伸的能量 [式 (1.48)] 之间的类似性, 有 $1/T(F_{\rm conf}) \cong (R_{/\!/}/R_{\rm F})^{5/2}$. 因此, $R_{/\!/}$ 起到 Pincus 问题中总伸长 $\langle \boldsymbol{r} \rangle$ 的作用.

推广

这种分析可以推广至挤压入平行板缝隙及其他几何体中的分子链, 只要限制物体可由单一长度 D 表征. 那样一种情况最近已采用数值方法研究[29,30], 对应于只允许链出现在宽度为 D 的有限窄带之中的二维点格. 于是, 类似的讨论给出 $R_{/\!/} \sim Na(a/D)^{1/3}$. 这种对 N 的依赖性, 更有对 D 的依赖性, 均为所得数据很好验证.

参考文献

[1] W. J. Orr, *Trans. Faraday Soc.* **43**, 12 (1947).

[2] *Selected Papers on Noise and Stochastic Processes*, N. Wax, Ed., Dover, New York, 1954.

[3] P. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Interscience Publishers, New York, 1969; 中译本: 弗洛里 P J. 链状分子的统计力学. 吴大诚, 等, 译. 成都: 四川科学技术出版社, 1990. [52]

[4] E. F. Cassasa, *J. Polymer Sci.* **B5**, 773 (1967).

[5] E. F. Cassasa, Y. Tagami, *Macromolecules* **2**, 14 (1969). E. F. Cassasa, *Macromolecules* **9**, 182 (1976).

[6] R. Rubin, *J. Chem. Phys.* **43**, 2392 (1965). R. Rubin, *J. Res. Nat. Bur. Std.* **70B**, 237 (1966)

[7] C. Hoeve, S. Di Marzio, P. Peyser, *J. Chem. Phys.* **42**, 2558 (1965). C. Hoeve, *J. Polym. Sci.* **C30**, 361 (1970). C. Hoeve, *J. Polym. Sci.* **C34**, 1 (1971).

[8] A.Silberberg, *J. Chem. Phys.* **46**, 1105 (1967). A. Silberberg, *J. Chem. Phys.* **48**, 2835 (1968).

[9] P. G. de Gennes, *J. Phys.* (*Paris*) **37**, 1445 (1976).

[10] P. Debye, *J. Phys. Colloid. Chem.* **51**, 18 (1947).

[11] W. Stockmayer, "Dynamics of Chain Molecules, " in *Fluides Moléculaires*, R. Balian and G. Weill, Eds., Gordon & Breach, New York, 1976.

[12] 对于这些方法应用于高分子的综述参见: C. Domb, *Adv. Chem. Phys.* **15**, 229 (1969). D. S. McKenzie, *Phys. Rept.* **27C** (2) (1976).

[13] F. T. Wall, S. Windwer, P. J. Gans, "Monte Carlo Methods Applied to Configurations of Flexible Polymer Molecules," in *Methods of Computational Physics*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1963.

[14] M. E. Fisher, *J. Chem. Phys.* **44**, 616 (1966).

[15] M. E. Fisher, R. J. Burford, *Phys. Rev.* **156**, 583 (1967).

[16] D. McKenzie, M. Moore, *J. Phys.* **A4**, L82 (1971).

[17] J. des Cloizeaux, *Phys. Rev.* **A10**, 1665 (1974).

[18] S. F. Edwards, *Proc. Phys. Soc.* (*London*) **85**, 613 (1965).

[19] K. Okano, E. Wada, H. Hiramatsu, *Rep. Prog. Polym. Sci. Japan* **17**, 145 (1974).

[20] P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Chap. XII, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.

[21] J. C. Le Guillou, J. Zinn Justin, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 95 (1977).

[22] 例如参见, H. Yamakawa, *Modern Theory of Polymer Solutions*, Harper & Row, New York, 1972.

[23] C. Domb, A. J. Barrett, *Polymer* **17**, 179 (1976).

[24] J. Hermans, J. Overbeek, *Rec. Trav. Chim* **67**, 761 (1948).

[25] W. Kuhn, D. Kunzie, A. Katchalsky, *Helv. Chim. Acta* **31**, 1994 (1948).

[26] P. Pfeuty, R. M. Velasco, P. G. de Gennes, *J. Phys.* (*Paris*) *Lett.* **38**, 5 (1977).

[27] P. Pincus, *Macromolecules* **9**, 386 (1976).

[28] M. Daoud, P. G. de Gennes, *J. Phys.* (*Paris*) **38**, 85 (1977).

[29] F. T. Wall, W. A. Seitz, J. C. Chin, P. G. de Gennes, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **75**, 2069 (1978).

[53] [30] M. Barber, A. Guttman, K. Middlemiss, G. Torrie, S. Whittington, *J. Phys.* (*London*) **A11**, 1833 (1978).

第 2 章

高分子熔体

2.1 熔融链是理想链

稀释在良溶剂中的高分子链是溶胀的, 尺寸 R_{F} 增加为 $N^{3/5}$ 而不是 $N^{1/2}$. [54]
当把高分子链挤压在一起, 并得到浓溶液或熔体时, 我们可以预见, 由于单体之间的相互作用强得多, 情况甚至会变得更加复杂. 实际上正确的结论却与此不同. 在链的浓密体系中, 每一条链都是高斯型的和理想的. Flory 首先理解了这一点, 但是这个概念如此出人意料, 以至于很久之后才得到高分子科学界的认同. 这里我们给出了这一 "Flory 定理" 的两种陈述, 并讨论熔体中链之间的良好关联效应.

2.1.1 自洽场讨论

现在考虑全同链的浓密体系 (图 2.1). 让我们将注意力集中于一条链上, 我们称之为 "白链" (其他的链为 "黑链"), 并研究白链一个单体所经历的排斥势 U. 这一 U 值基本上与单体的局部浓度 c 成正比, 后者示于图 2.1(b). 浓度 c 由两个部分组成.

白链单体浓度 (以及对应的势 U_{w}) 的峰值位于白链分子的重心周围. 在这个峰的斜边上存在着一个指向外部的力 $-\partial U_{\mathrm{w}}/\partial x$. 在单链问题中, 正是这 [55]
个力导致了溶胀和非理想的行为. 然而黑链的浓度分布在同一位置上有一个低谷. 这是必然的, 因为在熔融的高分子中, 其**总浓度** (或密度) 的涨落非常之弱.

因此, 黑链的势能产生一个**向内**的力. 这个力精确等于由白链单体产生的力, 因为总势能 U_{tot} (像总浓度 c_{tot} 一样) 在空间是常数: 即 $\partial U_{\mathrm{tot}}/\partial x \equiv 0$.

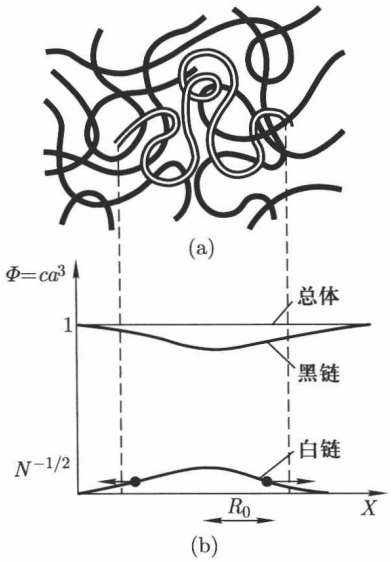


图 2.1　高分子熔体 (注意其中的白链)
(a) 示意图; (b) 白链和黑链的浓度分布 (白链分布图上水平箭头表示向外的力)

链没有受力, 并保持理想状态.

上述的讨论在三维空间中可用且成立. 但是, 只有**自洽场**的整个观念有意义时才能应用这种讨论. 显然, 有一些情况它会失败; 例如, 在一维中, 链必须完全伸直 (对所有的浓度). 那么在二维中会是什么情况? 从下文 (局域的) 详细讨论中可以得出答案.

[56]

2.1.2　高分子浓密体系中的屏蔽

让我们从链 (聚合度为 N) 的熔融体系开始, 对此体系加上极低浓度的溶剂分子. 我们假定该体系是**无热的**, 即溶剂–单体相互作用精确等于单体–单体相互作用. 当然, 假若溶剂分子极其稀释, 那么它们的行为如独立粒子的一种气体. 但是, 这里我们要进一步讨论两个溶剂分子之间的相互作用.

所讨论的情况用点格模型示于图 2.2. 在点格上有两个溶剂单元填充了格座 (i) 和 (j), 而链填充满了其他全部格座. 将链填充到允许格座上, 其方式的数目 (十分巨大) 是一定的, 而且这个数目的对数定义出总熵 S_{ij}. 对于大的间距 R_{ij}, 其熵 S_{ij} 将会达到明确的极限值 S_∞. 当 R_{ij} 变小并且可以与单链半径 $R_0 = N^{1/2}a$ 相比较时, 熵 S_{ij} 的变化定性地示于图 2.3①. 目前还没有提供

① 注意: 图 2.3 只适用于维度 $d = 2, 3, \cdots$, 但对 $d \sim 1$ 不适用 (对 $d = 1$, S_{ij} 没有意义).

对熵 S_{ij} 的严格计算, 但从第 9 章所描述的方法中可以推导出一种近似的形式, 其结果如下所述.

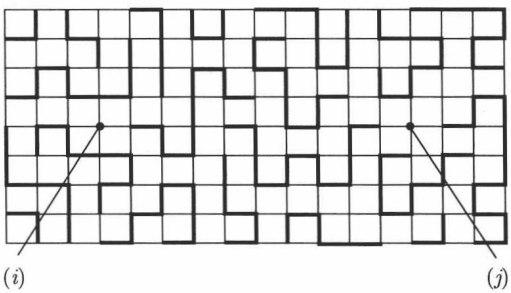


图 2.2 用点格模型表示的高分子链浓密体系中两个溶剂单元 (i) 和 (j) 的相互作用

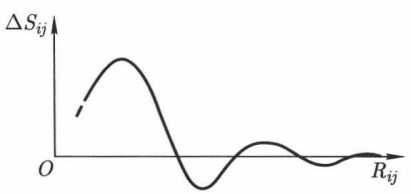


图 2.3 体系的熵 ΔS_{ij} 随距离 R_{ij} 的变化

对不同于 i 的所有格座 j 求平均, 其熵的改变 ΔS_{ij} 是**正的**. 通过一个 (比较) 简单的实例, 即方格上二聚体 ($N=2$), 我们的读者将会对 ΔS_{ij} 的这一正号获得一个定性的认识. 假若我们观察两个**远距的**单元 (i) 和 (j), 见图 2.4(a), 我们可以看到, 每个单元都有四个邻座, 在邻座上二聚体的取向受到限制, 从任何一邻座开始二聚体只能取向于三个方向 (α、β 和 γ). 另一方面, 如果 (i) 和 (j) 是相邻的, 那么就只有 6 个 (而不是 8 个) 邻座, 这将使允许的取向减少. [57] 这样一来, 在图 2.4(b) 中的熵必然较大. 上述讨论没有给出熵的精确计算, 但它对熵符号的确定是一条好的思路.

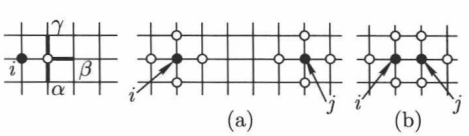


图 2.4 格点 i 与 j 之间距离对邻座上二聚体取向数的影响
(a) i 和 j 是分离的; (b) i 和 j 是相邻的

回到熵 S_{ij} 的一般形式, 我们可以将之转化成格座 (i) 与 (j) 之间的有效

相互作用势 U_{ij}, 并表示为

$$\exp\left(-\frac{U_{ij}}{T}\right)=\Delta S_{ij}\quad(i\neq j) \tag{2.1}$$

[58] 对于 $i=j$, 我们必须将 U_{ij} 取作是排斥的并且为无穷大, 因为我们不允许在同一格座上有两个溶剂分子. 相互作用势 U_{ij} 的最终特点示于图 2.5. 对于有限的 R_{ij}, 相互作用的符号在振荡, 但是吸引是占支配的. 在 $R_{ij}>R_0$ 处, 相互作用降至 0.

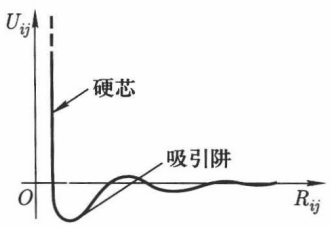


图 2.5 相互作用势 U_{ij} 随距离 R_{ij} 的变化

我们可以将排斥芯称为 "裸" 相互作用; 甚至周围格座上没有高分子链存在的情况下, 它也会出现. 吸引部分是因链存在而产生的, 是倾向于降低或 "屏蔽" 裸的相互作用的结果. 屏蔽的观念首先是由 S. F. Edwards 以稍不相同的方式对亚浓溶液引入的[2].

为了测量屏蔽效应的重要性, 所感兴趣的主要参数是溶剂–溶剂相互作用的**第二位力系数** A_{2s}. 假若我们定义溶剂分数 Φ_s (在每个格座上溶剂单元的平均数) 和溶剂渗透压 Π_s, 而后者的表达式为

$$\frac{a^3\Pi_s}{T}=\Phi_s+A_{2s}\Phi_s^2+O(\Phi_s^3) \tag{2.2}$$

而且, 这定义出 A_{2s}. 在微观水平上, A_{2s} 与两个溶剂单元之间的对关联函数 g_{ij} 有关

$$\begin{aligned} g_{ij}&=\exp(\Delta S_{ij})\quad(\text{若 } i\neq j)\\ g_{ij}&=0\qquad\qquad(\text{若 } i=j)\end{aligned} \tag{2.3}$$

而且, 我们有

$$2A_{2s}=\sum_j(g_{ij}-1)=-1+\sum_{j\neq i}[\exp(\Delta S_{ij})-1] \tag{2.4}$$

[59] 已经详细地定义了 A_{2s}, 我们现在就可以叙述 (在三维空间中的) 基本**屏蔽**

定理

$$\lim_{N\to\infty} A_{2s} = 0 \tag{2.5}$$

上式的物理意义为, 对于长链 (N 很大), 相互作用 U_{ij} 的吸引部分和排斥部分之间完全相互抵消, 即单体在熔体中的稀溶液是**理想的**.

在第 4 章中, 我们将对式 (2.5) 给出某种证明, 在那里对高分子–溶剂体系加以更详细的讨论. 特别是用最简单的模型, 由于 Flory 和 Huggins 的工作, 对所有 N [见第 3 章式 (3.16)] 发现有

$$2A_{2s} = \frac{1}{N} \tag{2.6}$$

于是, 对于大 N, 溶剂分子之间的直接排斥被非常有效地屏蔽掉了. 此刻我们接受式 (2.6) 的结果, 并用它来讨论链构象.

2.1.3 短链群中的一条长链

已经叙述了屏蔽定理, 我们现在可以回来更深入讨论熔体中一条特定链的构象. 稍微推广一下这个问题是有意义的, 指定这条特定链的聚合度为 N_1, 而其他所有链的聚合度都为 N. 这种推广是有意义的, 因为我们已经认识了两种极限行为:

(i) 假若 $N_1 = N$, 我们预期这条链是理想的 (在三维中).

(ii) 假若 N_1 是大的, 但 N 为 1, 我们又回到了良溶剂中的单链问题: 即这条链是溶胀的. 于是, 这里产生了一个问题: 我们何时由区域 (i) 过渡到区域 (ii)?

Flory 对此问题[1] 的处理方法是: 简单地考虑长链上所有单体彼此之间通过屏蔽的相互作用而相互影响; 我们必须用第 1 章的排除体积参数 v 来取代位力系数 A_{2s}. 更精确地, 我们有

$$v = 2A_{2s}a^d = a^d\frac{1}{N} \tag{2.7}$$

式中 a^d 是点格中元胞的体积 (d 总是维度).

我们现在能够写出无量纲参数 ζ[在式 (1.42) 中引入的], 它可以告诉我们 [60]
这条链 (N_1) 是否为理想链.

$$\zeta \cong \frac{v}{a^d}N_1^{2-d/2} = N_1^{2-d/2}/N \tag{2.8}$$

首先考虑通常的**三维**情况, 即 $d = 3$. 于是, 我们有

$$\zeta = N_1^{1/2}/N \tag{2.9}$$

我们可见下列极限:

(i) 假若 N_1 与 N 是可以相互比较的, ζ 的数量级为 $N^{-1/2}$ 而且比较小, 即这条链是理想的;

(ii) 假若 N 减小, 变成比 N_1 小一些, 直至 $N = N_1^{1/2}$ 这条链保持为理想的, 然后它开始溶胀①.

对于**二维**情况

$$\zeta = N_1/N \tag{2.10}$$

只要当 $N_1 > N$ 时, ζ 是大的; 当 $N_1 \sim N$, ζ 的数量级为 1. 我们断定, 对 d=2, 熔体中的链**不完全是理想的**. 关于这一点, 在文献中好像还没有被注意到.

最初, 对于更长链群中的一条短链 ($N_1 < N$), 同样也倾向于使用式 (2.10). 但是, 在这一极限中, 这个简单的法则 [式 (2.7)] 被打破了. 因为屏蔽半径 ($R_0 = N^{1/2}a$) 大于所感兴趣链的尺寸 ($\sim N_1^{1/2}a$), 故不能用带一个系数 A_{2s} 的点相互作用来替换式 (2.1) 中的 U_{ij}. (更详细的研究指出, 对于 $N_1 < N$ 的所有情况, ζ 的数量级均为 1).

2.1.4 混合链与分凝链

多年前, 对于高分子熔体, 在高分子科学家中存在着两种对立观点的争议, 如图 2.6(a) 和 (b) 所示. 在标准模型 (a) 中, 链非常强烈地相互贯穿, 在分
[61] 凝模型 (b) 中, 不同的链仅有轻微交叠, 什么是正确的图景? 答案依赖于维度.

对于三维的情况, 用中子实验探测 (氢化的) 相同链的熔体中少量 (氘化的) 标记链, 已经相当确切地表明, 正如 Flory 定理所预示, 链是理想的和高斯型的[3-5]. 半径为 $R_0 = N^{1/2}a$, 标记链的局部浓度数量级为 $N/R_0^3 \sim N^{-1/2}a^{-3}$. 此局部浓度值甚小, 这就意味着在熔体中许多链相互交叠, 以建立总浓度 (a^{-3}), 图 2.6(a) 适用.

目前, 对 "二维熔体" 或类似的计算机模拟体系, 几乎没有什么数据可用. 但是, 我们期望图中模型 (b) 更接近于真实情况. 因为微扰参数 ζ 的数量级为 1, 链的半径值仍可以与 R_0 比较. 于是, 一条链的二维浓度为 $c = N/R_0^2 \sim a^{-2}$. 一条单链足以建立可与总浓度相比较的 c 值, 而且这些链必然在某种程度上是分凝的. 我们期望, 将来对吸附层上的链 [陷入层状体系中 (如类脂 + 水) 的链] 所进行的实验, 可能探查这些问题.

① 中子实验定性地证明了这些特征: 见 R. Kirste, B. Lehnen, *Makromal. Chem.* 177, 1137(1976). 这里还存在一些定量上不能解释的矛盾.

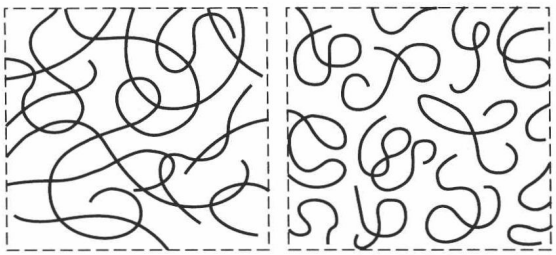


图 2.6 高分子熔体中链的聚集
(a) 相互贯穿模型; (b) 分凝模型

2.1.5 小结

在三维的高分子熔体中, 链基本上是理想的, 并可以自由运动. 在二维的情况下, 它们应该是轻微溶胀和强烈分凝的.

2.2 熔体中关联的微观研究 [62]

2.2.1 标记样品的必要性

假若我们对由相同单体组成的浓密链体系进行散射实验 (使用 X 射线或中子射线), 就能得到密度或浓度局部涨落的某些信息. 假若我们寻求普适的性能, 则必须探查远大于单体尺寸的波长上的涨落. (更精确地说, 假若 q 是散射波矢量①, 我们需要 $qa \ll 1$.) 但是, 在这个尺度上, 熔体中的密度基本上是固定的, 即这里没有散射强度.

于是, 为了得到小 q 值之下有意义的数据, 我们必须标记这些链. 当用 X 射线工作时, 在链中确定的位置 (例如在链的两端) 引入**重原子**是成功的. 但是, 因为这些原子也带来了强烈的化学干扰, 而且它们经常容易发生分凝, 产生胶束 (或更复杂的) 结构, 这样与原始的无扰熔体很少有共同之处, 于是这种引入重原子的方法不能很好工作.

在中子散射中采用**氘来标记**可得出更清楚的结果. 很幸运, 对于热中子, 氘和氢有非常不同的相干散射振幅. 因此, 有可能完成同位素标记, 它对中子

① 通过射线波长 λ 和散射角 θ, 使其有 $q = 4\pi\lambda^{-1}\sin\theta/2$.

是有效的, 但是保留体系接近于无扰①.

这种类型的实验已经由 J. P. Cotton 及其同事用部分氘化的聚苯乙烯完成 (使用由熔体得到的淬火相)[6]. 这些实验向我们提供在高分子熔体中链间局部关联的明确信息. 同样, 由于 Flory 定理引入的简单性, 这是散射图谱可以精确计算的为数不多的一个实例[7]. 在第 4 章中将叙述此方法, 这里我们仅以定性方式介绍其结果.

2.2.2　关联空位

考虑这种情况, 例如每条链都只标记**一端**: 即每条链的第一个单体被氘
[63] 化. 我们在熔体中取那样一条链, 将其标记单元置于原点. 现在我们欲求标记链端在距离原点为 $\boldsymbol{r}$ 处的分布 $S_{11}(\boldsymbol{r})$. 当然, 在原点上有一个 δ 函数 (自关联), 但是最有趣的是 $r \neq 0$ 的部分, 示于图 2.7.

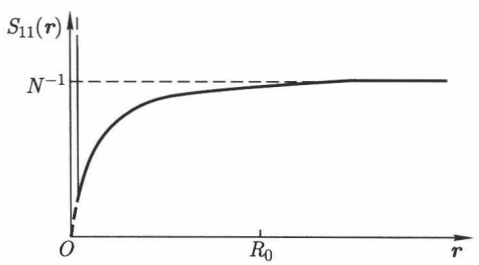


图 2.7　分布函数 $S_{11}(\boldsymbol{r})$ 随距离 $\boldsymbol{r}$ 的变化

(i) 在距离 $\boldsymbol{r}$ 较大处, $S_{11}(\boldsymbol{r})$ 等于熔体中标记单元的平均密度. 假若我们将密度定义为格点模型每个格座上标记单元的数目, 那么标记的密度正是 $1/N$ (因为一条链占据 N 个格座, 其中仅一个格座带有标记).

(ii) 在较小距离处 ($r < R_0$), $S_{11}(\boldsymbol{r})$ 也随之**减小**. 当我们已经把一个标记端固定在原点 O 时, 我们知道一条链就处于原点 O 附近半径为 $\sim R_0$ 的球体内部. 因此, 其他链产生的密度减小, 其他标记单元的密度同样也降低.

(iii) 在原点上, $S_{11}(\boldsymbol{r})$ 有一个 δ 函数的峰, 对应于固定的标记单元.

定性地讲, 我们可以说 $S_{11}(\boldsymbol{r})$ 表示**关联空位**, 其宽度为 R_0, 平均深度为 $\sim (1/N)(a/R_0) \sim N^{-3/2}$. 从实验的观点来看, 能够被直接测定的是 $S_{11}(\boldsymbol{r})$ 的傅里叶变换:

$$S_{11}(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{a^3}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r})S_{11}(\boldsymbol{r}) \tag{2.11}$$

① 但是, 最近 Buckingham 已经考虑到, 在正常和氘化单体之间的相互作用中存在着非常微弱的差异. 这可能导致在相对分子质量非常高的链中有某种分离效应. 在第 4 章中, 我们将回来讨论这一点.

(式中引入元胞体积 a^3 以使 $S_{11}(q)$ 为无量纲)

对于一端被标记的链, $S_{11}(q)$ 的结构示意于图 2.8 (摘自参考文献 [7]). 注意, 对于 $q \to 0$, 散射强度也变为 0. 对于长波长的涨落, 标记密度 ρ_1 简单为 ρ/N. 在我们的模型中, 总密度 ρ 不发生涨落; 也不散射.

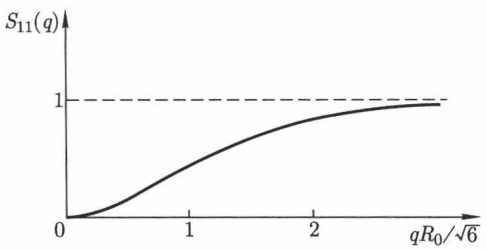


图 2.8 分布函数 $S_{11}(q)$ 随 $qR_0/\sqrt{6}$ 的变化

这对应于直接空间如下求和规则 [64]

$$\int S_{11}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = 0 \tag{2.12}$$

更概括地说, 这个求和规则告诉我们, 关联空位的耗尽精确地对应于一个单体单元.

$$\frac{1}{a^d}\int_{r>0}\left(-S_{11}(\boldsymbol{r}) + \frac{1}{N}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r} = 1 \tag{2.13}$$

在 q 大处, 不同标记单元之间所有的干扰效应都可忽略; 强度 $S_{11}(\boldsymbol{q})$ 降至一个单元的数值. 而且, 假若这个单元是点状的, 其强度就是常数, 即 $S_{11}(\boldsymbol{q}) \to 1$.

2.2.3 更普遍的推论

现在我们来考虑更普遍的情况, 即链标记不是一个点, 而是链长度有限的一部分, 典型的序列表示于图 2.9 (氘化部分用 D 表示). 为了便于理解, 首先设想 D 段较短 ($N_D \ll N$) 的情况. 然后对大多数 q 值, 将 D 段作为一个点来处理, 其散射强度 $I(q)$ 除归一化外与图 2.8 非常相似. 假若测定每个标记单体 [65]
的 $I(q)$, 在此区域内我们有

$$I(q) = N_D S_{11}(q) \quad (qR_D < 1) \tag{2.14}$$

但是, 当 qR_D 变为大于 1 时 (R_D 是被标记部分的自然尺寸: $R_D = N_D^{1/2}a$), 式 (2.14) 不再成立.

在 q 相对高的区域中, 不同 D 线团之间的干涉可以忽略, 而 $I(q)$ 的行为基本上像 N_D 个单元组成的单链线团的散射强度. 在第 1 章中已对此加以讨

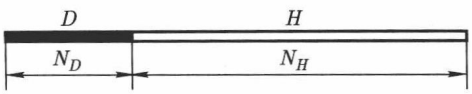


图 2.9　部分氘化高分子链示意图 (氘化部分为 D, 其长度为 N_D)

论 [式 (1.18)], 并且给出

$$I(q) = g_D(q) = \frac{12}{q^2a^2} \quad (qR_D \gg 1)$$

得到的结果示于图 2.10, 现在波矢量某一中间值 q_{m} 处有一平坦的极大值. 当这种类型的峰在部分标记链上首先被观察到时, 自然产生一种诱人的错觉, 总想把它们归结为氘化样品的某种局部分凝. 事实上, 如图 9.4 所示, 数据与对关联空位的准确计算之间非常一致 (见第 9 章的叙述). 无需涉及特别的分凝效应 (至少对实际使用的相对分子质量 $\sim 10^5$ 是如此).

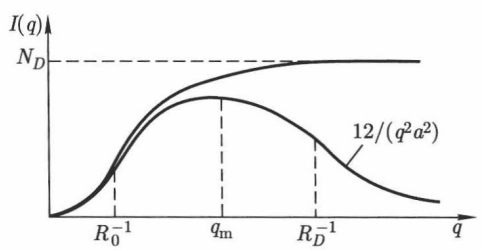


图 2.10　在高分子链熔体的中子实验中散射强度 $I(q)$ 与散射波矢量 q 的定性作图, 在每条链其长度上都有一部分氘化, 如图 2.9 所示

假若我们增加 D 部分的长度, $1/R_D$ 值则减少, 而且峰首先稍微向左移动. 总强度同样也有所降低, 而当 $N_D = N$ 时, 完全没有散射强度. 当 $N_H = N - N_D$ 变小时, 更方便的是将我们的观点颠倒一下, 把散射设想为氘化材料海相中的 H 部分引起的结果. 只要我们用 N_H (以及 $R_H = N_H^{1/2}a$) 来代换 N_D (以及 R_D), 图 2.10 仍然成立.

[66]

2.2.4　二维中的关联空位

让我们回到熔融体系中所有链 "头" 之间的关联函数 S_{11}. 在三维空间中, 它的一般表现形式如图 2.7. 假若我们可能在二维空间中 (例如, 使用吸附在平坦表面上的链) 测量它, 将会出现什么结果?

我们的预测是关联空位很深. 求和规则 [例如, 式 (2.13)] 仍然成立, 但是

现在积分区域是数量级为 $R_0^2 \sim Na^2$ 的面积. 于是, 我们应该有

$$\frac{1}{a^2}\left(\frac{1}{N} - S_{11}\right) Na^2 \sim 1$$

$$\frac{1}{N} - S_{11} \sim \frac{\text{constant}}{N}$$

因此, 耗尽的是极大浓度的有限分数, 这是 2.1.4 节讨论的另一种说法, 它表明对于二维体系, 分凝是重要的.

2.2.5 标记和非标记链的混合物

在上述讨论中, 我们假定**所有的**链均为部分标记, 而且每条链有相同的标记序列. 现在, 我们转到另一个不同的实验, 这里一部分链 f 被**完全**氘化, 而剩余的一部分 $1-f$ 为完全氢化 (我们总是假定氘化的和正常的样品其相互作用是完全相同的).

当 f 小时, 我们测定单个链的散射, 不同的研究者都使用这一极限, 以证明熔体中的是高斯链[3−5]. (在格点模型中) 每个格座的散射强度是

$$I(q) = f g_{\mathrm{D}}(q) \quad (f \to 0) \tag{2.15}$$

式中 $g_{\mathrm{D}}(q)$ 是在第 1 章中被定义的 Debye 函数.

当 f 较大时, 我们通过一种简单的讨论可以得到 $I(q)$. 因为强度只涉及对关联, 它必定是 f 二次方的多项式

$$I(q) = f g_{\mathrm{D}}(q) + f^2 h(q) \tag{2.16}$$ [67]

式中 $h(q)$ 还是未知的. 但是, 我们必须附加条件: 对于 $f = 1$, 我们没有散射 (没有浓度涨落), 这意味着 $h(q) = -g_{\mathrm{D}}(q)$, 于是有

$$I(q) = f(1-f) g_{\mathrm{D}}(q) \tag{2.17}$$

式 (2.17) 对实验家是有用的, 因为该式允许通过使用 f 数量级为 1/2 的值来研究单链的性能, 因为此时的信号比 $f \to 0$ 的极限高得多.

式 (2.17) 还有另一个有趣的特征, 我们知道, 在 $q = 0$ 处的强度与标记链的气体的渗透压缩系数 $(\mathrm{d}f/\mathrm{d}\Pi_{\mathrm{L}})$ 简单相关

$$I(q=0) = Tf\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\Pi_{\mathrm{L}}} \tag{2.18}$$

在 $q = 0$ 处, Debye 函数 $g_{\mathrm{D}}(0)$ 等于 N, 将此值代入式 (2.17), 并求积分, 我们就得出小 f 的表达式

$$\frac{\Pi_{\mathrm{L}}}{T} = \frac{f}{N} + \frac{f^2}{2N} + \cdots \tag{2.19}$$

这正是我们从式 (2.6) 的单体–单体第二位力系数 A_{2s} 中所期望得出的. 在两条链之间对相互作用总计为 N^2A_{2s}. 我们可以通过链密度 (f/N) 写出

$$\frac{\Pi_L}{T} = \frac{f}{N} + \left(\frac{f}{N}\right)^2 A_{2s}N^2 + \cdots \tag{2.20}$$

由于 $2A_{2s} = N^{-1}$, 所以式 (2.19) 和 (2.20) 相同.

2.2.6 小结

在熔体中, 每个单体附近都有一个关联空位, 在空位内部其他链的单体浓度稍有降低. 关联空位的尺寸可与一条链的总尺寸相比较. 通过部分氘化链的中子散射, 可以给出更显著清晰的图谱 (详细的散射定律将在第 10 章中给出). 对部分标记链的实验使我们对整个图景可作精确的验证, 并且证明在熔体中三维链是强烈互相贯穿的. 二维的情况则相当不同, 将来必须对此进行研究.

[68]

参考文献

[1] P. Flory, *J. Chem. Phys.* **17**, 303(1949). 对此论题的近期讨论, 参见 "非晶态讨论会论文集", *J. Macromol. Sci.* **B12**(1,2)(1976).

[2] S. F. Edwards, *Proc. Phys. Soc.* (*London*) **88**, 265(1966).

[3] D. Ballard, *et al.*, *Eur. Polymer J.* **9**, 965(1973).

[4] J. P. Cotton *et al.*, *Macromolecules* **7**, 863(1974).

[5] R. Kirste *et al.*, *Polymer* **16**, 120(1975).

[6] F. Boue *et al.*, *Neutron Inelastic Scattering 1977*, Vol.1, p.563, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1978.

[7] P. G. de Gennes, *J. Phys.* (*Paris*) **31**, 235(1970).

第 3 章

高分子良溶液

从第 1 章我们得知在良溶剂中稀释非交叠线团的性质: 它们是溶胀的, 其尺寸为 $R_F = N^{3/5}a$. 另一方面, 从第 2 章我们了解到极浓溶液或熔体的极限: 链基本上是理想的, 其尺寸为 $R_D = N^{1/2}a$, 链彼此之间非常强烈地相互贯穿. [69]

介于二者之间的情况是怎样呢? 长时间以来, 唯一可行的内插方法是 Flory[1] 和 Huggins[2] 的平均场理论. 但是, 正如这些作者早已认识, 平均场概念在低浓度和中等浓度并不恰当. 长久以来, 这一问题都不甚清晰, 现在已经用实验方法 (主要通过中子散射实验, 见图 3.1) 和理论方法 (在第 10 章叙述的一定的处理方法) 弄清楚了. 幸运的是, 其最终图景是简单的, 而且无需借助抽象理论就能得到解释.

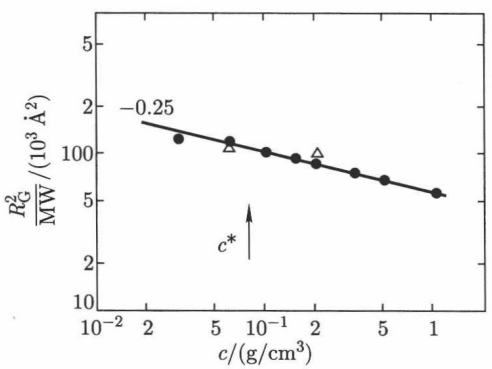


图 3.1 在浓度为 c 的聚苯乙烯溶液中, 一条标记的聚苯乙烯链的回转半径 R_G 的平方在浓度 $c = c^*$ 以上, $R_G^2(c)$ 以很确定的指数减少. 在高浓度 c, R_G 回到理想链的值 [参见 Daoud *et al.*, *Macromolecules.* **8**, 804(1975)]

3.1 Flory-Huggins 平均场图景

3.1.1 点格模型中的熵和能量

将高分子链表示为在一个点格上的无规行走, 每一格座被一个 (而且仅被一个) 链单体, 或一个 "溶剂分子" 所占据, 如图 3.2 所示, 这种表述再次显示出方便性. 我们将单体占据的座位分数表示为 Φ, 它与浓度 c (每 cm^3 中的单
[70] 体数) 的关系为 $\Phi = ca^3$, 式中 a^3 是立方点格单位元胞的体积. 很明显, 此点格模型是有些虚构的, 但是它并不有损于问题的任何基本特点, 而且它还为**所有**浓度下溶液的描述提供了一个便利的框架.

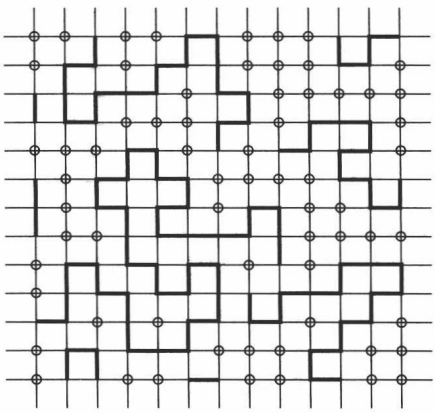


图 3.2 高分子溶液的点格模型 (折线为高分子, 圆点为溶剂)

此模型的自由能 F 有两个分量: 一个是熵项, 描述给定 Φ 的点格中链可以存在多少排列数; 另一个是能量项, 描述相邻分子间的相互作用.

在平均场的近似中, **熵**S 有一种简单的结构:

[71]
$$-S|_{\text{site}} = \frac{\Phi}{N}\ln\frac{\Phi}{N} + (1-\Phi)\ln(1-\Phi) \tag{3.1}$$

第一项与链的平动熵有关 (Φ/N 是无量纲单位的链浓度). 第二项可以类似地被设想为溶剂分子的平动熵 (体积分数为 $1-\Phi$). 用 $N=1$ 可对式 (3.1) 作有意义的检验. 这样一来, 式 (3.1) 变成独立体系集合的标准熵, 每一体系具有两种状态: "满座" (概率 Φ) 或 "空座" (概率 $1-\Phi$).

注意, 式 (3.1) 是一种近似. 在真实问题中, 邻近格座并**不是**独立的. (后面我们再回来讨论这一点.)

一点技术上的改进: 将我们的注意力集中于一个稍微不同的目标, 即**混合熵**S_{mix}, 以代替考虑总熵 $S(\Phi)$, 通常也是方便的. 通过 $S(\Phi)$ 与纯高分子熵

$[S(1)]$ 和纯溶剂熵 $[S(0)]$ 的加权平均值之间的差值, 可定义出混合熵

$$S_{\text{mix}}(\Phi) = S(\Phi) - \Phi S(1) - (1-\Phi)S(0)$$

上述减法是有意义的, 因为它消去了一定的平凡项. 所有那些与 Φ 无关的, 或者与 Φ 呈线性的对 $S(\Phi)$ 的贡献, 均从 S_{mix} 中消去了. 以下我们将对混合体系的所有热力学函数进行类似的变换.

对于式 (3.1) 的特殊形式, 从 S 到 S_{mix} 变换得到的唯一变化是消去了 $\Phi/N\ln(1/N)$ 这一项, 它与 Φ 呈线性, 得出

$$-S_{\text{mix|site}} = \frac{\Phi}{N}\ln\Phi + (1-\Phi)\ln(1-\Phi) \tag{3.1a}$$

能量项 E 通常包括三项

单体–单体相互作用: $\dfrac{T}{2}\chi_{\text{MM}}\Phi^2$

单体–溶剂相互作用: $T\chi_{\text{MS}}\Phi(1-\Phi)$

溶剂–溶剂相互作用: $\dfrac{T}{2}\chi_{\text{SS}}(1-\Phi)^2$ (3.2)

但是, 我们**不**需要三个常数, 因为当我们讨论 E_{mix} 时, 每一座位的自由能中所有项或者与 Φ 无关, 或者对 Φ 线性, 均被略去.

真正有意义的特性是 $E(\Phi)$ 所作曲线的**曲率**——这是相关的唯一参数. 事实上, 我们可以写为 [72]

$$\frac{1}{T}E_{\text{max|site}} = \chi\Phi(1-\Phi) + \text{ 常数 } + \Phi \text{ 的线性项} \tag{3.3}$$

且有

$$\chi = \chi_{\text{MS}} - \frac{1}{2}(\chi_{\text{MM}} + \chi_{\text{SS}}) \tag{3.4}$$

我们称 χ 为 Flory 相互作用参数. 它是无量纲的, 依赖于温度、压力等. 良溶剂有低的 χ, 而不良溶剂有高的 χ (后面我们会了解二者的分界线对应于 $\chi = 1/2$). $\chi = 0$ 对应于溶剂与单体很相似的情况. 在我们的点格模型中, 自由能完全来自涉及点格上各种链构象的熵值, 就是这种情况. 在此种情况中, 温度对结构无影响, 我们称此溶剂为 "无热的". 无热溶剂是良溶剂的一个特别简单的例子. 本章中大多数标度律都仅针对无热溶剂.

在多数情况下, 参数 χ 都是**正值**. 这是因为相互作用 (MM, MS, SS) 主要是范德瓦尔斯引力, 它基本上正比于两个电子极化度 (α) 的**乘积**[3]. 因此, 我

们有

$$\begin{aligned}\chi_{\mathrm{MM}} &= -k\alpha_{\mathrm{M}}^2 \\ \chi_{\mathrm{SS}} &= -k\alpha_{\mathrm{S}}^2 \\ \chi_{\mathrm{MS}} &= -k\alpha_{\mathrm{S}}\alpha_{\mathrm{M}}\end{aligned} \tag{3.5}$$

式中 k 是正值 (范德瓦尔斯相互作用是引力). 其净值是

$$\chi = +\frac{k}{2}(\alpha_{\mathrm{S}} - \alpha_{\mathrm{M}})^2 > 0 \tag{3.6}$$

当然, 式 (3.5) 的简单估算可以用特殊键合效应、空间校正等加以修正, 但 χ 趋向于正值是相当普遍的. χ 的温度依赖性是微妙的. 假若单体–单体的局部关联与温度 T 无关, 我们应期望相互作用与 T 无关, 而且 χ 如 $1/T$ 那样变化. 但是, 实际情况要复杂得多: 在许多情况下, χ 是 T 的一个递增函数.

[73]

引入了相互作用参数 χ, 现在我们可以讨论总自由能. 将式 (3.1) 和式 (3.3) 相加, 得到

$$\left.\frac{1}{T}F_{\mathrm{mix}}\right|_{\mathrm{site}} = \frac{\Phi}{N}\ln\Phi + (1-\Phi)\ln(1-\Phi) + \chi\Phi(1-\Phi) \quad \text{(平均场)} \tag{3.7}$$

在以下各节中我们讨论这一基本公式的主要意义. 在本章中, 我们把注意力限定于良溶剂 (小 χ). 对于不良溶剂的情况将在第 4 章中研究.

3.1.2 低浓度溶液

在小 Φ 的情况, 将式 (3.7) 自由能中的正则项展开, 我们发现

$$\left.\frac{F_{\mathrm{mix}}}{T}\right|_{\mathrm{site}} = \frac{\Phi}{N}\ln\Phi + \frac{1}{2}\Phi^2(1-2\chi) + \frac{1}{6}\Phi^3 + \cdots \tag{3.8}$$

注意略去了 Φ 的线性项, 因为我们在此只考虑混合的自由能 (正如在上节解释的一样), 我们不妨将 $\Phi^2/2$ 项解释为在稀释单体之间的有效对相互作用. 注意系数 $1-2\chi$ 包含两种贡献: (-2χ) 的这一部分与相邻两格座之间的相互作用有关; 另一部分 (1) 表示单体之间短距离上存在空间排斥 (在点格模型中, 两个单体**不允许**处于同一格座).

式 (3.8) 是低浓度溶液表达式的一个例子, 它可用于混合自由能. 更一般的, 同样有用的一种形式, 可以写成与任何点格模型无关的公式.

$$\left.\frac{F}{T}\right|_{\mathrm{cm}^3} = \frac{c}{N}\ln c + \frac{1}{2}vc^2 + \frac{1}{6}w^2c^3 + \cdots \tag{3.9}$$

式中 c 是每 cm^3 体积中的单体数, v 是排除体积参数 (源于 Edwards[4]). 采用 $\Phi = ca^3$, 我们发现下列对应关系

[74]

$$v = a^3(1-2\chi) \tag{3.10}$$

对良溶剂 v 为正值, 不良溶剂 v 为负值, 无热溶剂 $v = a^3$.

注意, 在 Flory-Huggins 的处理方法 [式 (3.8)] 中, 系数 w 是固定值 ($w = a^3$); 而在式 (3.9) 中, 它仍然是一个自由参数. 第二个方程式是稍一般化的, 但它限于小 Φ 值. 而点格模型具有的优点是对所有的 Φ 值提供了表达式.

3.1.3 渗透压

让我们首先考虑溶液中大分子的渗透压 Π. 通过一种操作去改变溶液的体积 (增加更多的溶剂: $V_{\text{tot}} \to V_{\text{tot}} + \Delta V$), 同时保持单体数 ($\nu_{\text{m}}$) 固定, 可以定义出

$$-\Pi = \frac{\Delta F_{\text{tot}}}{\Delta V}|_{\nu_{\text{m}}} \tag{3.11}$$

通过 $\nu_{\text{m}} = \Phi V_{\text{tot}}/a^3$ 将 ν_{m} 项与 V_{tot} 相关, 总自由能是 $F_{\text{tot}} = F_{\text{site}} V_{\text{tot}}/a^3$. 将此代入式 (3.9), 得到

$$a^3\Pi = -\frac{\partial(F_{\text{site}}/\Phi)}{\partial(1/\Phi)} = \Phi^2 \frac{\partial}{\partial\Phi}(F_{\text{site}}/\Phi) \tag{3.12}$$

应用 Flory-Huggins 形式 [式 (3.7)], 得到

$$a^3\frac{\Pi}{T} = \frac{\Phi}{N} + \ln\left(\frac{1}{1-\Phi}\right) - \Phi - \chi\Phi^2 \tag{3.13}$$

式 (3.11) 的讨论分成三个部分:

(i) 对 $\Phi \to 0$, 我们有一理想气体定律 $\Pi/T = c/N$, 其中 c/N 是每 cm^3 中的**链**的数目.

(ii) 对于 $1/N \ll \Phi \ll 1$, 我们仍然可以把 Π 展开成 Φ 的幂级数, 主项是二次项部分

$$\frac{a^3\Pi}{T} = \frac{\Phi}{N} + \frac{1}{2}(1-2\chi)\Phi^2 \cong \frac{1}{2}(1-2\chi)\Phi^2 \tag{3.14}$$

(iii) 对于浓密体系 ($\Phi \to 1$), 其渗透压趋向于对数性发散.

因此, 假定是良溶剂 ($1 - 2\chi > 0$), 平均场理论预示, 在 $\Phi \sim 1/N$ 处, 从理想气体行为跨越到强相互作用行为. 超过此点之后, 渗透压将与 Φ^2 成正比. 事实上, 我们将会看到, 所有这些预示定性上是错误的. [75]

现在让我们讨论**浓密极限**. 联系到我们对熔体高分子屏蔽的讨论, 这有一定的意义. 在此, 我们考虑**溶剂**分子的渗透压 Π_{S}. 要想直接测定 Π_{S}, 我们就需要一种对链是可透过的, 而对溶剂却是不可透过的渗透计. 初看时, 这是一个荒谬的概念, 但是, Π_{S} 对于研究溶剂–溶剂相互作用是一个有用的理论媒介.

推导 Π_{S} 的初始公式相当类似于式 (3.12). 引入溶剂分数 $\Phi_{\text{S}} = 1 - \Phi$, 有

$$a^3\Pi_{\text{S}} = \Phi_{\text{S}}^2 \frac{\partial}{\partial\Phi_{\text{S}}}(F_{\text{site}}/\Phi_{\text{S}})$$

给出

$$\frac{a^3\Pi_S}{T} = \Phi_S - \frac{1}{N}[\Phi_S + \ln(1-\Phi_S)] - \chi\Phi_S^2 \tag{3.15}$$

在低 Φ_S 时, 我们可以展开上式, 得到

$$\frac{a^3\Pi_S}{T} = \Phi_S + \Phi_S^2\left(\frac{1}{2N} - \chi\right) + \cdots \tag{3.16}$$

特别有意义的是在 2.1.2 节有关屏蔽讨论中选择的无热情况①. 设定 $\chi = 0$, 我们得到在溶剂与单体之间的第二位力系数 A_{2S}, 它非常小: $A_{2S} = 1/2N$.

对浓密体系的式 (3.16) 比稀释体系的式 (3.14) 的基础要更坚实些. 其理由是, 对于浓密体系, 链是近乎理想的, 因此平均场的描述也近乎是精确的.

我们可以把以上讨论扩展到许多其他的热力学性质, 如混合热等. 但是就概念来说, 渗透压 Π 和 Π_S 是基本的工具.

另一个热力学定律也值得提及: 溶剂的化学势 μ_S 与溶质的渗透压 Π 成
[76] 正比[1]. 式 (3.11) 表明, 包含于 Π 定义中的体积变化 ΔV 单纯地是溶剂分子数的变化 $\Delta\nu_S = \Delta V/a^3$. 因此

$$\mu_S = \frac{\Delta(F_{tot})}{\Delta\nu_S} = -\Pi a^3 \tag{3.17}$$

3.1.4 平均场理论的判据

正如已经提到, 平均场计算忽略了相邻 (甚至更远距离) 的单体之间的一定的关联. 例如, 当我们讨论单体–单体相互作用的 Φ^2 项时, 我们实际上指的是一定的平均 $\langle\Phi^2\rangle$, 它与 $\langle\Phi\rangle^2$ 可能有相当的差别. 在良溶剂中, 单体倾向于彼此回避.

平均场计算用一种确定的在空间上均匀的自洽势②代替单体–单体相互作用, 那样一种势不会致使链有任何溶胀 (正如 2.1 节中所解释). 因此, 高分子溶液的平均场本质上与理想链相联系, 明显地不适合低浓度溶液.

这些陈述是经典的, 对如何改进具体情况不会给出实际线索. 然而, 最后的结果是标度讨论起作用.

3.2 无热溶剂的标度律

本章中从现在起, 我们假定溶剂是非常好的 (无热的) 良溶剂: 在数值上, Flory 参数 χ 远小于 0.5. 这就从讨论中去除了一个参数, 简化了所有标度律.

① 2.1.2 节的讨论直接针对充满点格的链体系, 它本质上是无热的.

② 这与 Flory 对单链的计算极为不同, 在他的计算中自洽势定域于空间的一个小区域, 在链上产生有限的力.

3.2.1 交叠浓度阈值 c^*

在高分子稀溶液中线团是分离的 (图 3.3(a)), 而在较浓溶液中线团是交叠的 (图 3.3(c)). 在这两者之间存在着基本区别. 在交叠阈值 ($c = c^*$) 线团开始密集堆积. 明显地, 这个阈值并不尖锐, 将它定义为区域 (a) 和 (c) 之间的跨越区域更为恰当, 但是 c^* 的标度性质是最重要的. 我们预计 c^* 与单个线团内部的局部浓度相当, 在一个非常好的 (无热) 良溶剂中, 这就意味着

$$c^* \cong N/R_{\mathrm{F}}^3 = a^{-3}N^{1-3\nu} = a^{-3}N^{-4/5} \tag{3.18}$$ [77]

从高分子分数 Φ 的角度, 我们可定义对应的阈值 $\Phi^* \sim N^{-4/5}$. 注意对于大的 N 值, Φ^* 非常小. 例如 $N = 10^4$ (对应于通用高分子的相对分子质量数量级 10^6), 我们预计 $\Phi^* \sim 10^{-3}$.



图 3.3 在稀溶液和亚浓溶液之间的跨越
(a) 稀溶液; (b) 开始交叠; (c) 亚浓溶液

3.2.2 稀溶液区域

当 $c < c^*$ 时, 我们有线团的稀释体系. 采用零阶近似, 我们可以将之处理为理想气体, 每 cm^3 中线团数等于 c/N, 渗透压为

$$\Pi = \frac{c}{N}T \quad (c \to 0) \tag{3.19}$$

在一种改进的近似方法中, 我们必须考虑线团之间的相互作用; 在良溶剂中两个线团倾向于相互推拒. Flory 已经证明, 在此区域中线团行为本质上就如同半径 $\sim R_{\mathrm{F}}$ 的**硬球**[1]. 这意味着状态方程的形式为

$$\frac{\Pi}{T} = \frac{c}{N} + \text{ constant } \left(\frac{c}{N}\right)^2 R_{\mathrm{F}}^3 + O\left(\frac{c}{N}\right)^3 \tag{3.20}$$

在此 R_{F}^3 作为线团之间的第二位力系数出现.

为什么线团行为像硬球呢? 假若我们迫使两个线团强烈交叠, 在它们之间会产生许多接触. 每一接触会带来数量级为 T 的能量, 总的交叠能是 T 的
[78] 许多倍; 对应的玻尔兹曼指数非常之小, 于是线团拒绝相互贯穿①.

借助于 Π 的直接测定和光散射研究 (测定渗透可压缩性 $\mathrm{d}c/\mathrm{d}\Pi$), 已经用大量广泛实验证实了式 (3.20). 一般表记为

$$\frac{\Pi}{T} = \frac{c}{N} + A_2 c^2 + \cdots \tag{3.21}$$

A_2 对 N 依赖性形式为

$$A_2 \cong R_{\mathrm{F}}^3 N^{-2} \sim N^{-1/5} \tag{3.22}$$

现在针对三维体系就式 (3.22) 中的系数我们已经有一些复杂的场论计算[5].

3.2.3 亚浓溶液

现在我们考虑这类溶液, 其中线团交叠但高分子分数 Φ 仍然较低

$$\Phi^* \ll \Phi \ll 1 \tag{3.23}$$

这两个不等式在高 N 下是相容的, 因为 Φ^* 非常小. 此亚浓区域的意义重大, 有两个原因

(i) 它对应于高分子溶液中 Φ 的很大一部分区间.

(ii) 既然 Φ 小, 就可以非常简单地描述单体–单体相互作用 (很像在稀薄的非理想气体中的相互作用); 我们只需要**一个相互作用常量**, 如式 (3.9) 和 (3.10) 中的排除体积参数 v. 这与 $\Phi \sim 1$ 的情况形成对比, 在那种情况中原则上我们需要液体的所有理论, 使用实际的相互作用势和高度复杂的数值计算来得到 "精确的" 结果. 按流行术语来说, 亚浓溶液具有高度的普适性.

我们如何预测亚浓溶液的热力学性质呢? 对于渗透压, 其基本观点是标度律, 这已被 des Cloizeaux 作一特定例子而证明[6]. 这个标度律是式 (3.20) 的一个自然推广, 写作

[79]
$$\frac{\Pi}{T} = \frac{c}{N} f_\Pi\left(\frac{cR_{\mathrm{F}}^3}{N}\right) = \frac{c}{N} f_\Pi\left(\frac{c}{c^*}\right) \tag{3.24}$$

式中函数 $f_\Pi(x)$ 是无量纲的, 且具有下列极限性质

(i) 在小 x (稀溶液), f_Π 的表达式为: $f_\Pi = 1 + \text{ constant } x + \cdots$.

(ii) 在大 x (亚浓溶液), 所有的热力学性质必定达到一个极限值, 此值取决于 c 但与聚合度 N 无关. 在物理上, 这意味着局域的能、熵等完全由浓度

① 注意此论述在一维、二维和三维的情况下成立, 但在 $d = 4, 5$ 等情况下不成立. 在 d 维中, 两个交叠的理想链具有接触数 $\sim N^2(a/R_0)^d \cong N^{2-d/2}$, 对 $d > 4$, 其值很小.

c 控制; 对于链的溶液, 无论每条链有 N 个单体, 还是一条单链充满整个容器 ($N \to \infty$), 其局域性质并无差别.

这个要求是很苛刻的, 因为式 (3.24) 有前因子 c/N, 为了消除对 N 的所有依赖性, 函数 $F_\Pi(x)$**必须**具有 x 的简单幂函数形式

$$\lim_{x\to\infty} f_\Pi(x) = \text{constant} x^m = \text{constant}\left(\frac{\Phi}{\Phi^\star}\right)^m = \text{constant}\,\Phi^m N^{4m/5} \tag{3.25}$$

式中我们采用式 (3.18) 求 $\Phi^\star$. 根据 Φ 和 N, 给出

$$\frac{a^3\Pi}{T} = \text{constant}\,\Phi^{m+1}N^{(4m/5)-1} \quad (\Phi \gg \Phi^\star) \tag{3.26}$$

既然我们想要 Π 与 N 无关, 必须有 $m = 5/4$.

因此, 渗透压遵循我们称为 des Cloizeaux 定律的形式

$$\frac{\Pi a^3}{T} = \text{constant}\,\Phi^{9/4} \quad \text{(亚浓溶液)} \tag{3.27}$$

式 (3.27) 在一定程度上已被渗透压和光散射数据证实[7]. 重要的是, 注意它与平均场预测 [式 (3.14)] 的 $\Pi \sim \Phi^2$ 是不同的. 这个差别表示有**关联效应**. 在亚浓区域中, Π 度量单体之间的接触数. 假若我们忽略关联性, 每个座位的此数目是 $\sim \Phi^2$, 但是关联性将此降低了一个额外因子, 即 $\Phi^{1/4}$. 既然 Φ 可以低至 10^{-3} (此时仍属于亚浓区域), 此关联因子数量级就可能是 1/10, 因此是很重要的.

在良溶剂的亚浓溶液中度量局部关联的所有性质, 如混合热、可见光谱 [80]
中的减色性①等都会产生相似的因子. 期望沿此思路有进一步的实验验证②.

3.2.4 关联长度

以上对热力学性质的标度陈述是直接的, 而不是形象解释性的. 假若我们研究空间性质, 可以得到在亚浓溶液中发生的更好的图景. 考虑如图 3.4 所示的溶液, 当在某一确定时刻拍照, 这个图景看起来非常像一个有**确定平均网目尺寸** ξ 的网络.

我们可以使用中子散射[7] 测量 ξ, 但也可以使用首先由 Benoit③提出的一个简单思想. 这就是在网络中加入少量直径 $D \sim 5 \sim 10$ nm 的惰性小球. 当 $D < \xi$ 时, 预计这些球体容易移动, 其摩擦系数基本上与纯溶剂的黏度相关.

① 参见 C. Destor, D. Langevin, F. Rondelez, *J. Polym. Sci.* (*Polym. Lett.*) **16**, 229(1978).

② 用带有荧光基团的链和其他组分带有猝灭剂的链做了有趣的实验. 见 Y. Kirsh *et al.*, *Europ. Polymer J.* **11**, 495(1975).

③ 私人通信, 1975.

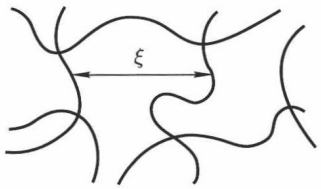


图 3.4 高分子亚浓溶液的网络模型 (平均网目尺寸为 ξ)

当 $D > \xi$ 时, 这些球体被捕获——控制球体摩擦的有效黏度接近于缠结溶液的黏度[8].

现在让我们建立良溶剂 (无热) 的亚浓区域中的 ξ 的标度形式, 这基于两个要求.

(i) 对 $\Phi > \Phi^\star$, 尺寸 ξ 的网络结构将只取决于浓度而与聚合度 N 无关 (链尺寸比网目尺寸大得多).

(ii) 对 $\Phi \sim \Phi^\star$, 这里线团彼此接触 (但还未相互贯穿), 网目尺寸与一个线团的尺寸 R_{F} 必定是相当的.

这两个要求导出以下形式

$$\xi(\Phi) = R_{\mathrm{F}} \left(\frac{\Phi^\star}{\Phi} \right)^{m_\xi} \quad (\Phi > \Phi^\star) \tag{3.28}$$

式中幂指数 m_ξ 必须使 $R_{\mathrm{F}}(\sim N^{3/5})$ 和 $\Phi^\star(\sim N^{-4/5})$ 中出现的 N 的幂次为零. 这就意味着 $m_\xi = 3/4$, 即

$$\xi(\Phi) \cong a\Phi^{-3/4} \quad (\Phi^\star \ll \Phi \ll 1) \tag{3.29}$$

[81] 因此, 随浓度增加, 网目尺寸快速减小. 注意在渗透压 (式 3.27) 和关联长度 (式 3.29) 之间有意义的标度关系

$$\Pi \cong T/\xi^3 \quad (\Phi^\star \ll \Phi \ll 1) \tag{3.30}$$

3.2.5 链滴概念

现在我们将焦点集中于亚浓溶液中一条特定的链. 例如, 一条链由氘化标记, 而其他均为正常链. 我们可以模拟想象, 这条链是相继串联的一些单元或一些尺寸为 ξ 的 "链滴" (图 3.5). 由网目尺寸的定义可知, 在一个链滴内部, 此链不会与其他链相互作用. 因此, 在一个链滴内, 我们仍然必须有排除体积类型的关联. 这就意味着每个链滴的单体数 g 通过溶胀线团定律与 ξ 相联系

[82]

$$\begin{aligned} \xi &\cong a g^{3/5} \\ g &= \left(\frac{\xi}{a} \right)^{3/5} = \Phi^{-5/4} \end{aligned} \tag{3.31}$$



图 3.5 高分子亚浓溶液的链滴模型 (每个链滴含 g 个单体)

此式也可以从式 (3.29) 立即得出, 只须注意到

$$g = c\xi^3 \tag{3.32}$$

式 (3.32) 表明, 这种溶液本质上是**链滴的紧密堆砌体系**. 假若我们取链滴作为基本单元, 就回到了第 2 章中熔融链的问题. 我们知道, Flory 定理认为, 在大尺度上链是理想的. 它们的方均末端距可以从理想链公式来估算, 该链有尺寸为 ξ 的 N/g 个链滴

$$\begin{aligned} R^2(\Phi) &= \frac{N}{g}\xi^2 \\ &\cong Na^2\Phi^{-1/4} \quad (\Phi^\star \ll \Phi \ll 1) \end{aligned} \tag{3.33}$$

这个公式首先由 Daoud[7,9] 导出, 继而得到聚苯乙烯溶液中子实验非常精确地证实 (见图 3.1). 写出 $R = R_{\mathrm{F}}(\Phi^\star/\Phi)^{m_R}$ 并附加条件 $R \sim N^{1/2}$, 就可以由标度讨论直接得到式 (3.33), 但是基于链滴的推导更加明了.

3.2.6 关联函数

依据关联函数, 我们对链滴的阐述可以作得更精确. 首先考虑在**一条标记链内部**的关联函数 $g_{\mathrm{self}}(r)$, Farnoux[10] 已经很详细地研究了聚苯乙烯溶液的有关情况 (图 3.6). 在短距离中 ($r < \xi$), $g_{\mathrm{self}}(r)$ 与单个溶胀链的关联函数相同, 并服从 Edwards 定律 (式 1.31). 但是当 $g(r)$ 小于其环绕浓度 c 时, 开始察觉出周围链的影响, 同时此链也成为理想链. 因此, 在 $r > \xi$ 处 $g_{\mathrm{self}}(r)$ 以 $1/r$ 形式减小. 更准确为 [83]

$$g_{\mathrm{self}}(r) = \frac{c\xi}{r} = \frac{g}{\xi^2 r} \tag{3.34}$$

读者可以检验, 在 $r = \xi$ 处这两个定律平滑渡越. 最终当 r 大于总尺寸 R 时, 关联 $g_{\mathrm{self}}(r)$ 急速降为零.

想象一条链在其一端用一个荧光分子标记, 而在另一端有一光阱, 只有当荧光分子和光阱紧密接触时, 光阱才是荧光的有效猝灭剂. 将那样的一条链放

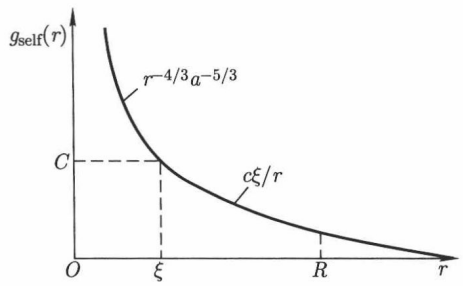


图 3.6　一条标记链内部的关联函数 $g_{\text{self}}(r)$

入溶液中, 所有的其他链都是正常链, 这种情况允许我们测量两端接触的概率 E, 它是 Φ 的函数. 最近已提出这类实验[11]. E 的标度律必定具有以下形式

$$E = p_N(a)\left(\frac{\Phi}{\Phi^\star}\right)^{m_p} \tag{3.35}$$

式中 $p_N(a) \sim N^{1-\gamma-3\nu}$, 表示单链的端基之间接触的概率 (式 1.29, 1.30). 在三维中很好近似, 有 $p_N(a) \sim N^{-2}$. 取指数 m_p 须满足 $E \sim N^{-3/2}$ (对在大尺寸上是理想的链, 它应该如此). 取 $\Phi^\star = N^{-4/5}$, 给出

$$m_p = \frac{5}{8} \tag{3.36}$$

更广泛地说, 在溶液中一条链的末端距 r 具有概率分布 $p_N(r)$, 如图 3.7 所示.

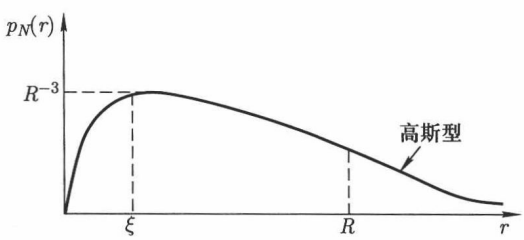


图 3.7　在亚浓溶液中一条链的末端距的分布注意在小距离区域 ($r < \xi$) 其值降低

在距离小处 ($r < \xi$), 基于与一条单链 (式 1.27) 中出现的相同指数 g, 有一幂律的增加

$$p_N(r) = \left(\frac{r}{\xi}\right)^g p_N(\xi) \quad (r < \xi) \tag{3.37}$$

在距离大处, 有高斯行为

[84]

$$p_N(r) \cong p_N(\xi)\exp(-3r^2/2R^2) \quad (r > \xi) \tag{3.38}$$

此时加以归一化条件 $\left(\int p_N \mathrm{d}r = 1\right)$ 限定, 有

$$p_N(\xi) \cong \frac{1}{R^3} \tag{3.39}$$

容易检验, 当我们设定式 (3.37) 中 $r = a$ 时, 接触的概率回到了式 (3.35) 和 (3.36).

至此为止, 我们已经讨论了一条标记链内部的关联. 对无任何标记的链进行 X 射线 (或中子) 散射测量, 分析**所有单体对**之间的关联也是有意义的. 通过其 Fourier 变换 $g(\boldsymbol{q})$, 给出对关联

$$g(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{c}[\langle c(0)c(\boldsymbol{r})\rangle - c^2] \tag{3.40}$$

在短距离 $r < \xi$ 处, $g(r)$ 仍然受同一链内部关联的支配.

$$g(\boldsymbol{r}) = g_{\text{self}}(\boldsymbol{r}) \quad (r < \xi) \tag{3.41}$$

但是, 在距离较大处, $g(\boldsymbol{r})$ 将比 g_{self} 小得多. 其原因是, 在大距离处, 我们可将体系描述成链滴的熔融体系, 其密度涨落非常小, 因而散射也非常小. 尽管未见到完全的证据, 也有理由相信, 在此区域内 $g(\boldsymbol{r})$ 服从简单的 Ornstein-Zernike 形式 [85]

$$g(\boldsymbol{r}) \cong c\frac{\xi}{r}\exp(-r/\xi) \tag{3.42}$$

借助 Fourier 变换, 给出

$$g(q) \cong \frac{c\xi}{q^2 + \xi^{-2}} \tag{3.43}$$

Farnoux 的数据非常好地符合此定律[7,10]. 注意对于 $q = 0, g(q) \to c\xi^3 = g$, 即一个链滴中的单体数目.

式 (3.43) 满足可压缩系数的加和法则

$$g(q = 0) = T\frac{\partial c}{\partial \Pi} \tag{3.44}$$

对于渗透压 Π 可以由式 (3.27) 检验.

3.2.7 亚浓溶液中的屏蔽

关联的式 (3.42) 与 Debye-Hückel 定律 (在电解质中屏蔽的库仑相互作用) 之间存在一种类比. 屏蔽的观点首先由 Edwards 引入高分子溶液[12]. 他的讨论可以陈述如下: 假定一个单体固定在溶液中的 O 点, 试求由此条件导致的在距 O 点一定距离 r 处的剩余浓度 $g(\boldsymbol{r})$.

(i) 假若链是理想的独立链, 对 $g(\boldsymbol{r})$ 的唯一贡献应来自属于同一链的单体. 于是, 它们将由第 1 章中引入的 Debye 函数 $g_{\mathrm{D}}(\boldsymbol{r})$ 给定. 在距离大于 a 但小于链尺寸 R_0 处, $g_{\mathrm{D}}(\boldsymbol{r})$ 以 $1/r$ 减小

$$g_{\mathrm{D}}(r) = \frac{3}{\pi a^2 r}$$

注意 g_{D} 满足与 Laplace 方程式类似的形式

$$\nabla^2 g_{\mathrm{D}} = -\frac{12}{a^2}\delta(\boldsymbol{r})$$

[86] (ii) 但事实上我们讨论的链是相互排斥的, $g(\boldsymbol{r})$ 将与 $g_{\mathrm{D}}(\boldsymbol{r})$ 不同. 在此, 这个差别将依据作用在所有单体上的势函数 $U(\boldsymbol{r})$ 来描述. 因为单体密度在原点附近是增加的, $U(\boldsymbol{r})$ 在此区域内会较高. 在较长的距离处, 它将衰减到表征本体溶液的常数值 U_∞ (在下面的讨论中, 我们将省略 U_∞, 因为它是一个常量势, 无任何有意义的空间效应).

假若已知 $U(\boldsymbol{r})$, 我们如何计算最终浓度的剖面分布 $g(\boldsymbol{r})$ 呢? 一个近似的答案可写为如下

$$g(\boldsymbol{r}) - g_{\mathrm{D}}(\boldsymbol{r}) = -\int g_{\mathrm{D}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\frac{cU(\boldsymbol{r}')}{T}\mathrm{d}\boldsymbol{r}'$$

可以这样来解释: 定域在点 $\boldsymbol{r}'$ 的势 $U(\boldsymbol{r}')$ 将单体浓度从 c 变化为

$$c\exp(-U/T) \cong c - cU(\boldsymbol{r}')/T$$

因此, 这个局部的浓度变化暗示附近区域的浓度变化, 因为单体并不是独立的, 而是以链的形式连接起来的. 在此阶段 Edwards 假定链是理想的, 所以在点 $\boldsymbol{r}'$ 附近的浓度变化仍然由 Debye 函数 $g_{\mathrm{D}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$ 给出. 总函数 $g(\boldsymbol{r})$ 是来自所有 $\boldsymbol{r}'$ 点贡献的总和.

假若我们对公式两边都应用 Laplace 算符, g 的公式实际上可以写得更紧凑些, 其结果是

$$\frac{a^2}{12}\nabla^2 g(\boldsymbol{r}) = \frac{cU(\boldsymbol{r})}{T} \quad (\boldsymbol{r} \neq 0)$$

(iii) 对我们来说, 依然存在写出排斥势 U 自洽性条件的问题. 可以自然假定, $U(\boldsymbol{r})$ 与链局部浓度 $g(\boldsymbol{r})$ 成正比

$$U(\boldsymbol{r}) = Tvg(\boldsymbol{r})$$

式中 v 是一个系数, 具有体积的量纲, 我们称之为排除体积参数 (更充分的讨论将在第 4 章进行). 对于这里感兴趣的无热溶剂, 指出 $v \sim a^3$ 就足够了.

将此条件代入 $g(\boldsymbol{r})$ 的上一公式, 我们得到 Debye-Hückel 形式的公式 [87]

$$\nabla^2 g = \xi_{\mathrm{E}}^{-2} g \quad (\boldsymbol{r} \neq 0)$$

式中 ξ_{E} 定义为

$$\xi_{\mathrm{E}}^{-2} = \frac{12cv}{a^2}$$

我们称 ξ_{E} 为 Edwards 关联长度.

求解 g 的方程必须作如此选择, 使在距离小处, g 回复到其无扰值 g_{D}. (在小 $\boldsymbol{r}$ 处, 包含单链的效应总在支配关联, 而在 Edwards 近似中每一条链都处于理想状态). 因此, 其解的形式示于图 3.8, 即

$$g(\boldsymbol{r}) = \frac{3}{\pi a^2 r} \exp(-r/\xi_{\mathrm{E}})$$

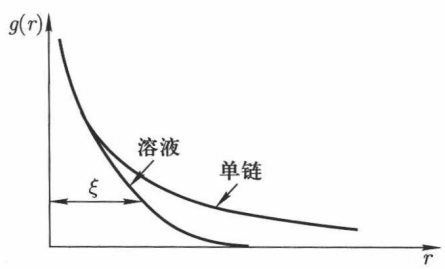


图 3.8 亚浓溶液中高分子与单链关联函数的比较

这样, 对 $v \cong a^3$, 我们可写成与式 (3.42) 完全一致的形式

$$g(\boldsymbol{r}) \cong c\frac{\xi_{\mathrm{E}}}{r} \exp(-r/\xi_{\mathrm{E}})$$

我们注意到, 在长度 ξ_{E} 处关联消失. 势函数 $U(\boldsymbol{r})$ 也保持相同的性质: 我们说 [88]
$U(\boldsymbol{r})$**被屏蔽**了——溶液中两个物体之间的相互作用由于其他链的存在而降低了 (见图 3.9). 这个屏蔽的概念已在第 2 章中关于熔体的讨论中出现过了, 它是一个基本概念.

在技术上, 原始的 Edwards 计算相当不完善. 它以理想链为基础, 而且忽略了关联——它没有给出正确的 ξ 幂指数. 但是假若对此计算用**链滴**作为基本单元来改写, 那么链就可以作为几乎理想的链来处理, 从而幂指数有正确结果. 这个改进的计算表明, 屏蔽长度的标度与网目尺寸 ξ 相似. 更一般地, 在亚浓溶液中与 N 无关的所有特征长度必定具有相同的标度性质, 因此特征长度与网目尺寸只相差一个数值因子.

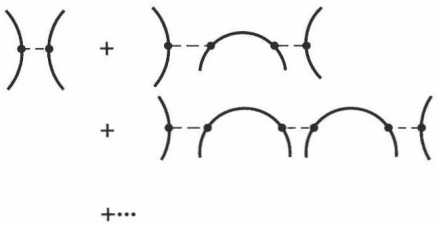


图 3.9　遵循 Edwards 近似的亚浓溶液中两个单体之间有效相互作用的计算. 实线代表链, 虚线表示其相互作用. 虚线长度较短, 但其有效相互作用可由其间的链中介. 在这种近似中, 只保留了相互作用的线性序列

3.3 受限高分子溶液

3.3.1 与排斥壁接触的亚浓溶液

这种物理情况用图 3.10(a) 和图 3.10(b) 代表. 我们假定此壁是排斥的. 与此条件对应的最简单 (无热) 模型是占据半空间 $z \geqslant 0$ 的立方格子 (图 3.10(c)),
[89] 它有 $z = 0, z = a$ 等各层, 但负的 z 值为禁阻的.

在小于屏蔽长度 ξ 的有限距离 z 之内, 此壁将使浓度 $\Phi(z)$ 下降. 在距离 $z > \xi$ 处, 所有微扰均被屏蔽, $\Phi(z)$ 则恢复至本体浓度 Φ, 如图 3.10(b) 所示.

(i) **壁 – 溶液体系的界面能**　本体中的渗透压是 $\Pi \cong T\xi^{-3}$[式 (3.30)], 其浓度随厚度ξ减小. 这样的话, 对界面自由能贡献的形式为

$$A - A_0 \cong T\xi^{-3}\xi \cong T\xi^{-2} \tag{3.45}$$

[90] 式中 A_0 是壁与纯溶剂之间的界面自由能. 式 (3.45) 源于 Joanny 和 Leibler[13]. 将 ξ 代入式 (3.29), 我们看到 $A - A_0$ 标度为 $\Phi^{3/2}$.

(ii) **第一层的浓度 Φ_1**　很清楚, 从图 3.10(b) 中可见, Φ_1 比本体浓度 Φ 小得多. 尽管在文献 [13] 中已讨论了磁学理论的某些相关问题, 我们对 Φ_1 和 Φ 之间的关系还没有一个完整的理论. 在此, 我们对 Φ_1 提出一个简单的推测. 我们假定, 溶液的渗透压 Π 与单体和表面之间的直接接触数 (即 Φ_1) 成正比

$$\Pi \cong Ta^{-3}\Phi_1$$

使它与本体形式 (式 3.30) 相等, 我们得到 $\Phi_1 \cong \Phi^{9/4}$. 可将此讨论推广至任意维度 d. 对 $d = 4$, 得到 $\Phi_1 \cong \Phi^2$. 在第 9 章中我们将看到, 它与平均场类型的计算相符, 平均场计算在 d=4 的确是正确的.

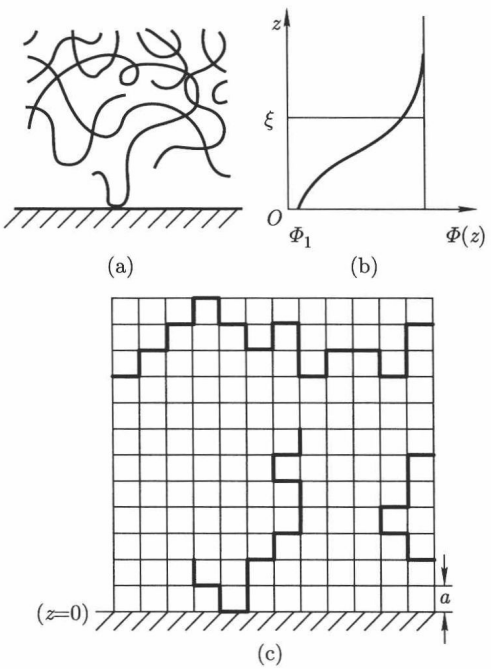


图 3.10 与排斥壁接触的亚浓溶液
(a) 链分布示意图; (b) 链与壁正交距离 z 上的浓度分布 $\Phi(z)$; (c) 半空间的无规行走链模型

(iii) **浓度分布** 在距壁 z 处, 我们期望求出具有标度形式的浓度 $\Phi(z)$.

$$\Phi(z) = \Phi f_\Phi(z/\xi)$$

$$f_\Phi(x) \cong \begin{cases} 1 & (x \gg 1) \\ x^m & (x \ll 1) \end{cases}$$

对于第一层 $(z = a)$ 写出 $\Phi(z) \approx \Phi_1$, 然后, 对于指数 m 导出以下值

$$m = \nu^{-1} = 5/3 \tag{3.46}$$

我们的主要结论是, 实验测定链与排斥壁之间直接接触数是最有意义的: 例如, 假若壁表面含有荧光基团, 链的作用就会像光阱一样.

远程范德瓦尔斯力的存在可能会联系到一个实际的困难. 当浸于溶剂中的一个单体处于离壁距离 z 的位置时, 它经受到吸引势的作用[3], 并按 z^{-3} 减小. 因此, 即使单体在**第一层**中受到排斥, 在壁附近厚度为ξ的区域也许会使其浓度增加而不是减小, 这种情况的变化将是很严重的. 为了避免这种情况, 最好是使用与单体的极化率尽可能相同的溶剂, 在许多情况下, 溶剂可以是单体本身. [91]

3.3.2　圆柱孔中的亚浓溶液[14]

图 3.11 表示这种情况. 孔直径 D 小于链的自然尺寸 R_{F}. [对于我们的标度讨论, 孔截面的精确形状 (圆形、正方形等) 并不重要.] 在物理上, 这可以从三元溶液中得到: 类脂物＋水＋高分子, 其中类脂趋于形成长平行管状的六方相.

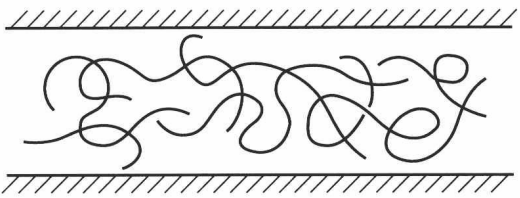


图 3.11　受陷于具有排斥壁 (无吸附) 圆柱孔中的亚浓溶液. 注意在壁附近有耗尽层

与上节讨论一样, 我们取壁为排斥的. 从第 1 章我们知道了此情况中一个单链的行为: 它占据长度为 $R_{/\!/} \sim aN(a/D)^{2/3}$ (式 1.53) 的区域. 假若我们增加链的浓度, 将会发生什么情况呢?

我们期望发现一个稀溶液区域, 其线团行为很像硬棒一维气体, 每一硬棒长度为 $R_{/\!/}$. 假若其平均浓度为 c, 则每单位长度链的数目是 $(\pi/4)(c/N)D^2$. 管道中有一条链的分数是

$$\Psi = \frac{\pi}{4}\frac{c}{N}D^2 R_{/\!/} \cong \frac{c}{c_1^\star} \tag{3.47}$$

[92]　式中交叠阈值定义为

$$c_1^\star \cong \frac{N}{D^2 R_{/\!/}} \cong \frac{1}{a^3}\left(\frac{a}{D}\right)^{4/3} \quad (R_{\mathrm{F}} \gg D \gg a) \tag{3.48}$$

在此稀溶液区域中渗透压将是

$$\Pi = \frac{cT}{N}\frac{1}{1-\Psi} \quad \Psi < 1 \tag{3.49}$$

式中因子 $(1-\Psi)^{-1}$ 代表在不同 "棒" 之间的空间位阻. 但是, 当 $\Psi \to 1$ 时, 这些棒将开始相互贯穿, 因为它们并非完全 "僵硬", 需要一个不同的观点.

从 $c < c_1^\star$ 到 $c > c_1^\star$ 的转变与在自由三维空间发生的情况极不相同, 基本点在于 $c_1^\star$ 对 N 无依赖性. 于是假若我们试图用与式 (3.29) 相似的公式来定义关联长度 ξ_1, 写作

$$\xi_1 = R_{/\!/}\left(\frac{c^\star}{c}\right)^{m_\xi}$$

式中有一个未知的指数 m_ξ, 我们会发现找不到一个 m_ξ 值可使 ξ_1 与 N 无关.

物理答案是不同的. 只要 $c > c_1^\star$, 三维关联长度 ξ 就会小于管直径. 为理解这一点, 从式 (3.28) 开始:

$$\xi = a(\Phi)^{-3/4} = a\left(\frac{\Phi_1^\star}{\Phi}\right)^{3/4}(\Phi_1^\star)^{-3/4}$$

将式 (3.48) 中的 $\Phi_1^\star = c_1^\star a^3$ 代入上式, 结果为

$$\xi = D\left(\frac{\Phi_1^\star}{\Phi}\right)^{3/4} \tag{3.50}$$

因此, 对于 $\Phi > \Phi^\star$, 我们有小于 D 的链滴, 所有的局部关联性质都回到了其三维值. 渗透压仍然由式 (3.27) 给出

$$\Pi = Ta^{-3}\Phi^{2.25} \quad (1 \gg \Phi \gg \Phi_1^\star) \tag{3.51}$$

[93]

在式 (3.49) 和式 (3.51) 之间不存在简单的交叉. 渗透压可定性表示于图 3.12.

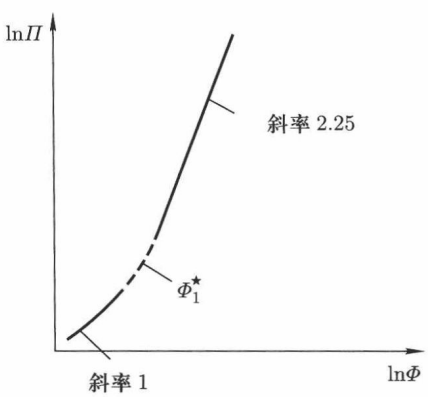


图 3.12 渗透压 Π 与浓度 Φ 关系的示意图

现在我们简要地讨论一条链**在交叠区域 ($\Phi > \Phi_1$) 中的构象**. 为简化讨论, 事实上我们将注意力集中于高浓度 $\Phi = 1$, 对应于 $\xi = a$. 这样选择的理由是, 在尺度 $\geqslant D$ 且在交叠区域中 $\xi < D$, 将发生更有趣的效应. 即使采用这种简化, 讨论应也相当谨慎, 作者在参考文献 [14] 中得出的结论是不正确的. 最近已发展出对此的改进[15], 概述如下:

我们从链的熔体开始, 将其限制在一个直径 D 的管道内. 当 D 大时, 属于三维体系, 从第 2 章得知, 这些链是理想的, 尺寸为 $R_0 = N^{1/2}a$. 现在让我们在固定 N 值下减小 D, 直至达到 $D < R_0$ 的情况. 于是每一条链在与管轴

正交方向上受限于线形尺度 D 之内. 此链沿管轴占有定长 $R_{//}$. 现在我们来定义控制链构象的两个基本参数.

(i) N 个单体散布在一体积 $\sim D^2R_{//}$ 内, 与此对应的**内部填充分数**为

$$\Phi_{\text{int}} \cong Na^3/(D^2R_{//}) \tag{3.52}$$

特别地, 当链在管轴方向上仍相当于理想无规行走时, 其填充分数为

[94]
$$\Phi_{\text{int}} \to \Phi_{\text{int}}^0 = Na^3/(D^2R_0) = N^{1/2}(a/D)^2 \tag{3.53}$$

(ii) 在式 (1.42) 中引入的**微扰参数**ζ 告诉我们, 什么时候链内的相互作用会变得重要 ($\zeta > 1$). 但是, ζ 必定参与第 1 章还未出现的两个效应. 第一, 我们必须回忆在熔体中相互作用被屏蔽 [式 (2.7)]

$$v \to \tilde{v} = vN^{-1} \tag{3.54}$$

第二, 现在我们有一个内部填充分数 Φ_{int}, 它是因限制而增加的, 由式 (3.52) 给出. 在微扰计算中, 一个单体的排斥势与 $T\tilde{v}\Phi_{\text{int}}a^{-3}$ 成正比, 此链的排斥能是 $T\zeta \cong NT\tilde{v}\Phi_{\text{int}}a^{-3}$. 这样一来, 我们可以看出

$$\zeta \cong \Phi_{\text{int}} \tag{3.55}$$

定义了以上基本参数后, 现在我们回到式 (3.52) 和 (3.53), 而且可得下列结论:

(i) 当 $D > N^{1/4}a$ 时, 始终假定链尺寸 $R_{//}$ 等于 R_0 的理想值. 这样处理后, 我们发现 Φ_{int} 和 ζ 都小, 与要求相符.

(ii) 当 $D < N^{1/4}a$ 时, 链不能保持在理想状态, 因为这会导致 $\Phi_{\text{int}} > 1$, 这是不能接受的. 我们期望, 当减小 D (且 N 为常数) 时, Φ_{int} 单调增大. 于是在区域 (ii) Φ_{int} 必须达到其允许的极大值, 即 $\Phi_{\text{int}} \to 1$. 使用式 (3.52), 导出

$$R_{//} \cong Na^3D^{-2} \tag{3.56}$$

在区域 (ii) 中, 相继的链之间没有更多的交叠: 它们排列成一串, 很像在单行隧道中塞车时的汽车一样 (两个相邻链只是在线性尺度 $\lesssim D$ 的小的 "端部区域" 交叠). 最终当 D 减小至 a 时, 该链完全伸直 ($R_{//} \to Na$).

在此, 我们发现式 (1.51)—(1.56) 描述的受限单链 (在良溶剂中) 与受限
[95] 熔体之间有非常显著的区别. 对单链, 只要 $D < R_{\text{F}}$, 其纵向尺寸 $R_{//}$ 因限制而增加; 而对熔体, 当 D 变到小于 R_0 后, 长度 $R_{//}$ 并不变化, 只有当 D 达到更小得多的值 $(R_0a)^{1/2}$ 后, $R_{//}$ 才会改变.

现在我们回到**亚浓情况**, 简要讨论下列问题: 有一个直径为 D 的孔, 其中的溶液与本体溶液成平衡. 本体中的平均浓度固定于一确定值 Φ_{B}. 试问在孔中的平均浓度 Φ 是多少? 十分清楚, 当 Φ_{B} 很小时, Φ 严格地由孔直径决定.

$$\Phi \cong \Phi_{\mathrm{B}} \exp(-F_{\mathrm{conf}}/T) \tag{3.57}$$

式中 F_{conf} 是单个线团的受限能, 对 $D < R_{\mathrm{F}}$ 其值由式 (1.56) 给出.

另一方面, 当 $\Phi_{\mathrm{B}} = 1$ 时, 我们也希望 $\Phi = 1$, 即熔体渗入到尺寸 $D \geqslant a$ 的所有孔内. 这两个极限之间的匹配曲线定性地示于图 3.13.

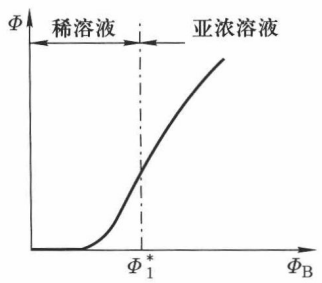


图 3.13 受限于圆柱孔中高分子浓度 Φ 与溶液本体浓度 Φ_{B} 的关系

对于浓密体系, 什么时候从式 (3.57) 的弱渗透区域跨入强渗透区域呢? 这一问题的详解可以从链化学势的研究得到. 但其基本特征可以更简便地得到. 让我们从一个管道着手, 其直径为 D, 稍大于本体中的关联长度 ξ_{B}. 然后, 我们希望在管壁附近有厚度为 ξ_{B} 的耗尽层, 如 3.3.1 节所述. 壁的微扰效应不会超出 ξ_{B} 太远.

因为我们假定 $D \gtrsim 2\xi_{\mathrm{B}}$, 这表明管道的中心部位是不受影响的, 其浓度 Φ 与本体值相同. 另一方面, 假若 $D \lesssim 2\xi_{\mathrm{B}}$, 耗尽层将占据管道所有的体积, 且 $\Phi \ll \Phi_{\mathrm{B}}$. 由此导出下列法则: 一旦增加本体浓度 Φ_{B}, 当本体关联长度 $\xi_{\mathrm{B}} = a\Phi_{\mathrm{B}}^{-3/4}$ 与孔直径相当时, 在孔中随即发生互相贯穿. 假若称 Φ_{p} 为互穿阈值, 我们预示 $\Phi_{\mathrm{p}}^{-3/4} \cong D/a$, 或

$$\Phi_{\mathrm{p}} \cong (a/D)^{4/3} \cong \Phi_1^{\star} \tag{3.58}$$

使用很好校正的管道来证实 (或否定) 此定律 [式 (3.58)] 的实验现在正在进行.①

3.3.3 小结 [96]

在排斥壁附近的高分子溶液显示出一厚度为 ξ 的耗尽层. 在一直径 D 的细管中, 溶液可以存在于两种差别极大的区域: 稀溶液和亚浓溶液. 在后一种

① D. Cannell, 私人通信, 1979.

情况下, 所有局部性质与本体溶液的局部性质相似, 但是此链仍然可能沿管轴拉伸.

附记 受限于狭缝 (二维限制) 中的链的问题同样也很有意义, 它可以在高分子+类脂+水 (层状相) 的溶液中达到. 对这些链所预示的行为与我们在管道中发现的区别很大.

参考文献

[1] P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Chap. XII, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.

[2] M. Huggins, *J. Phys. Chem.* **46**, 151(1942). M. Huggins, *Ann. N .Y. Acad. Sci.* **41**, 1(1942). M. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1712(1942).

[3] *Molecular Forces*, Pontifical Academy of Science, Ed., North-Holland, Amsterdam, 1967.

[4] S. F. Edwards, *Fluides Moléculaires*, R. Balian and G. Weill, Eds., Gordon & Breach, New York, 1976.

[5] D. J. Burch, M. Moore, *J. Phys.* **A9**, 435(1976). L. Schafer, T. Witten, *J. Chem. Phys.* **66**, 2121(1977). L. Schafer, T. Witten, *Proc. STATPHYS*, *Annals Israel Phys. Soc.* **13**, (2), 974(1978).

[6] J. des Cloizeaux, *J. Phys.* (*Paris*) **36**, 281(1975).

[7] M. Daoud, *et al.*, *Macromolecules* **8**, 804(1975). 同样参见 K. Okano, E. Wada, Y. Taru, H. Hiramatsu, *Rep. Prog. Polym. Sci. Japan* **17**, 141(1974).

[97] [8] D. Langevin, F. Rondelez, *Polymer* **19**, 875(1978).

[9] M. Daoud, 博士论文, Paris, 1976. 索取地址: Laboratoire Léon Brillouin, CEN Saclay, 91 Gif s/ Yvette, France.

[10] B. Farnoux, *Annales de Phys.* **I**, 73(1976).

[11] I. Ohmine, R. Silbey, J. Deutch, *Macromolecules* **10**, 862(1977).

[12] S. F. Edwards, *Proc. Phys. Soc.* **88**, 265(1966).

[13] J. F. Joanny, L. Leibler, P. G. de Gennes, *J. Polym. Sci.* (*Phys.*) **17**, 1073 (1979).

[14] M. Daoud, P. G. de Gennes, *J. Phys.* (*Paris*) **38**, 85(1977). F. Brochard, S. Daoudi, *Macromolecules* **11**, 751(1978).

[15] F. Brochard, P. G. de Gennes, *J. Phys.* (*Paris*) *Lett.* **45**, 597 (1984).

第 4 章

不相容性与分凝

4.1 一般原理及问题

4.1.1 分凝趋向

[98]

在 3.1 节讨论高分子与溶剂之间的相互作用中, 我们以 Flory 参数 χ 来定义相互作用, 每个格座的相互作用能的形式为:

$$F_{\text{int}} = T\chi\Phi_{\text{A}}\Phi_{\text{B}}$$

式中 Φ_{A} 和 Φ_{B} 为两个组分的体积分数 ($\Phi_{\text{A}} + \Phi_{\text{B}} = 1$). χ 为正值暗示, 当它们分离为两相时, 组分 A 和 B 倾向于**降低能量**, 其中的一相 (富集 A) 有较小的 Φ_{B}, 而另一相 (富集 B) 有较小的 Φ_{A}. 于是, 对于两相而言, 乘积 $\Phi_{\text{A}}\Phi_{\text{B}}$ 较小, 能量降低.

正如在 3.1 节中所指出, 正的 χ 值是最频繁出现的情况, 至少当范德瓦尔斯相互作用为主时是如此. 当 A 和 B 是小分子时, 而不是当 A(或 B, 或二者) 是高分子时, 更经常发生这种情况. 然而, 在后一种场合其后果更加强烈: 大分子具有极强的分凝效应.

考虑两种不混溶的溶剂 (1) 和 (2), 使它们接触并加入一条有 N 个单元的高分子长链. 假若我们将链由溶剂 1 转移到溶剂 2, 每个单体经历的自由能变化为 ΔF_{12} (包括能量和熵两者的贡献). 正 ΔF_{12} 值表明链亲和溶剂 1, 反之 [99]
亲和于溶剂 2. 对于稀释链, 两种溶剂中的链浓度的比值为

$$\rho \equiv \frac{c_2}{c_1 + c_2} = \frac{\exp(-N\Delta F_{12}/T)}{1 + \exp(-N\Delta F_{12}/T)} \tag{4.1}$$

重要特征是指数中出现因子 N; 假若我们将 ρ 作为 $\Delta F_{12}/T$ 的函数作图 (图 4.1), 我们有一极其尖锐的台阶.

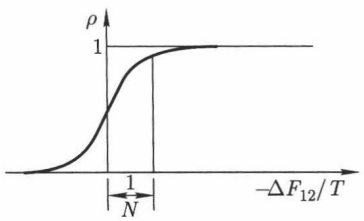


图 4.1 高分子键在两种相中的浓度比 ρ 与自由能变化 $\Delta F_{12}/T$ 的关系

甚至当两种溶剂非常相似时 (ΔF_{12} 与 T 相比较小), 链通常显示**对溶剂之一有强烈的亲合性**. 在液–液萃取中这些是经典的考虑. 有兴趣的最新例子是这样的情况, **一种**溶剂能够存在于两种不同的液态: 各向同性态和向列态. 在向列态中, 溶剂分子趋向于平行[1]. 在向列态中溶解大分子链是有某种意义的. 然而, 对于为数不多的研究实例[2,3], 存在对各向同性态溶液有利的较小的 ΔF_{12}. 典型的 $\Delta F_{12}/T \sim 1/40$, 这暗示链单元数大于 ~ 40 就不能在向列相中溶解.

回到我们的相分离问题来, 假如我们的体系分成两相, 可将它们考虑为式 (4.1) 的溶剂, 我们可见, 一种给定类型的链将趋向于完全进入两相中的一相去. 分凝效应将非常强烈——太强烈了. 首先我们必须列举出可保持若干相容性的情况以及可观察到分层转变的情况.

4.1.2 部分相容性的实例

(a) 假若我们试图混合**两类高分子** A+B, 其链长为 N_A 和 N_B, 可得到最
[100] 简单的实例. 在大多数实例中, 假若 χ 为正, 且每条链的相互作用非常大, 在任何合理的温度下 A 和 B 之间无溶混性.

然而, 有少数可明显观察到相容性的实例. Krause[4] 进行了详细列举和讨论, 这里我们摘引可发生溶混性的四种体系.

(i) 聚苯乙烯 (PS) 和聚乙烯基甲基醚 (PVME) 的混合物具有一个 Flory 相互作用参数 χ, 其值已经单独测定 (通过含苯三元混合物的蒸汽压测定)[5]. 所得的 χ 强烈依赖于浓度——这是一种反常的特点. 但对于 PS 含量低于 70%的所有混合物, 在 30°C 下, χ 呈现负值.

(ii) 假若高分子样品 A "掺杂" 一小部分带正电荷的侧基, 而 B 掺杂有负电荷基团, 可发生相容性①.

① S. Djadour, R. N. Goldberg, H. Morawetz, *Macromolecules* **10**, 1015(1977).

(iii) 将一种纯 U 的高分子样品

$$(\mathrm{A}) = \mathrm{UUUU}$$

与一种 UV 的统计共聚物

$$(\mathrm{B}) = (\mathrm{U}_{1-x}\mathrm{V}_x) = \mathrm{UUVUUVUUUUUV}\cdots$$

混合起来, 可以得到一种有趣的实例.

我们的主要兴趣是减小 (A) 和 (B) 之间的差异——即**较小的 x 值**. 于是, 就可能保持某种相容性. 重要的是, B 的化学序列是统计学的, 尤其是 V 的单元数目 ($x\mathrm{V_B}$) 须远大于 1 (虽然 x 很小). 于是有可能证明 (以第 10 章的方法), V 单元没有通过形成胶束或其他组织结构而局部分凝的倾向. 胶束似乎仅与 (B) 链化学序列中明确的周期性相一致.

(iv) 另一有趣的实例可发生于氢化和氘化样品混合物. 前述各章中我们将那样的各向同性混合物考虑为理想的, 对于 N 不是太大, 这的确是一个极好的近似. 但是, (H) 和 (D) 单体之间有一小的相互作用参数 χ, 最近 Buckingham 对此已作了估算[6]. 已经得出, χ 可能为正值, 数量级为 $10^{-4} \sim 10^{-3}$, 它取决于所研究的化学样品种类. 于是, 这意味着, 假若相对分子质量非常高 ($N \sim 10^4$) 就产生分层. 如这点被证实, 可产生一组有意义的中子实验.

(b) 另一种重要实例是采用**不良溶剂**中的简单高分子溶液所得到的, 此 [101]
时对应的 Flory 参数 χ 大于 0.5, 或排除体积 $v(T) = a^3(1-2\chi)$ 为负值. 在过去的 30 年中, 这种实例已经被广泛研究, 它发生在许多简单体系之中, 一个经典的例子是溶解于环己烷中的聚苯乙烯. 对于该体系, $v(T)$ 变为零的 Θ 温度为 $\sim 37°\mathrm{C}$, 因此 Θ 温度处于一个适宜的范围内.

(c) 第三类有趣的分凝效应由三元混合物得到: 高分子 A+ 高分子 B+ 溶剂 S. 尤其方便的是, 采用的 S 是 A 和 B 二者的良溶剂, 但在 A 与 B 之间有极强的排斥. 按照 Flory-Huggins 的语言, 有三个体积分数 Φ_A, Φ_B 和 Φ_S, 相互作用能是这些体积分数的二次函数.

$$\frac{1}{T}F_{\mathrm{int/site}} = \frac{1}{2}\sum_{ij}\chi_{ij}^{\mathrm{dir}}\Phi_i\Phi_j \tag{4.2}$$

式中符号 χ^{dir} 代表直接相互作用, $\sum_{ij}$ 是对这三个组分求和. 但是各项 Φ 有下列条件相关

$$\sum_i \Phi_i = 1 \tag{4.3}$$

这允许我们将 F_{int} 简化为两个变量的二次函数 (外加的线性项和常数项已为我们舍去, 正如我们在 3.1 节中所解释). 两个变量的二次函数具有三个独立

的系数——即我们需要表征相互作用的三个参数. 实际上, 我们宁愿以对称方式来表达. 我们将式 (4.2) 中的对角项按下式变换

$$\frac{1}{2}\chi_{\mathrm{AA}}^{\mathrm{dir}}\Phi_{\mathrm{A}}^2 = \frac{1}{2}\chi_{\mathrm{AA}}^{\mathrm{dir}}\Phi_{\mathrm{A}}(1-\Phi_{\mathrm{B}}-\Phi_{\mathrm{S}}) \text{ 等}$$

然后, 我们舍去线性项, 并得到相互作用

$$\frac{1}{T}F_{\mathrm{int/site}} = \chi_{\mathrm{AB}}\Phi_{\mathrm{A}}\Phi_{\mathrm{B}} + \chi_{\mathrm{AS}}\Phi_{\mathrm{A}}\Phi_{\mathrm{S}} + \chi_{\mathrm{BS}}\Phi_{\mathrm{B}}\Phi_{\mathrm{S}} \tag{4.4}$$

式中三个 χ 参数根据直接系数 χ^{dir} 由与式 (3.4) 相似的公式来定义.

[102]

$$\chi_{\mathrm{AB}} = \chi_{\mathrm{AB}}^{\mathrm{dir}} - \frac{1}{2}(\chi_{\mathrm{AA}}^{\mathrm{dir}} + \chi_{\mathrm{BB}}^{\mathrm{dir}}) \text{ 等} \tag{4.5}$$

假若直接相互作用占优势的为范德瓦尔斯力, 并如第 3 章中那样作因子分解 ($\chi_{ij}^{\mathrm{d}} = -\text{ constant }\alpha_i\alpha_j$), 于是 χ_{AB}, χ_{AS}, χ_{BS} 为正值.

我们主要是对下述一种实例感兴趣, 即 $\chi_{\mathrm{AS}} < 1/2, \chi_{\mathrm{BS}} < 1/2$ (良溶剂) 以及 $\chi_{\mathrm{AB}} > 0$ (趋向分凝). 对那样一种实例似乎还没有许多数据, 但对三元混合物有一绝妙的研究, 其溶剂并不甚好——即 χ_{AS} 和 χ_{BS} 接近 0.5. 该体系[7] 如下

A = 聚苯乙烯　　B = 聚异丁烯　　S = 甲苯

其中在室温 $\chi_{\mathrm{AS}} = 0.45, \chi_{\mathrm{BS}} = 0.48$.

4.1.3 高分子分凝的特点

高分子从品质不良的溶剂中沉淀是一经典方法[8]. 两种高分子混合物的分凝效应有时是很受欢迎的——譬如, 具有特殊抗断裂性能**复合材料**的制备; 但这些效应经常又不受欢迎, 因为产生的结构散射光, 并导致材料失去透明性. 良溶剂中的两种高分子的状况, 同样也有某种实际重要性. 例如, 从聚丁二烯在苯乙烯的溶液来制备高抗冲聚苯乙烯. 当苯乙烯聚合开始引发时, 聚苯乙烯分数一旦达到 (相当低的) 阈值, 将发生相分离. 产物又是一种复合材料, 具有复杂的织构, 以及有趣的力学性质.

对于基础研究, 分凝效应也同样重要. 对每一分层过程, 总有一个**临界点**, 在该点附近混合物浓度一定的涨落变得反常的巨大. 高分子体系这些效应的所有理论工作本质上都基于平均场概念. 然而, 在许多情况下, 目前已知临界现象与平均场预示有定性的差异. 在本章中我们的任务之一是将临界点**分类**: 某些是平均场型的, 其他则是不同的.

从实验的观点来看, 高分子溶液和熔体所显示的分凝效应, 经常与我们在小分子二元混合物中所见的非常不同.

(i) 因为所构建的单元是尺寸为 $10 \sim 50$ nm 的线团, 空间尺度增大了.

(ii) 所有特征时间也延长了. 对高分子–高分子体系这种延长特别明显, 体系中链严重缠结. 一方面, 这经常会妨碍某些高效观察技术的使用 (如光子拍频方法). 但在另一方面, 它使淬火过程的研究相对容易, 这里将一种均匀混合物突然冷却至它分凝的温度. 高分子熔体的研究与金属合金的研究之间有显著的类似, 两类体系都有非常缓慢的扩散过程. [103]

(iii) 高分子体系所显示的经常发生的复杂性是在所有实际样品中均存在有多分散性, 即存在相对分子质量 (或聚合度 N) 分布. 在第 1、2、3 章中我们对于标度律的讨论, 多分散性没有这样特别复杂化. 假若所有样品的分布形状相同, 将 R_{F} 平均值视作 N 平均值的函数, 则 $R_{\mathrm{F}} \sim N^{3/5}$ 那样的定律仍是有效的. 然而, 当涉及相分离时, 多分散性效应可能变得危险得多. 在 4.1.1 节中我们的讨论提出, 愈长的链具有愈强的分凝趋向, 在平衡中两相分子链的重量分布并不相同. 这些效应已在 Flory-Huggins 理论框架中进行了讨论[9].

4.2 高分子–高分子体系

我们从包含有两种高分子的分凝问题开始 (而不是一种溶剂–一种高分子的问题), 因为高分子–高分子体系可依据 Flory-Huggins 理论作相当正确地描述, 而对于高分子–溶剂体系不存在类似简化.

在这一节中, 我们首先重新导出热力学性质[10] 的某些经典结果, 然后讨论空间关联, 对此我们所知甚少.

4.2.1 热力学原理

我们的起点是两种高分子样品 (聚合度 $N_{\mathrm{A}}, N_{\mathrm{B}}$) 混合物的 Flory-Huggins 自由能. 这是式 (3.7) 的自然推广

$$\left.\frac{F}{T}\right|_{\text{site}} = \frac{\Phi_{\mathrm{A}}}{N_{\mathrm{A}}} \ln \Phi_{\mathrm{A}} + \frac{\Phi_{\mathrm{B}}}{N_{\mathrm{B}}} \ln \Phi_{\mathrm{B}} + \chi \Phi_{\mathrm{A}} \Phi_{\mathrm{B}} \tag{4.6}$$

式中 Φ_{A}、Φ_{B} 是体积分数, 其关联是 $\Phi_{\mathrm{A}} + \Phi_{\mathrm{B}} = 1$, 我们将经常写为 $\Phi_{\mathrm{A}} = \Phi$ 和 $\Phi_{\mathrm{B}} = 1 - \Phi$. 式 (4.6) 中前两项表示 A 链和 B 链在点格上排列所致熵的估算. 令人吃惊的是, 这两项与浓度为 $\Phi_{\mathrm{A}}/N_{\mathrm{A}}$ 和 $\Phi_{\mathrm{B}}/N_{\mathrm{B}}$ 的两种理想气体① 所应有的并无差别. 在式 (4.6) 中的第三项是相互作用项, 且为正值. [104]

我们如何按照自由能 $F(\Phi)$ 来讨论相分离? 根本的性质是 $F(\Phi)$ 的曲率, 如图 4.2 的说明.

① 在理想气体中 $F \sim Tc\ln c$; 这里假若我们令 $c = \Phi/N$, 我们可得 $T\Phi/N(\ln \Phi - \ln N)$, 正如上述解释, 可以略去第二项 ($\varphi$ 的线性项).

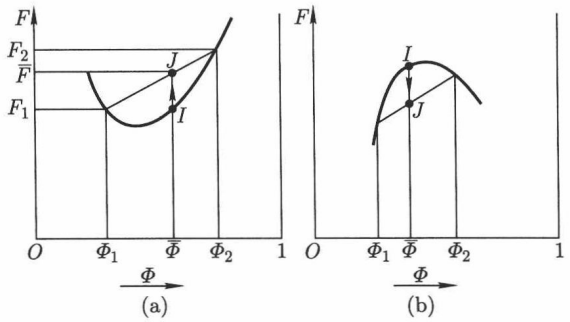


图 4.2　高分子的混合自由能 F 与组成 Φ (体积分数) 的两种关系

首先假定样品是均匀的 (单相), 具有一定的浓度 $\overline{\Phi}$ (点 I). 然后, 将其分解成浓度为 Φ_1 和 Φ_2 的两相, 在混合物中两相的相对重量是 f_1 和 f_2, 于是我们有:

$$\overline{\Phi} = f_1\Phi_1 + f_2\Phi_2 \quad (f_1、f_2 \text{ 为正值}) \tag{4.7}$$

并且我们得到自由能

$$\overline{F} = f_1F_1 + f_2F_2 \tag{4.8}$$

这对应于图 4.2 中的点 J, 能量变化在情况 (a) 为正, 在情况 (b) 为负. 于是, 情况 (b) 产生相分离.

在情况 (a) 中, 浓度 $\overline{\Phi}$ 的附近我们有局部稳定性; 至于相图中的另一支曲线, 我们可能仍然有不稳定性. 这在 Flory-Huggins 自由能 [式 (4.6)] 作图 (图 4.3) 中, 这一点变得很明显.

[105]

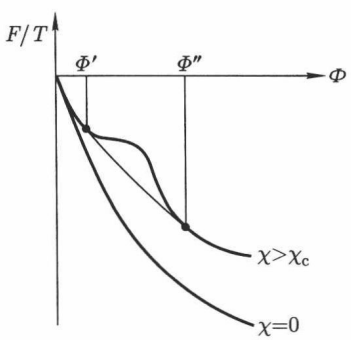


图 4.3　相图 $F \sim \Phi$ 与相互作用参数 χ 的关系

对于 $\chi = 0$ (或 χ 有限, 但非常小), $F(\Phi)$ 的作图各处均为凸形, 熵的效应是主要的, 有利于混合. 然而, 当 χ 大于临界值 χ_c (在下面计算), 存在一个负

曲率区域. 重复对图 4.2 的讨论, 我们可见, 单相区仅存在于一定区间 $(\Phi'\Phi'')$ 之外, 而在区间之内, 体系分成两相, 浓度为 Φ' 和 Φ''.

根据物理量 $\partial F/\partial\Phi=\mu$ 来讨论这些性质是很方便的, 这里我们称 μ 是**交换**化学势 (或更简单地称之为交换势); $\Phi\to\Phi+\mathrm{d}\Phi$ 的变化代表单体 A 数量的增加 (等于每格座 $\mathrm{d}\Phi$), 但也代表 B 的等量减少 (每格座 $-\mathrm{d}\Phi$). 在 Φ' 和 Φ'' 处的两个共存相具有相等的 μ 值.

4.2.2 对称情况下的共存曲线

我们现在可以计算共存曲线 —— $\Phi'(\chi)$ 和 $\Phi''(\chi)$ 的作图. 我们进行这种处理仅针对一个特殊例子, 即 $N_\mathrm{A}=N_\mathrm{B}=N$ 对称的情况. 于是, 整个自由能图线以 $\Phi=1/2$ 呈对称, 而且公式得到简化. 这样一来, 在 $\Phi=\Phi'$ 或 $\Phi=\Phi''$ 处交换势变为零, 如图 4.4[①] 所示. 回到式 (4.6), 写出 $\mu=0$ 得到共存曲线;

$$\frac{1}{N}\ln[\Phi/(1-\Phi)]+\chi(1-2\Phi)=0 \tag{4.9}$$

这可以写成

$$\chi=\frac{1}{N}\frac{(-1)}{1-2\Phi}\ln[\Phi/(1-\Phi)] \tag{4.10}$$

[106]

所得共存曲线示于图 4.5. 相分离仅发生于当 χ 大于阈值:

$$\chi_\mathrm{c}=\frac{2}{N} \tag{4.11}$$

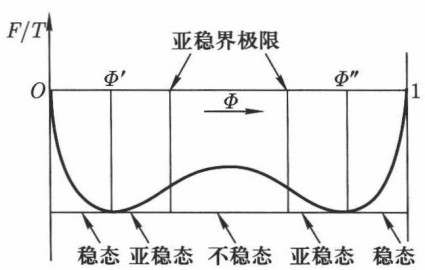


图 4.4 对称情况下的 $F\sim\Phi$ 相图

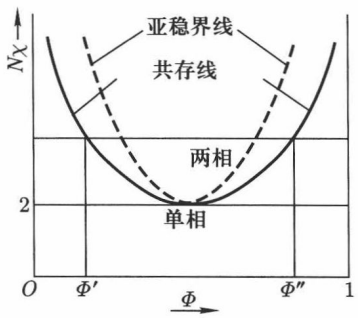


图 4.5 对称情况下的 $N\chi\sim\Phi$ 相图

这一非常小的 χ_c 值是高分子之间通常出现强烈不相容性的根本原因. 我们需要非常特殊的技巧 (见 4.1 节的解释) 以实现低于这一阈值的 χ 值.

① 图中亚稳界的原文是 spinodal, 国内有人建议译为 "旋节线", 但此图清楚表明, 它是亚稳态与不稳态之间的分界, 因此本书一律译为 "亚稳界". —— 译者注

[107]

4.2.3 亚稳态和亚稳界线

在高相对分子质量的高分子熔体中平衡仅能缓慢达到. 这有利于一定的淬火实验, 其中突然将体系从一相区域带入两相区域 (即通过温度变化迫使 χ 变化).

假若我们只是刚刚进入两相区域, 仅因一个相的微小液滴在另一相内的成核作用就可能发生分层. 这是一个热活化的过程, 暗示在液滴表面上的界面能低. 然而, 假若我们更深进入两相区, 就能达到界面能变为零 (并改变符号) 的状态. 那么, 这有利于体系自发裂解成许多小区域. 这一阈值定义出所谓在 $\chi - \Phi$ 平面上的**亚稳界线**①.

根据图 4.2 的观点, 只要当 $F(\Phi)$ 作图是凹形时, 将发生不稳定性. 于是, 亚稳界线对应于图 4.4 中的拐点, 且服从于下式

$$0 = \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2}\left(\frac{F}{T}\right) = \frac{1}{N_{\mathrm{A}}\Phi} + \frac{1}{N_{\mathrm{B}}(1-\Phi)} - 2\chi \tag{4.12}$$

既然这一通用公式仍相当简单, 在式 (4.12) 中我们不设定 $N_{\mathrm{A}} = N_{\mathrm{B}}$. 对于对称的情况, 式 (4.12) 的作图示于图 4.5.

4.2.4 临界点

临界点总是对应于亚稳界线上 χ 极小值, 从式 (4.12) 可知, 当 $\Phi = \Phi_{\mathrm{c}}$ 时, 可获得它, 这里 Φ_{c} 满足

$$-\frac{1}{N_{\mathrm{A}}\Phi_{\mathrm{c}}^2} + \frac{1}{N_{\mathrm{B}}(1-\Phi_{\mathrm{c}})^2} = 0 \tag{4.13}$$

$$\frac{\Phi_{\mathrm{c}}}{1-\Phi_{\mathrm{c}}} = \left(\frac{N_{\mathrm{B}}}{N_{\mathrm{A}}}\right)^{1/2}$$

$$\Phi_{\mathrm{c}} = \frac{N_{\mathrm{B}}^{1/2}}{N_{\mathrm{A}}^{1/2} + N_{\mathrm{B}}^{1/2}} \tag{4.14}$$

[108] 在对称的情况下, $\Phi_{\mathrm{c}} = 1/2$. 另一方面, 当 N_{B} 变成远小于 N_{A} 时, 临界点移向 A 的低浓度. 最后, 当 $N_{\mathrm{B}} = 1$ 时, 我们返回到高分子 + 溶剂问题 (将在下节中讨论). 根据式 (4.12), χ 的临界值为

$$\chi_{\mathrm{c}} = (N_{\mathrm{B}}^{1/2} + N_{\mathrm{A}}^{1/2})^2/2N_{\mathrm{A}}N_{\mathrm{B}} \tag{4.15}$$

① 不能完全肯定, 亚稳界具有精确的实验意义. 正如最近 K. Binder 指出 (未发表), 当我们接近标称亚稳界线时, 成核过程的位垒甚低, 并且可观测的不稳定性的初现很可能是 (i) 不尖锐; (ii) 取决于观察长度. 但对于许多实用目的, 亚稳界的概念是有用的——我们在这里讨论的平均场水平上尤为如此.

当 $N_B = N_A$ 时, χ_c 非常小, 相容性并不多见. 但是, 当状态为非对称时 ($N_B \ll N_A$), $\chi_c(\cong 1/2N_B)$ 略微变大, 相容性更频繁. 对于不对称状态, 我们不讨论临界点附近的整个共存曲线, 但它们的定性特征可示于图 4.6.

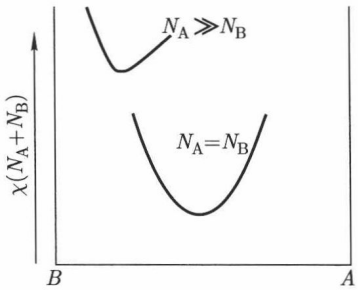


图 4.6 从对称 ($N_A = N_B$) 到不对称 ($N_A \gg N_B$) 情况下相图的移动

4.2.5 临界涨落

回到如图 4.5 所示的那种相图, 我们现在将视点集中在临界点附近单相区域的范围上. 在这一区域, 局部浓度 Φ 有大的涨落, 可以通过光散射实验检测. 目前, 对于高分子–高分子体系, 这类数据并不很丰富 (因为达到平衡需长时间), 但我们希望这种情况将得到改进.

在散射实验中 (利用光、X 射线或中子), 基本参数是散射波矢量 $\boldsymbol{q}$ (等于 $4\pi\lambda^{-1}\sin\theta/2$, 这里 λ 为波长, θ 是散射角). 所测量的是两点浓度之间的关联函数.

$$S_{ij}(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2) = \langle \Phi_i(\boldsymbol{r}_1)\Phi_j(\boldsymbol{r}_2)\rangle - \langle \Phi_i\rangle\langle \Phi_j\rangle \tag{4.16}$$

式中脚标 ij 代表存在的不同样品 (这里 $i,j = \mathrm{A},\mathrm{B}$), 括号 $\langle\ \rangle$ 表示热平均值. 在我们的特殊点格模型中, 因为 $\Phi_A + \Phi_B = 1$, 故仅有一个独立的关联函数.

$$S_{AA} = S_{BB} = -S_{AB} = S \tag{4.17}$$

[109]

所测量的正是傅里叶变换

$$S(\boldsymbol{q}) = a^{-3}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r})S(\boldsymbol{r}) \tag{4.18}$$

式中引入因子 a^{-3} 使 S ($\boldsymbol{q}$) 为无量纲. 我们可以说, $S(\boldsymbol{q})$ 是每一格座的 (对给定的 $\boldsymbol{q}$ 的) 散射力. 乍一看来, 在强相互作用链的浓密混合物中, 其关联 $S(\boldsymbol{r})$ 的计算似乎是相当令人生畏的. 但是, 这种计算颇为简单, 因为**在一个线团的尺寸上, 链保持为近理想的** (与第 2 章中的单组分熔体非常相像).

于是, 关联可按第 9 章中描述的 "无规相" 方法完成整个计算. 这里我们摘引结果. 对于 N 个单体组成的一条理想链 (由 1.1 节定义) 的散射, 关联可以简单通过 Debye 函数 $g_{\mathrm{D}}(N,q)$ 表示. 十分明确, 可以求出简单公式

$$S^{-1}(q)=\frac{1}{\Phi g_{\mathrm{D}}(N_{\mathrm{A}},q)}+\frac{1}{(1-\Phi)g_{\mathrm{D}}(N_{\mathrm{B}},q)}-2\chi \tag{4.19}$$

我们现在可以详细讨论它的推论.

对于 $q=0$, Debye 函数 $g_{\mathrm{D}}(N,q=0)$ 等于 N. 于是, 式 (4.19) 等同于式 (4.12), 我们有

$$TS^{-1}(0)=\frac{\partial^2 F}{\partial \Phi^2} \tag{4.20}$$

上式符合普通热力学定理. 低 q 极限在物理上对应于小角散射. 于是式 (4.19) 告诉我们, 强度发散不仅在临界点, 而且在亚稳态曲线的每一点; 光散射是邻近亚稳态良好的指示器.

对于 $q\to 0$, 可以将强度的倒数写为简单形式. 通过在小 q 下 Debye 函数的展开可以得到

$$g_{\mathrm{D}}(N,q\to 0)=N\left(1-\frac{1}{3}q^2R_{\mathrm{G}}^2\right)\quad (qR_{\mathrm{G}}<1) \tag{4.21}$$

式中 $R_{\mathrm{G}}^2=Na^2/6$ 是线团的回旋半径. 式 (4.21) 对应于 Guinier[11] 的一般定理. 将此式代入式 (4.19), 我们得到

[110]

$$S^{-1}(q)=2(\chi_{\mathrm{s}}(\Phi)-\chi)+\frac{q^2a^2}{18}\frac{1}{\Phi(1-\Phi)} \tag{4.22}$$

式中 χ_{s} 是由式 (4.12) 定义的亚稳态时的 χ 值, 以标准形式可十分方便重写此式

$$S(q)=\frac{S_{\mathrm{AA}}(0)}{1+q^2\xi_{\mathrm{s}}^2} \tag{4.23}$$

式中 ξ_{s} 是一确定的关联长度①, 由下列显式定义

$$\xi_{\mathrm{s}}=\frac{a}{6}[\Phi(1-\Phi)(\chi_{\mathrm{s}}(\Phi)-\chi)]^{-1/2} \tag{4.24}$$

注意 ξ_{s} 以平方根奇异性在接近亚稳态处发散.

对于 $qR_{\mathrm{G}}>1$, g_{D} 函数急剧减小, 因子 $1/g_{\mathrm{D}}$ 增大, 最后一项 (-2χ) 变为可以忽略. 在此极限下, 我们有

$$g_{\mathrm{D}}(N,q)\to\frac{12}{q^2a^2}\quad (\text{与 } N \text{ 无关})$$

① 下标 s 代表分凝, 并用以区分这一长度与第 3 章中讨论过的 "瞬间网络尺寸".

散射强度与此的差别仅在于一个归一化因子

$$S(q) \to \frac{\Phi(1-\Phi)12}{q^2a^2} \quad (qR_G > 1)$$

根据图 4.7 所示的空间关联函数 $S(\boldsymbol{r})$ 重写这些结果, 也是很有意义的. 在距离相对较小处

$$S(\boldsymbol{r}) = \frac{3}{\pi}\Phi(1-\Phi)\frac{a}{r} \quad (r < R_G)$$

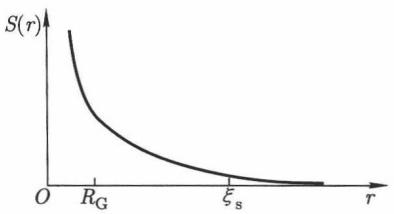


图 4.7 两种高分子混合物在互溶点附近的浓度–浓度关联函数. ξ_c 是对该临界点的关联长度, 它远大于单链尺寸 R_G, 对于所有 $r < \xi_c$, 关联基本上以 $1/r$ 衰减. 对于 $r > \xi_c$, 它呈指数下降

而在距离较大处, 我们预示 "Ornstein-Lernike 形式"[12]

$$\begin{aligned} S(\boldsymbol{r}) &= \frac{a^3 S_{AA}(q=0)}{4\pi r\xi_s^2}\exp(-r/\xi_s) \\ &= \frac{9}{2\pi}\Phi(1-\Phi)\frac{a}{r}\exp(-r/\xi_s) \end{aligned}$$

让我们以**多分散性**引起复杂化的注释来结束这一节. 所幸, 对于上面讨论 [111]
的特性, 在单相区域中多分散性没有太严重地改变图像. 在亚稳态公式 (4.12) 中, 聚合度 N_A 和 N_B 由其重量平均值所取代[13]

$$N_w = \sum_{\text{所有 } i \text{ 型链}} N_i^2 \Big/ \sum_{\text{所有 } i \text{ 型链}} N_i$$

正如式 (4.19) 一样[14], $S^{-1}(q)$ 仍然为相互作用参数 χ 的线性函数

$$S^{-1}(q) = \frac{1}{N_{Aw}\Phi} + \frac{1}{N_{Bw}(1-\Phi)} - 2\chi + \frac{q^2a^2}{3}\left[\frac{\overline{N_A^2}}{N_{Aw}^2\Phi} + \frac{\overline{N_B^2}}{N_{Bw}^2(1-\Phi)}\right] \tag{4.25}$$

式中 N_{Aw} 为质量平均

$$N_{Aw} = \sum_{A\text{ 链}} N_A^2 \Big/ \sum_{A\text{ 链}} N_A$$

$\overline{N_A^2}$ 是较高一级平均

$$\overline{N_A^2} = \sum_{A\text{ 链}} N_A^3 \Big/ \sum_{A\text{ 链}} N_A \tag{4.26}$$

[112] 基本结论是: 多分散性效应使一定系数重新归一化, 但并不会严重影响现存单相区域中的行为. 鼓励将来对此进行实验.

4.2.6 反常指数的缺失

大多数临界现象并不遵循简单平均场定律. 例如, 对于小分子 ($N_A = N_B = 1$) 的关联长度 ξ_s, 我们的式 (4.24) 是**错误的**. 在这种情况下, 正确的 ξ_s 按下式发散

$$\xi_s \sim (\chi - \chi_c)^{-\nu_s} \quad (N_A = N_B = 1)$$

指数 ν_S 的数量级为 2/3 (三维), 而不等于 1/2 [12].

所幸当 N_A 和 N_B 二者皆较大时, 这些复杂化不存在; **对于无溶剂高分子混合物, 平均场 (Flory-Huggins) 理论定性上是正确的**. 从涨落效应[15] 的详细研究可以证明这一点. 通过在本章中我们经常使用的以下陈述, 我们可以总结这些结果. 假若我们将注意力集中在有最长链 ($N_A > N_B$) 的样品 (A), 每条链的尺寸为 $R_{0A} \cong aN_A^{1/2}$, 并占有体积 $R_{0A}^3 \sim a^3 N_A^{3/2}$. 现在我们可定义参数 P, 它等于占有这个体积的同一类型 (A) 的其他链的平均数. 于是这里有两种情况: 1) 假若 P 的数量级为 1, 涨落效应大至危险程度, 平均场图被破坏; 2) 假如 $P \gg 1$, 所有涨落效应大大降低——即每条链本质上都经历由于全部其他链产生的平均场, 而且可以应用 Flory-Huggins 理论.

P 的标度形式是简单的. 单位体积内 A 链的数目为 $\Phi/N_A a^3$, 于是我们有

$$P \sim \frac{\Phi}{N_A a^3} R_{0A}^3 \cong \Phi N_A^{1/2} \tag{4.27}$$

由于我们主要关心临界点附近的范围, 对 Φ 代入式 (4.14) 的值, 并求得

$$P \sim \frac{(N_B N_A)^{1/2}}{N_B^{1/2} + N_A^{1/2}} \tag{4.28}$$

所以, 我们有:

(i) 在对称情况下 ($N_A = N_B = N$), 我们发现 $P \sim N^{1/2}/2$ 很大, 平均场近似是正确的, 如上所述;

(ii) 当 N_B 远小于 N_A 时, 我们有

[113] $$P \to N_B^{1/2} \tag{4.29}$$

只要当 N_B 仍然远大于 1 时, 平均场保持正确;

(iii) 当 $N_B = 1$ 时 (高分子加溶剂), P 的数量级自动为 1, 临界点的平均场描述是不可取的.

4.3 高分子加不良溶剂

4.3.1 相图中的各区域

现在我们考虑在小分子 B($N_B = 1$) 溶剂中链 A(聚合度 N_A) 的一个集合, 链–溶剂相互作用总是由 Flory 参数 χ 表征 [式 (4.6)], 参数 χ 取决于温度 T. 在大多数 (但不是全部) 体系中, $\chi(T)$ 是温度[①]的递减函数. 总是根据浓度 c 和温度 T 给出实验相图. 对于我们一般的讨论, 使用更基本的量 $\Phi = ca^3$ (体积分数) 和 $\chi(T)$ 更为方便. 于是, 相图具有如图 4.8 所示的普适结构.

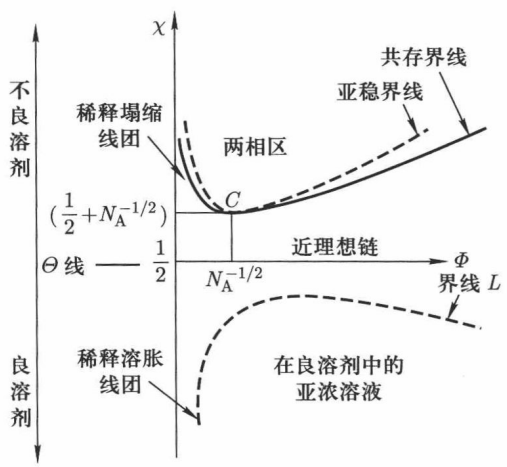


图 4.8 高分子–溶剂体系相图. χ 是 Flory 相互作用参数, Φ 是高分子占有的体积分数. 条件 $\chi = 1/2$ 定义 Flory Θ 温度. 在通常情况下, 例如聚苯乙烯–环己烷, χ 是温度 T 的递减函数; 高温对应于相图的较下部分

与这种相图相关的下列各点是十分重要的.

(i) 特定温度 $T = \Theta$ 对应于单体之间的空间排斥与范德瓦尔斯吸引的精确相互抵消, 在此温度下 $\chi = 1/2$. [在 $T = \Theta$ 处, 式 (3.10) 中的排除体积参数 v 变为零] 于是, 在 $T = \Theta$ 处, 稀释链是近理想的.

(ii) 在较低 χ 值, 空间排斥占优势: 链趋向于溶胀. 当我们经过一定界线 L 时, 就进入了良溶剂区域. 超过 L 之后, 排除体积参数 $v = (1 - 2\chi)a^3$ 对相互作用占优势. 回到自由能表达式 (3.8)

$$\left.\frac{F}{T}\right|_{\text{site}} = \frac{\Phi}{N}\ln\Phi + \frac{1}{2}(1-2\chi)\Phi^2 + \frac{1}{6}\Phi^3 + \cdots \tag{4.30}$$

① 只要 AA、AB 和 BB 相互作用对温度 T 并不非常敏感, 参数 $\chi \sim$ (相互作用)$/T$, 总是大致随 $1/T$ 而变化.

我们看到, 二体相互作用项 (Φ^2) 将对三体作用项 (Φ^3) 占优势, 只要

$$\Phi < 3(1-2\chi) \tag{4.31}$$

[114] 这近似地定义了 L 线的位置, 当然, L**不是**尖锐的界线, 它定义了理想链和溶胀链之间交叠的区域.

(iii) 当 $\chi > 1/2$ 时, 我们涉及不良溶剂, 并应注意到两相区的出现. 这里存在有一个临界点 C. [根据式 (4.14) 和 (4.15), 令 $N_B = 1$] C 点的 Flory-Huggins 预示为:

$$\Phi_c = N_A^{-1/2} \tag{4.32}$$

$$\chi_c - \frac{1}{2} = N_A^{-1/2} \tag{4.33}$$

[115] 于是, 临界点出现在极低浓度处. 除系数校正外, 从实验和对涨落更精细的理论分析, 两方面都相当好证实了 [式 (4.32) 和 (4.33) 的] 定理. 于是, Flory-Huggins 理论正确地设定[①]出 C. 但是, Flory-Huggins 理论无法预示 C 附近的共存曲线的结构 (如前文中所解释的).

注意在 C 点上, 不同的线团基本上为**紧密堆砌**; 由于 χ 非常接近 1/2, 线团为近理想的, 其尺寸 $R_0 = N_A^{1/2} a$; 而紧密堆砌密度为

$$N/R_0^3 \cong N^{-1/2} a^{-3} \tag{4.34}$$

因此, 它与 $a^{-3}\Phi_c$ 是可比的.

对于 $\chi > 1/2$, 在图中 Φ 的下限, 因为分凝的趋向, 我们发现分离的线团趋向于变为比理想链更紧密. 仅在极稀体系中发现有这种塌缩结构, 而且在实验上很难获得, 但最近一个例子[16] 中已收集了中子数据.

4.3.2 邻近 $T = \Theta$ 的单个线团

现在我们将注意力集中在 $\chi = 1/2$ 线 (Θ 线), 最惊人的特征是, 式 (3.9) 或 (4.30) 的自由能展开中 Φ^2 项消失. 但是, 这里保留高次项, 而且主要是 Φ^3 项 (对不是太大的 Φ). 在图 4.9 中形象地描述了这种状况. 图中实线代表高分子链, 虚线代表 (在非常接近的两个单体之间的) 对相互作用, 并涉及 Φ^2 项. 有三个分支的点代表三体相互作用 (即 Φ^3 项).

在 $T = \Theta$, 由于排斥和吸引之间相互抵消使二体项变为零. 很清楚, 这趋向于使高分子溶液更加理想. 然而, 在某些效应中三体项仍然非常重要. 我们描述了这些效应, 并首先讨论了单个线团问题.

① 然而, 对式 (4.32) 和 (4.33) 有某些弱的 (对数) 校正. 这些校正的起源在第 11 章解释.

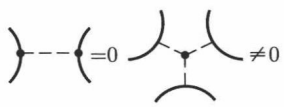


图 4.9 相图中的 Θ 线上高分子链单体之间的对相互作用为零和三体相互作用不为零的示意图 (实线代表高分子链, 虚线代表相互作用)

Θ 点的位移

观察式 (3.9), 我们可以说三体相互作用 w^2 代表二体项依赖于浓度的校正. 例如, 在化学势 $\partial F/\partial c = \mu$ 中, 引入有效的二体偶合常数 $\tilde{v}$, 我们可以写出 [116]

$$c^{-1}\frac{\mu}{T} = v + \frac{w^2}{2}c = \tilde{v} \tag{4.35}$$

但是, 假定在 w^2c 校正中的浓度 c 是一个线团内的平均浓度

$$\bar{c} \cong N/R_0^3 \sim N^{-1/2} \quad \text{(理想线团)} \tag{4.36}$$

则必定是一个错误. 实际上 c 远大于 $\bar{c}$, 其原因如下.

在我们所测定 $\tilde{v}$ 的区域中, 我们知道至少已经存在一个单体. 于是, 用于 $\tilde{v}$ 中的局部浓度 c 是距离 $\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'$ 所取的对关联函数 $g(\boldsymbol{r}\boldsymbol{r}')$, 这一距离与三体相互作用 ($|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'| \sim a$) 的范围可比.

这样一来, 二体系数的变化是

$$\tilde{v} - v \cong w^2 g(a) \cong a^3 \tag{4.37}$$

真实 Flory 点 $\tilde{\Theta}$ 定义为 $\tilde{v}$ 变为零, 于是发生显著变化.

Θ 的这种重正化在概念上是重要的, 但它并不产生非常有意义的实验性质. 所有的实际测量可确定 $\tilde{v}$, 而不能确定 v. 于是, 在以下章节我们可忽略 $\tilde{\Theta}$ 和 Θ 之间的区别.

在补偿点上对理想状态的偏差

当我们的线团精确地处于 Flory 点, 可以说它具有**准理想**行为. 所用的前缀词 "准" 使我们记住某些相互作用仍然存在, 因为三体项具有某些剩余的效应 (除了 v 的重正化之外). 于是, 在 $T = \Theta$ 还保留某些微妙的关联. 既然它们或许太小, 以至于无法观察到, 我们将不再十分固执讨论它们的特性. 但是, 在数学上它们涉及反常的**对数因子**. 那些因子的起源可以从下列粗略的讨论加以理解.

假定一个单体位于原点 O. 由于链是近理想的, 在三维空间中周围单体的密度是 [如式 (1.17) 所示] [117]

$$g(r) \sim \frac{1}{a^2 r} \tag{4.38}$$

利用 $c = g(r)$ 作局部浓度, 让我们来计算在原点附近 c^3 相互作用产生的能量 F_3. 我们有

$$F_3 \cong Tw^2 \int g^3(r)\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{4.39}$$

$$\cong Tw^2 a^{-6} \int \frac{1}{r^3} 4\pi r^2 \mathrm{d}r \cong Tw^2 a^{-6} \ln\left(\frac{r_{\max}}{r_{\min}}\right) \tag{4.40}$$

$$\cong Tw^2 a^{-6} \ln\left(\frac{r_{\max}}{r_{\min}}\right) \tag{4.41}$$

式中 $r_{\min}$ 和 $r_{\max}$ 是两个物理截尾. 假若我们正好位于 Flory 点, 上限将是线团尺寸

$$r_{\max} \cong R_0 = N^{1/2} a \tag{4.42}$$

同时, 下限是单体尺寸 $r_{\min} = a$. 于是给出

$$\ln \frac{r_{\max}}{r_{\min}} = \frac{1}{2} \ln N + \text{constant} \tag{4.43}$$

这样一来, 用理想链关联所计算的相互作用能表现出一定的对数反常. 上述讨论过分简化, 但对于补偿点的错综复杂性, 它给我们一种定性的感觉. 我们将在第 11 章讨论这些对数奇异性某些更深入的内容.

4.3.3 $T = \Theta$ 的亚浓溶液

让我们从在 Θ 点上单个线团开始, 其半径 $R_0 = N_{\mathrm{A}}^{1/2} a$, 内部浓度为 Φ_{c} [式 (4.14)]. 然后, 让我们增加浓度 Φ. 当 Φ 变为高于 Φ_{c} 时 (但仍小于 1), 线团重叠, 我们达到明确的亚浓区域, 它与第 3 章中讨论的良溶剂中的亚浓区域大不相同. 聚苯乙烯–环己烷体系在 $T = \Theta$ 附近的中子数据, 已由 Saclay 小组[17] 得到, Jannink 和 Daoud[18] 从理论上构建了相关的标度律. 我们简要总结这些结果.

[118]

(i) **Φ 的关联函数**依照简单 Ornstein-Zernike 定律而衰减

$$\frac{1}{\Phi}[\langle \Phi(0)\Phi(r)\rangle - \Phi^2] \cong \frac{a}{r} \exp(-r/\xi) \tag{4.44}$$

在短的距离, 这与理想单链的对关联相符合. 在较长距离 $r > \xi$, 它就有所减小, 关联长度 ξ 依赖于浓度, 但与聚合度无关. 标度假定为

$$\xi \cong R_{0\mathrm{A}} \left(\frac{\Phi_{\mathrm{c}}}{\Phi}\right)^{m_\xi} \tag{4.45}$$

式中 m_ξ 必须等于 1, 以使 N_{A} 的幂抵消, 所得定律简单为

$$\xi \cong a\Phi^{-1} \tag{4.46}$$

(ii) 重要的是应认识, 在这种情况下, ξ 不能告诉我们瞬间网络的网目尺寸. 这里有许多接触和缠结, 它们对定义网络很重要, 但因为对相互作用消失, 它们并不能表现出关联.

(iii) 渗透压 Π 与 Flory-Huggins 预示并非完全不同. 从自由能 [式 (4.6)] (令 $N_{\mathrm{B}}=1$ 和 $\chi=1/2$), 可以推导出

$$\Pi = a^{-3}\Phi^2\frac{\partial}{\partial\Phi}\left(\frac{F_{\mathrm{site}}}{\Phi}\right) = \frac{T}{a^3}\left[\frac{\Phi}{N_{\mathrm{A}}}+\frac{1}{3}\Phi^3+\cdots\right] \cong \frac{T}{3a^3}\Phi^3 \tag{4.47}$$

注意关系

$$\Pi = \frac{T}{\xi^3} \tag{4.48}$$

将保留, ξ 由式 (4.46) 给出.

(iv) 在理论方面, 上述所有公式基于平均场概念, 在 Θ 点是相当好的, 但 [119]
它们忽略了类似式 (4.41) 的对数修正. 这类修正大概会在渗透压中出现, 但很难在实验上探测出来.

4.3.4 亚浓溶液: 良溶剂与不良溶剂之间的交叠点

这个问题同样已由 Scalay 小组[17] 作过实验的和理论的研究. 让我们从良溶剂的一端开始, 取某一固定的浓度 $c=\Phi a^{-3}$, 逐步减小排除体积参数 $v=a^3(1-2\chi)$. 当 $v\sim a^3$ 时 (无热溶剂), 第 3 章的标度公式保持有效. 当 v 变为远小于 a^3 时, 单链半径 R 减小, 交叠浓度 $c^\star=N/R^3$ 增加①. 为了要使其更精确, 我们使用 Flory 公式, 将 R 作为 v [式 (1.38)] 的函数.

$$R \cong v^{1/5}a^{2/5}N^{3/5} \tag{4.49}$$

得到

$$c^\star \cong N^{-4/5}v^{-3/5}a^{-6/5} \tag{4.50}$$

现在让我们重复第 3 章的讨论, 以发现亚浓区域的关联长度 ξ. 我们再一次写为

$$\xi \cong R\left(\frac{c^\star}{c}\right)^{3/4} \tag{4.51}$$

如通常那样, 式中指数的选择应使 N 消去. 代入式 (4.49、4.50), 我们得到

$$\xi \cong a\left(\frac{a^3}{v}\right)^{1/4}\Phi^{-3/4} \quad (\text{良溶剂}) \tag{4.52}$$

当在恒定 Φ 下变化温度 T[控制 $v(T)$] 时[17], 式 (4.52) 与中子数据符合得相当好. 现在让我们来看, 何时良溶剂公式 [式 (4.52)] 可以与 Θ 溶剂对应的公式 [式 (4.46)] 相合并. 比较两式, 我们发现交叠发生于 [120]

① 本节中我们略去了聚合度的下标 A($N_{\mathrm{A}}\to N$), 以便于与前面的第 3 章比较

$$\Phi \cong \frac{v}{a^3} = 1 - 2\chi$$

此条件与我们较早定义的交叠线 L[式 (4.31)] 定性符合.

通过空间关联可以更多从物理上来描述由式 (4.52) 表示的 "近良溶剂" 区域. 基本思想是, 对于小 v, 链的一短段 (有单体数 p) 必定为近理想的. 从微扰展开 [式 (1.42)] 我们可见这种情况, 假若 $v/a^3(p^{1/2}) < 1$, 我们发现 v 无任何效应. $p[(p = g_{\mathrm{B}} \sim (a^3/v)^2]$ 有一定数值, 超过此值后排除体积效应变得重要. 在尺寸 $r < r_{\mathrm{B}}$, 单链将呈现为理想的, 这里

$$r_{\mathrm{B}} \cong a(g_{\mathrm{B}})^{1/2} \cong a\frac{a^2}{v} \cong \frac{a}{1-2\chi} \tag{4.53}$$

同时, 在尺寸 $r > r_{\mathrm{B}}$, 它将显示排除体积效应①.

如何将此扩展至亚浓溶液? 其答案是, 在相图中 L 线的良溶剂的一侧上, 长度 r_{B} 小于关联长度 ξ. 于是, 我们可以从空间尺寸区分三种类型:

$a < r < r_{\mathrm{B}}$ 理想的 (加对数校正)

$r_{\mathrm{B}} < r < \xi$ 排除体积型

$\xi < r < R_0$ 理想的

有低 r 值的一个理想区域并在 r_{B} 处有交叠的存在, 从中子实验[17] 都已经见到.

很有兴趣看到 ξ 是否如预示的大于 r_{B}. 利用式 (4.52) 和 (4.53), 我们可见

$$\frac{\xi}{r_{\mathrm{B}}} \cong \left(\frac{1-2\chi}{\Phi}\right)^{3/4} \tag{4.54}$$

[121] 当我们在相图 (图 4.8) 中的交叠线 (L) 的良溶剂一侧, 右端的确大于 1.

4.3.5 共存曲线的附近

回到相图 (图 4.8), 我们可以将共存曲线区分为三部分, 如下述讨论. **靠近临界点**共存曲线不能由平均场理论正确地描述. 例如, 在给定温度 (或 χ) 下, 临界点附近共存浓度 Φ' 与 Φ'' 之差可以用平均场理论预示, 其行为如

$$\Phi' - \Phi'' = (\chi - \chi_{\mathrm{c}})^{1/2} N^{-1/4} \tag{4.55}$$

但所期望的正确指数与此不同, 而是与在液–气临界点中已经发现的一致:

$$\Phi' - \Phi'' \sim (\chi - \chi_{\mathrm{c}})^{\beta} f(N) \tag{4.56}$$

① 式 (4.53) 忽略了准理想态中全部剩余的相互作用效应 (对数校正). 对于现有的实验质量, 这可能相当满足了.

式中指数 β 接近 $1/3$[12]①. 已报道了临界点附近各种非平均场指数的测定实验[19]. 主要的实际困难来自于多分散性效应, 对这些效应除平均场理论外尚无其他理论.

亚浓溶液一侧较简单得多. 在该区域内, 每一线团同很大数目 P 的其他线团 ($P \sim \Phi/\Phi^*$) 相互作用. 于是, 在 4.2.6 节中的讨论表明平均场描述相当适当. 这样一来, 从 Flory-Huggins 自由能 [式 (4.6)] 可推导共存曲线. 对一给定 χ 值, 可以得出 Φ' 和 Φ'' 的值, 只须外加两个条件:

(i) 渗透压相等, $\Pi(\Phi') = \Pi(\Phi'')$;

(ii) 交换化学势相等 $\mu(\Phi') = \mu(\Phi'')$.

对于亚浓部分 (即 Φ'' 的平方根远大于 Φ_c) 的讨论, 第一个条件已足够了. 这是因为稀释相的渗透压 $\Pi \cong T/N\Phi'$ 完全可忽略; 于是, 定义 Φ'' 的条件仅仅是 $\Pi(\Phi'') = 0$, 或明确地写为

$$T\left[\frac{\Phi''}{N} + \frac{1}{2}(\Phi'')^2(1-2\chi) + \frac{1}{3}(\Phi'')^3\right] = 0$$

再一次省去理想气体项 Φ''/N (当 $\Phi'' > \Phi_c$ 时, 它与其他项相比较小), 我们得到 [122]

$$\Phi'' = \frac{3}{2}(2\chi - 1) \quad (\chi - \chi_c \gg N^{-1/2}) \tag{4.57}$$

类似地, 亚浓极限中的亚稳态可以直接从平均场公式 [式 (4.12)] 令 $N_B = 1$ 而得到. 总是省去 Φ/N 项后, 我们得到:

$$\Phi_{\text{spinodal}} = 1 - \frac{1}{2\chi} \quad (\chi - \chi_c \gg N^{-1/2}) \tag{4.58}$$

对亚浓段的光散射研究已由英国小组[20] 进行, 对于 $\Phi \gg \Phi_c$, 他们似乎证实了平均场描述的正确性 (区域 $\Phi \cong \Phi_c$ 仍存在争议).

在不良溶剂中稀释区域的这一侧, 我们只有很少一些线团, 它们趋向于比理想线团**更加紧密**. 许多理论家主要用自洽场方法[21] 研究了这种塌缩结构. 对于一级近似, 我们可简单地说, (在给定的 χ 值) 线团建立一内浓度 Φ_{in}, 它受相互作用所控制, 并与链长无关. 这意味着

$$\Phi_{in} = \Phi'' = 3(\chi - 1/2) \tag{4.59}$$

于是, 线团的半径 R 应满足

$$a^{-3}\Phi_{in}\frac{4\pi}{3}R^3 = N \tag{4.60}$$

① N 依赖性因子 $f(N)$ 的结构可以由标度要求预示: $f(N) \sim N^{-1/2+\beta/2}$.

这样, 在这塌缩区域

$$R \sim aN^{1/3}(\chi - 1/2)^{-1/3} \tag{4.61}$$

在 Nierlich, Cotton 和 Farnoux[16] 近期的中子实验中, 对较短 ($M = 29\,000$) 聚苯乙烯链在环己烷中研究了这一区域. 因为高分子在两相之间分配律 [式 (4.1)] 的结构, 所以选择短链. 假若高分子链长, 在稀释相 ($\Phi' \to 0$) 中基本上
[123] 无高分子链, 实验就不可能进行. 然而, 以这些短链 ($N \sim 300$), Saclay 小组可以跟踪 R 作为温度的函数 (即 χ 的函数). 对于 $R(\chi - 1/2)$, 他们发现实验指数为 $-0.32(\pm 0.05)$, 与塌缩定律 [式 (4.61)] 极好相符.

稀释相 (Φ') 与亚浓相 (Φ'') 之间的界面结构是与共存曲线相关的有趣特征. 这种结构的详情知之甚少, 但标度却给我们两种预示:

(i) 界面厚度的标度如式 (4.46) 的关联长度 ξ

$$\xi \sim a\Phi''^{-1} \sim a(\chi - 1/2)^{-1} \quad (\Phi'' \gg \Phi_c) \tag{4.62}$$

(ii) 界面能标度如

$$\frac{T}{\xi^2} = \frac{T}{a^2}(\Phi'')^2 = \frac{T}{a^2}\frac{1}{N}\left(\frac{\Phi''}{\Phi_c}\right)^2 \tag{4.63}$$

在式 (4.63) 中这种表面张力的弱化效应十分引人注目, T/a^2 为表面能的一个自然单位, 数量级为 100 ergs/cm^2. 然而, $1/N$ 这个因子将此界面能极大地缩减小了. 我们的结论是在亚浓区域中的高分子–溶剂体系具有扩散的界面和低的界面能, 后一特征在实验上是众所周知的.

4.3.6 小结

不良溶剂中柔性高分子在一定的补偿点 Θ 表现出准理想行为. 在溶剂质量稍低一点的情况下将发生相分离, 在近纯溶剂相 (含少量链, 每条链都是严重收缩的) 和高分子富集相之间存在一种平衡. 后者可用 Flory-Huggins 的理论来描述. 在相分离初现点 (在临界点), 每个高分子线团的行为像氩的液–气相变中一个单独的氩原子, Flory-Huggins 近似不再成立.

4.4 高分子 A 加高分子 B 加溶剂

两种不混溶高分子 (A、B) 溶解在共同溶剂 (S) 中的情况是较有趣的, 但知之甚少. 我们仅简略讨论它.

4.4.1 良溶剂与强分凝因子

[124]

对此问题的 Flory-Huggins 相互作用由式 (4.4) 给出. 我们假定 $\chi_{AS} < 1/2$ 和 $\chi_{BS} < 1/2$, 于是溶剂 S 对 A 和 B 二者都是良溶剂. 第三个参数 χ_{AB} 将称之为分凝因子. 我们假定它为正, 且不是太小 (但它必须不大于 0.5). 这样一来, AB 配对将有强烈的分凝趋势.

为了以简单术语陈述问题, 选择 "对称情况" 更为方便, 其中 $N_A = N_B$, 而且相互作用参数 χ_{AS} 与 χ_{BS} 也是相等的. 我们假定在以下讨论中有这些条件. 于是, 相图 (表示为给定温度下两独立浓度 Φ_A 和 Φ_B 的某一函数) 是围绕第一平分线而对称的, 如图 4.10 所示.

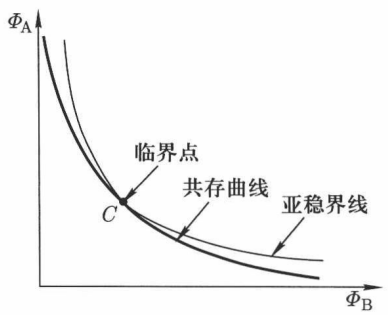


图 4.10 给定温度下两独立浓度 Φ_A 和 Φ_B 的某一函数的相图

这里存在一个临界点 C, 具有一定的总浓度 Φ_c. 临界点的平均场预示基于自由能

$$\left.\frac{1}{T}F\right|_{\text{site}} = \frac{\Phi_A}{N}\ln\Phi_A + \frac{\Phi_B}{N}\ln\Phi_B + \Phi_S\ln\Phi_S + \chi_{AS}(\Phi_A+\Phi_B)\Phi_S + \chi_{AB}\Phi_A\Phi_B \quad (4.64)$$

其形式[7] 为:

$$\Phi_c = N^{-1}\chi_{AB}^{-1} \cong N^{-1} \quad \text{(平均场)} \quad (4.65)$$

然而, 式 (4.65) 是**错误的**, 如下列讨论所证明. 让我们从图 (4.10) 的原点开始, 并逐步增加溶质浓度 (保持 $\Phi_A = \Phi_B = \Phi/2$). 在开始时, 我们就有一些 [125]
分离的溶胀线团, 其尺寸 $R_F \cong aN^{3/5}$. 这些线团的行为像硬球, 它们不能相互贯穿, 于是无法看到 A 和 B 之间的差异. 这种状态一直延续到交叠浓度 $\Phi^\star \sim a^3N/R_F^3 \sim N^{-4/5}$. 于是, 当 Φ 超过 $\Phi^\star$ 时, 线团相互贯穿; 假若 χ_{AB} 较强, 立即发生分层. 这样, Φ_c 的正确估计值为

$$\Phi_c \cong \Phi^\star \cong N^{-4/5} \quad \text{(强分凝)} \quad (4.66)$$

下一个问题关系到 $\Phi = \Phi_c$ 附近的临界行为. 由于线团正好在临界区域开始交叠, 我们可以见到 4.2.6 节的参数 P (定义出与一个线团作用的线团数目) 的数量级为 1. 于是, 我们期望不是平均场类型的临界指数, 而是相关于液气相变[12] 的临界指数.

4.4.2 良溶剂和弱分凝因子

现在我们讨论 χ_{AB} 为正且很小的情况, 并再一次从稀释端开始. 当我们达到交叠浓度 Φ^*, 因子 χ_{AB} 并不太强, 以至于可引起分凝. 我们可以继续增加浓度, 仍保持单相, 它是A **和** B **链的一种亚浓混合物**. 于是, 相互作用 χ_{AB} 作为弱的微扰, 可叠加于所熟悉的问题——第 3 章的问题. 如本章所见, 两个单体之间接触的概率远小于平均场理论的预测; 其减小计为因子 $\Phi^{1/4}$, 这里 Φ 是单体总浓度 ($\Phi = \Phi_A + \Phi_B$). 这可特别应用于 AB 接触. 它们的接触数减少 $\Phi^{1/4}$. 这样一来, 导致我们采用平均场理论, 得出**重正化分凝因子**[22]

$$\widetilde{\chi}_{AB} = \chi_{AB}\Phi^{1/4} \tag{4.67}$$

现在我们可以在式 (4.65) 中用 $\widetilde{\chi}_{AB}$, 取代 χ_{AB} 从而得到临界点, 其结果是

$$\begin{aligned} \Phi_c &= N^{-1}\Phi_c^{-1/4}\chi_{AB}^{-1} \\ \Phi_c &= (N\chi_{AB})^{-4/5} \quad (\chi_{AB} \ll 1) \end{aligned} \tag{4.68}$$

[126] 我们还不知道对应这种情况的任何真实的例子, 但应当去寻找. 由式 (4.68) 描述的临界点是非同寻常的, 容易见到, 在这种情况下平均场指数必定成立, 这时参数 P 远大于 1.

4.4.3 Θ 溶剂[22]

考虑 $\chi_{AS} = \chi_{BS} = 1/2$ 的情况, 其中稀释的 A 和 B 链是近理想的. 这里临界交叠浓度 Φ^* 变为 $Na^3R_0^{-3} \sim N^{-1/2}$. 低于 Φ^* 链仍然强烈相互排斥 (因为有图 4.9 的三体相互作用), 不能发生分凝. 然而, 只要 $\Phi > \Phi^*$, 我们就有完全交叠, 并发生相分离. 这样

$$\Phi_c \sim N^{-1/2} \quad (\Theta \text{ 溶剂, 强的 } \chi_{AB}) \tag{4.69}$$

由 Utrecht 小组[7] 研究的并在 1.1 节所提到的情况, 似乎与这种情况紧密对应 [见式 (4.5) 后的数值]. 对于各种不同的相对分子质量 (但保持 N_A/N_B 为常数), 所测定的相图似乎都给出 Φ_c 随 N 的变化, 它接近式 (4.69) 所示的平方根倒数的定律.

参考文献

[1] P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press, London, 1976.

[2] B. Kronberg, Ph.D. Thesis, McGill University, Montreal, 1977.

[3] A. Dubault, M. Casagrande, M. Veyssie, *Mol. Cryst. Lett.* **72**, 189 (1982).

[4] S. Krause, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* **C7**, 251 (1972).

[5] T. Kwei, T. Nishi, R. Roberts, *Macromolecules* **7**, 667 (1974).

[6] *Molecular Forces*, Pontifical Academy of Science, Ed., North-Holland, Amsterdam, 1967.

[7] M. Van Esker, A. Vrij, *J. Polym. Sci.* **14**, 1943 (1976). M. Van Esker, J. Laven, A. Broeckman, A. Vrij, *J. Polym. Sci.* **14**,1953 (1976). M. Van Esker, A. Vrij, *J. Polym. Sci.* **14**, 1967(1976).

[8] P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.

[9] R. Koningsveld, *Discuss. Faraday Soc.* **49** (1970). S. Koningsveld, L. Kleintjens, in *Macromolecular Chemistry*, Vol. 8, p.197, Butterworths, London, 1973.

[10] R. L Scott, *J. Chem. Phys.* **17**, 279 (1949). H. Tompa, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 1142 (1949).

[11] A Guinier, G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley and Sons, New York, 1955.

[12] H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions*, Oxford University Press, London, 1971. [127]

[13] W. Stockmayer, *J. Chem. Phys*, **17**, 588 (1949).

[14] J. F. Joanny, *C. R. Acad. Sci. Paris* **286B**, 89 (1978).

[15] P. G. de Gennes, *J. Phys.* (*Paris*) *Lett.* **38L**, 441 (1977). J. F. Joanny, 博士论文. Collège de France, 1978.

[16] M. Nierlich, J. P. Cotton, B. Farnoux, *J. Chem. Phys.* **69**, 1379 (1978).

[17] J, P. Cotton *et al.*, *J. Chem. Phys.* **65**, 1101 (1976). B. Farnoux *et al.*, *J. Phys.* (*Paris*) **39**, 77(1978).

[18] M. Daoud, G, Jannink, *J. Phys.* (*Paris*) **37**, 973 (1976).

[19] N. Kuwahara, J. Kojima, M. Kaneko, B. Chu, *Polym. Sci.* **11**, 2307 (1973).

[20] K. Derham, J. Goldsbrough, M. Gordon, *Pure Appl. Chem.* **38**, 97 (1974).

[21] S, F. Edwards, *J. Non-Cryst. Solids* **4**, 417(1970). I. M. Lifshitz, I. M. Grosberg, *Soviet Phys. JETP* **38**, 1198 (1974).

[22] P. G. de Gennes, *J. Polym. Sci.* (*Phys.*) **16**, 1883 (1978).

第 5 章

高分子凝胶

5.1 凝胶制备

[128] 高分子凝胶是一个柔性链网络, 具有图 5.1 所示的一般结构, 这种类型的结构可以通过化学或物理过程得到. 由于最终的凝胶性质对制备方法敏感, 所
[129] 以我们简要列出制备方法. 更详细可见参考文献 [1—3].

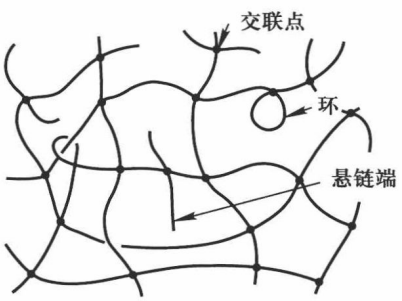


图 5.1 高分子凝胶的网络结构

5.1.1 化学方法

制备凝胶的第一种概念上的简单基础方法是多官能单体的**缩聚**. 一个典型的例子是[4]



醇的官能团 (o) 和异氰酸酯的官能团 (•) 按照以下反应缩合

$$\mathrm{ROH + ONCR' \longrightarrow R{-}O{-}CO{-}NH{-}R'}$$

(醇 + 异氰酸酯 ⟶ 氨基甲酸乙酯)

当反应时间足够长时, 将得到支化产物. 当一个三元醇的三个官能团都反应时, 它就变成一个支化点.

第二种方法是**加成**聚合. 例如, 假若我们从乙烯单体开始,

$$\mathrm{R{-}CH{=}CH{-}R'}$$

通过自由基反应打开双键, 就可以 (主要) 产生线形链

$$-\left[\begin{array}{cc}\mathrm{CH}-\mathrm{CH}\\ |\quad\ \ |\\ \mathrm{R}\quad\ \mathrm{R'}\end{array}\right]_N-$$

可是, 假若在混合物中加入某一分数的二乙烯衍生物

$$\mathrm{CH_2{=}CH{-}R_2{-}CH{=}CH_2}$$

那么两个双键将参与到两个不同链的构造, 并且 $\mathrm{-R_2-}$ 将变成结构中的交联桥[5].

第三种方法相当于从具有合适化学反应官能团的预先存在的链开始, 并连接不同的链, 如图 5.2 所示. [130]

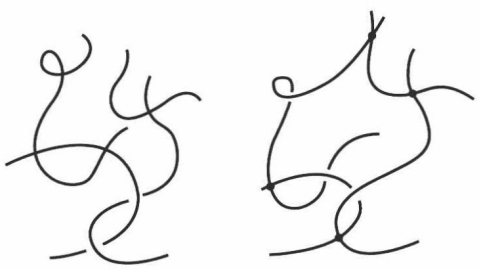


图 5.2 带双键的分子链硫化而形成网络

对于某些研究目的, 其兴趣是希望制备一类凝胶, 其中交联点之间的链长可以控制, 且对于凝胶中的大多数链, 此种链长相同. 在 Strasbourg 已经积极探求此类方案[6]. 一种典型特例有以下两个阶段:

(i) 采用阴离子聚合, 制备具有明确相对分子质量和反应端基的聚苯乙烯链;

(ii) 端基与多官能单体 (例如二乙烯基苯) 反应, 产生交联.

这样得到的凝胶具有明确的网目尺寸; 但是, 也存在着某些复杂性, 关系到多官能团单体 (它们可以聚合成比一个单元更大的 "小球粒") 或关系到产生如封闭环链等偶然 "错误". 那样的环链示于图 5.1.

以上列出的并非详尽无遗. 例如, 一类重要的凝胶是由硅酸盐[7] 或铝酸盐的缩聚制得, 这些凝胶的物理学很复杂, 此处不再讨论.

5.1.2 非正规凝胶化过程

这里我们提出某些特殊反应, 它们导致 (或应当导致) 异乎寻常的凝胶结构. 虽然所描述的大多数是推测的, 但可促进将来的研究.

[131]　特殊基体中的交联

把高分子链加到不同的液晶体系中, 会强迫链接受一定的构象, 这是可能的. 例如, 假若我们有脂类 + 水的层状相, 则可能把亲水性高分子加入水层, 获得图 5.3 所示的结构. 假设在某个相图中能够观察到三元体系, 那么就可以使链交联, 并用适当的溶剂洗去脂类. 一种非正规化的 (且各向异性的) 凝胶应该生成[8].

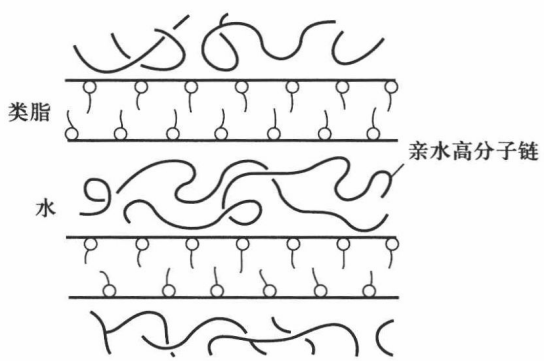


图 5.3　层状相中特殊的高分子凝胶

另一个例子 (迄今看来非常难以得到) 基于溶解在**胆甾**相中的链. 这是一种液体, 其中分子局域排列为一个方向, 但是这个取向在空间具有螺旋形的扭转[9]. 假若我们从非光学活性链开始, 通过非光学活性试剂交联它们, 并且随后洗去胆甾溶剂 (用一种非手性溶剂替换), 我们就会得到一种具有**旋光能力**(对其制备状态有记忆) 的凝胶, 虽然所有成分都不能区分左右[8].

有许多其他方案来制备这种凝胶. 通常, 在预先存在的有组织的结构中, 制备凝胶的观念在将来会变得非常重要.

[132]　纽结结构

假若我们以含一定自由链 B 的溶胀凝胶 A 开始, 在后一阶段中使 B 链相互交联, 而 A 与 B 不连接. 这就得到两种相互贯穿的凝胶组成的一个体系, 其中两种凝胶均强烈纽结[10].

同样也可以设想一种凝胶, 制备中其组成链间没有任何化学键, 所有的连接都靠适当的纽结来实现. 我们称之为 "奥林匹克凝胶", 类似于奥林匹克五环. 这类凝胶的几何结构如图 5.4 所示. 直接制备那种凝胶是不可能的, 因为链段的环化与线型加成相互竞争.

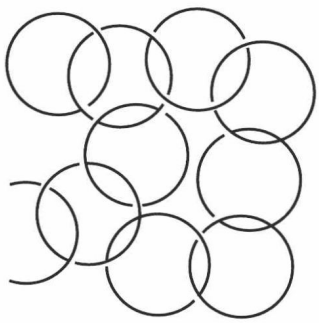


图 5.4 奥林匹克凝胶

一种可能的方法有**两个阶段**:

(i) 链的两个端基可以反应, 将低浓度 ($c \sim c^\star$) 的链进行环化 (图 5.5). 要证明反应已经发生 (环化使链尺寸发生变化可以通过光散射检测) 是很困难的, 但是在这个阶段去证明环化是不必要的.

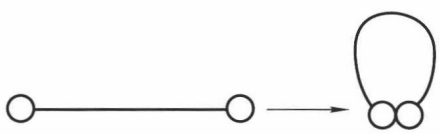


图 5.5 链两端反应而完成的环化

(ii) 随后浓缩该产物, 导致 $c_2 \gg c^\star$ (环的亚浓溶液). 对于这种溶液, 可以添加一小部分 ($\delta c \sim c^\star$) 原始线形链, 并且开始新的环化. 平均来说, 每个新环对预先存在环 (每个尺寸为 R) 产生数目为 $P \sim c_2/N(R^3)$ 的纽结. 假若 $c_2 \gg c^\star$, 数目 P 将会很大①. 在这一点上, 环的总体将达到奥林匹克凝胶的状态②. [133]

5.1.3 物理凝胶化

在图 5.1 的网络结构中, 交联不必由化学反应产生. 任何有利于不同链上一定点 (不是全部点) 间缔合的任何物理过程, 同样也导致凝胶. 许多这种例

① 更精确说来, 假若在良溶剂中, 那么第 3 章的公式告诉我们 $P \sim (c_2/c^\star)^{5/8}$.

② 但是, P 中的数值系数并不知道, 它可能很小, 则实验要求比值 $c/c^\star$ 非常大.

子可以在生物分子中发现, 例如, 明胶[11] 或一些多糖类[12]. 在许多这样的体系中, 缔合过程仍然众说纷纭. 主要有三种可能。

(i) 由两股 (或更多股) 形成**螺旋结构** (图 5.6)[13].

(ii) 形成**微晶**, 高度理想化的图景示于图 5.7. 与缔合细节无关, 我们必须记住一个根本点: 图 5.6 和图 5.7 中的这些结构不能极度扩张. 假若它们能够极度扩张, 那么它们将逐渐地占据整个链体系, 并且我们将得到微晶的一个阵列. 阻止缔合区生长的一个重要因素是**立构规整度**[1]. 假若链不是立构规整的, 它们不能长距离结晶化 (或建立螺旋结构); 于是凝胶的形成是自然的. 类型 (i) 或 (ii) 的许多例子表示出某种不可逆性. 例如, 1.5%的明胶水溶液在高
[134] 温下是链的简单溶液或**溶胶**. 假若我们将它冷却, 则得到凝胶. 假若再次升高温度, 我们又回复到溶胶. 但是, 通常在升温时测得的转变温度与在降温时测得的有点不同 (高一些). 当我们考虑到图 5.6 和图 5.7 所示接合过程的复杂性时, 这种滞后效应的存在并不会令人吃惊.

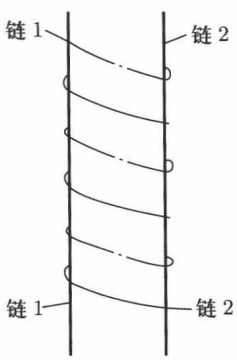


图 5.6　两条链形成螺旋结构

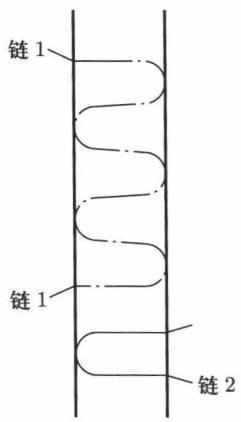


图 5.7　链形成微晶体

(iii) **嵌段**共聚物**球粒**的形成. 假若我们在某种溶剂中有三嵌段的链 BAB, 对 A 是良溶剂, 但对 B 是不良溶剂; 组分 B 将倾向于凝聚成小**球粒**(或在片状和棒状粒子中二者择一). 依赖于温度和其他类似的变量, 小球粒内的 B 单体可能处于固态 (结晶或玻璃态), 也可能处于液态 (胶束).

第一种情况 (固态球粒) 在概念上与上述的 (i) 和 (ii) 差别不大. 第二种情况 (液态小球粒) 要有趣得多, 因为它将导致更为可逆的溶胶–凝胶转变.

5.1.4　强凝胶化对弱凝胶化

当我们从溶胶开始时, 分子 (链或更小的伴侣分子) 是独立的, 并且体系是

传统的**液体**. 当进入凝胶相时, 有限分数的链属于一个无限网络, 而该体系能够抵抗应力. 它的弹性变形像**各向同性固体**, 可以用两个弹性模量 (或 Lamé系数) 来表征. 我们如何把一种形式变换成另一种呢?

首先让我们回到化学交联的情况. 假若我们增大溶胶相中的交联分数 p, 开始就会构造出支化分子, 它们越来越长, 且越来越大. 在 p 的某个临界值 [135]
($p = p_c$) 下, 将出现一个巨型分子, 它将充满整个反应器. 大于 p_c 后, 这个分子将变得越来越交联和支化. (仍然还有另一些有限大小的分子, 但它们的数目随 p 增加迅速减少). 在这种情况下, $p = p_c$ 是一个明确的凝胶化阈值.

可是, 这对于某些其他凝胶化过程并不准确. 考虑一种凝胶, 其链通过物理过程而缔合, 交联并不强. 在任何弱的 (但有限的) 应力下, 交联最终将断裂, 材料的长时间行为总是液状的. 对那种体系没有严格的凝胶点. 当然, 在温度 T_g 附近有一确定的交叠区, 在实验频率 ω 下该体系由黏性行为转变成弹性行为, 但是 T_g 的值依赖于 ω. 因此, 在这种情况下, 凝胶化在概念上类似于**玻璃化转变**. 它不是一个平衡过程, 而对应于一定数目自由度的逐渐冻结[14].

我们将这两种类型的行为区分如下:

(i) 当交联一旦形成就完全稳定 (在实验的应力和时间标尺内) 时, 我们说是**强凝胶化**过程, 并且我们期望有尖锐的阈值;

(ii) 当交联不完全稳定, 但是通过能双向进行的反应 (成键 $\leftrightarrow$ 断键) 而缔合时, 我们说是**弱凝胶化**过程, 并且我们期望能发现玻璃化转变的某些复杂状况.

在大多数情况下, 化学交联导致强凝胶化; 同时, 物理交联既可能导致强凝胶化, 也可能导致弱凝胶化, 视具体情况而定.

强凝胶化的判据可陈述如下. 我们从溶胶这一侧开始, 增加 p, 就会发现更大更长的分子 (或像理论文献中常称的 "团簇"). 假若能在给定 p 的条件下停止反应, 而且团簇可以经受各种处理 (稀释、改变溶剂、剪切流动等) 而不会切为碎块, 我们就说处于强凝胶化区域. 这一区域是广泛存在的, 所以非常有意义. 式中所涉及的标度律将在下一节讨论.

5.1.5 凝胶制备与性质之间的关系

凝胶是一个冻结体系. 为了理解这点, 我们需要两类统计信息:

(i) 制备瞬时的条件是什么? 分子链是稀释的还是亚浓的? 溶剂是良溶剂 [136]
还是不良溶剂? 化学反应在什么水平上停止?

(ii) 研究瞬时的条件是什么 (溶剂、温度等)?

因此, 凝胶 (非常像玻璃) 必须根据两组综合条件 (ensemble) 来描述——"制备综合条件" 和 "终结综合条件". 这比普通的平衡体系要复杂得多, 平衡

体系只需要一个系综 (按玻尔兹曼指数规则). 制备规定了为数不少的限制, 并不容易逐一列举. 最早对这两种状况进行普遍讨论的是 Edwards[15]. 从实际观点看, 凝胶性质对制备的敏感性是一个有趣的特点, 但远非可加以控制. 以下是一些简单的例子.

凝胶可以是 "干的"(无溶剂) 或是 "溶胀的"(有良溶剂). 在同一状态下制备的干凝胶常称为**正常凝胶**. 而在溶胀状态下制备的干凝胶常称为**超螺旋凝胶**, 并且差别很大.

在许多情况下, 链体系中引入交联易于导致链与溶剂之间的**分凝**. 每一交联都迫使两条链近距离接触, 从而提高链间的有效**吸引**. 假若最初的链间排斥不够高 (例如, 假若是不良溶剂), 那么可能发生某种分凝. 但是, 由于在凝胶相中溶剂脱除缓慢, 所以在宏观意义上相分凝不会发生, 通常是如此. 更恰当地说, 形成了一些极小的 "囊", 它们有较高的链浓度; 而另一些囊则富有溶剂. 许多观察 (通过光散射, 电子显微镜[①]等) 表明凝胶中有奇异的多相性. 有时我们看到尺寸范围在 $20 \sim 100$ nm 的丝带、原纤、球粒等. 这些效应 (称之为 "微胶体收缩") 常常使实验家气馁, 因为相应的凝胶是不规整的. 可是, 情况并不那么糟. 在适当的条件下良溶剂中制备的凝胶是相当均匀的, 并有再现性, 即使不是用 5.2 节中那样的校准链来制备.

在本章中, 重点是在良溶剂中的溶胀凝胶 (假定它们已经在相似条件下制备). 但是, 我们也简单地描述一下溶剂质量下降的影响及产生的微胶体收缩.

[137]

5.2 溶胶–凝胶转变

5.2.1 经典图像

现在我们将注意力限于强凝胶化过程, 并讨论阈值的范围. 这种转变的经典图像[16,17] 基于 "树近似", 如图 5.8 所示生长的团簇. 暗含于这种方法的根本简化是需假设**无闭环**和**无空间位阻**. 假定链可以自由分支, 支化绝不会因同一团簇的其他支链的存在而限制其生长, 即采用理想树. 在 5.2.4 节中概括了沿此思路的详细计算, 但是我们并不想坚持这些结果, 因为树近似很明显是一种粗略的过度简化. 可以预料, 在支化分子中的排除体积效应甚至比在线形链中的还要强.

但是, 树近似已经被高分子科学家接受, 因为它给出了很好的阈值 (即当发生溶胶–凝胶转变时, 所达到的键反应分数 p_c). 最近 Stauffer[18] 和作者[19]

① 当然, 用电子显微镜观察时, 样品的处理极大地改变了凝胶, 并常常促使其分离.

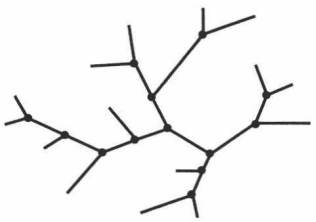


图 5.8 溶胶–凝胶转变的 "树" 模型

指出: 尽管在 p_c 上一致, 但在阈值附近 ($p \to p_c$) 的行为与经典理论的预计大相径庭. 在下文中, 我们会强调理解尚不充分的那些方面.

5.2.2 无溶剂凝胶化——逾渗模型

无溶剂凝胶化的简单模型仍然还是格子模型, 其中每一格座 (有 z 个邻座) 代表一个多官能的单元, 它具有 z 个反应基团. 两个相邻单元可以反应, 我们用一条粗线来表示那种反应键, 见图 5.9. 这就给出了确定的 "分子". 我们假定这些键随机出现, 在某一时刻反应键分数称作 p. 显然, 在小 p, 我们只 [138]
有小分子 (或小团簇), 但当 p 大于某一明确值 (p_c) 时, 我们得到一个无限大的团簇.

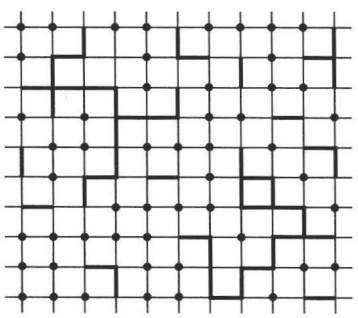


图 5.9 无溶剂凝胶化的简单模型

Hammersley 首先引入这类问题, 他创造了单词 "逾渗" 来描述它. 由于逾渗理论[20,21] 有许多综述, 这里我们只给出阈值附近行为有选择的结果.

5.2.3 低于凝胶化阈值的团簇

我们考虑 p 稍小于 p_c 的区域 ($p = p_c - \Delta p$). 于是, 我们得到在尺寸和形状上宽分布的团簇; 对于逾渗模型, **在反应槽中**这些团簇的性质是众所周知的[20,21].

重均聚合度 N_w (当 $\Delta p \to 0$) 按照以下定律发散

$$N_w \cong \Delta p^{-\gamma} \tag{5.1}$$

式中γ在三维空间中数量级为 1.8. 注意式 (5.1) 是普适的; 不依赖于所选的点格、单体的具体形状等, 此式均成立, 仅要求: 1) 足够接近阈值, 以使团簇确实很大; 2) 组成的单元 (单体) 很小 (硫化的反例再作别论).

本节中讨论的所有公式都有同一水平的普适性.

式 (5.1) 可以与一些光散射数据比较 [22]. 这些数据通常根据树近似[23,24]
[139] 来解释, 其值 ($\gamma = 1$) 很低. 这点不应该干扰我们: 在磁相变领域中, 临界指数也与平均场值相当不同, 花了 30 多年才向实验工作者证明平均场理论是错误的.

另一个非常有趣的性质是团簇的**相对分子质量分布**, 系由 Stauffer[18] 建立. 我们称归属 n 单元团簇的单体浓度为 c_n (注意我们的符号与参考文献 [18] 中的不同). 这由下式归一化

$$\sum_{n=1}^{\infty} c_n = c(= a^{-3}) \quad \text{总浓度} \tag{5.2}$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n c_n = c N_w \tag{5.3}$$

(i) 假若正好在临界点 ($p = p_c$) 上, 那么 c_n 以幂律下降

$$c_n \cong a^{-3} n^{-[(\gamma+2\beta)/(\gamma+\beta)]} \tag{5.4}$$

式中β是另一个特征指数 ($\beta = 0.39$). 这样, 在阈值上重量分布按 $n^{-1.2}$ 减小.

(ii) 假若稍低于阈值, 分布应修正, 主要通过引入聚合度[16] 的切尾值

$$N_l \cong \Delta p^{-\gamma-\beta} \cong \Delta p^{-2.1} \tag{5.5}$$

式中 $\Delta p = |p - p_c|$. 在许多物理测量中, 这种切尾值 (而不是 N_w) 是必要的. 例如, 假若要观察团簇的平均尺寸, 我们必须非常小心地定义它. 对于 n 单体的团簇, 其方均根尺寸以幂律随 n 增大而增加

$$R(n) \cong a n^{\nu/\gamma+\beta} \tag{5.6}$$

式中ν是另一逾渗指数 ($\nu = 0.85$).

在切尾处 ($n = N_l$) 的尺寸称为**关联**长度 $\xi(\Delta p)$, 其标度为

$$\xi(\Delta p) \equiv R(N_l) \cong a \Delta p^{-\nu} \tag{5.7}$$

但是, 在绝大多数团簇尺寸的研究中测量的不是 ξ:

(i) 为了一定目的, 我们需要全部团簇回转半径平方的重均值 [140]

$$R_{\mathrm{w}}^2 = \frac{1}{c}\sum_n c_n R^2(n) \tag{5.8}$$

代入式 (5.4), 再加上 N_l 处的切尾, 结果是

$$R_{\mathrm{w}}^2 \cong a^2 N_l^{2\nu-\beta/\gamma+\beta} \cong a^2 \Delta p^{-2\nu+\beta} \cong \xi^2 \Delta p^{\beta} \tag{5.9}$$

(ii) 可以对团簇进行光散射实验. 但是, 这些实验**不应当**直接用反应混合物进行, 因为信号受不同团簇间的干扰所控制, 而且信号很弱. 必须要做的是在一定反应程度 (一定 p 值) 下停止反应, 接着使体系稀释. 然后, 对于稀释的团簇, 就可以测定平均相对分子质量和平均尺寸. 在式 (5.1) 中给出了相对分子质量的标度律. 另一方面, 回转半径 $\widetilde{R}(n)$ 很难解释. 不能肯定 $\widetilde{R}(n)$ 的标度就像在反应槽中的团簇半径 $\widetilde{R}(n)$ 一样, 因为在反应槽中 (其中每个团簇都与许多其他团簇相邻) 的排除体积效应与稀释区域中的极为不同, 有

$$\widetilde{R}(n) > R(n) \tag{5.10}$$

5.2.4 刚超过阈值的凝胶性质

现在我们取 $p = p_{\mathrm{c}} + \Delta p$, Δp 为正值并且很小. 这里我们有一个无限大的团簇再加上一些有限大的团簇, 其基本性质是:

(i) 凝胶分数 S_∞ (属于该无限大团簇的单体分数) 随 $\Delta p = p - p_{\mathrm{c}}$ 增大而快速增加

$$S_\infty \cong (\Delta p)^{\beta} \tag{5.11}$$

式中 β 上面已给出;

(ii) 凝胶的 Lamé系数 (弹性模量 E) 增长得非常慢

$$E \cong \Delta p^{t} \tag{5.12}$$

特别是当 $d = 3, t \sim 1.7$ 至 $1.9$①, Gordon 及其同事[25,26] 对刚大于阈值的凝胶 [141]
进行弹性测量, 得出指数 $t = 1.7$ (图 5.10)②, 与这种预计相去不远.

为什么 t 远大于β? 首先, 我们可能会想到弹性模量 E 与凝胶分数 S_∞ 成正比 (给定 $t = \beta$). 这个差别归因于无限大团簇中的**悬链**; 图 5.1 给出了悬链端的例子. 悬链对凝胶分数有贡献, 但对弹性模量无贡献. 这就解释了 $E \ll S_\infty$

① 指数 t 的理论讨论参见文献 [19].

② 作者感谢 M. Adam 提供此实验观察和图 5.10.

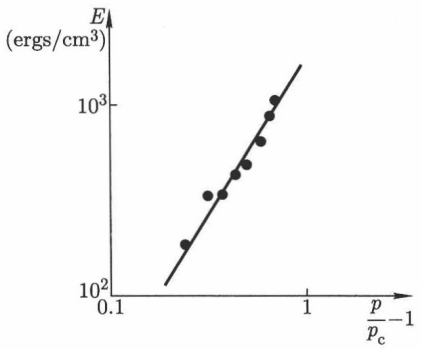


图 5.10 超过溶胶–凝胶转变的明胶水溶液 (质量浓度 5.7%, 相对分子质量 105 000) 的弹性模量 E. 这个特殊的实验得到 $E \sim (p-p_c)^{1.69}$. 承 M. Adam 许可发表. 摘自 Peniche-Covacs et al., "Gel and gelling processes," *Discuss. Faraday Soc.* **57**, 165(1974)

或 $t > \beta$ 的原因. 高分子物理学家 (Flory, James 和 Guth 等) 在研究橡胶弹性时最先注意到这点. 以后, Thouless[27] 对不同的但相关的问题——即**无规导电网络的导电性**, 提出了相同的议论. 回到图 5.9 的逾渗格点, 我们用电导体来替代 "反应键", 所有未反应的键都是绝缘的. 这样一来, 当大于阈值时, 我们得到了一个导电网络, 它具有一定宏观电导 (Σ). 可以证明, Σ 是弹性模量的精确类比. 关于这点的讨论很简单[19].

[142] (i) 对于在第 i 单体上有位移 x_i 的弹性形变, 弹性能的基本形式是

$$E_{\mathrm{el}} = \frac{1}{2}\sum_{ij} K_{ij}(x_i - x_j)^2 \tag{5.13}$$

式中弹簧常数 K_{ij} 只有**相连通**的第一近邻座才存在. 那么, $K_{ij} = K$. 令 E_{el} 为极小, 导致每个单体上的力平衡为

$$\sum_j K_{ij}(x_j - x_i) = 0 \quad \text{对所有 } i \tag{5.14}$$

(ii) 在电学网络问题中, K_{ij} 是局部导电性, x_i 是在节点 (i) 上的电压. 式 (5.14) 是 Kirchhoff 方程, 表示流向座 i 的所有电流之和应为零. 参量 $2E_{\mathrm{el}}$ 表示网络中的焦耳损耗; 式 (5.13) 的求极小对应熵极小原则. 在宏观尺度上, 电流密度 J 和电场 $(-\nabla x)$ 间具有线性关系

$$J = -\sum \nabla x$$

在凝胶问题中, $-J$ 的类比是力学上的应力, ∇x 是应变, 在 $-J = E\nabla x$ 中 E 是弹性模量. 因此, E **和** Σ **标度相同**. 这种注释有实际用途, 因为有关无规导电网络的研究已集成大量文献[27,28].

5.2.5 经典理论的简要叙述

来源于逾渗模型并被上面引用的所有的标度律与经典理论 (树近似) 的预计大相径庭[16,17]

经典理论	逾渗模型
$\nu_{\text{classical}} = 1/2$	$\nu_{d=3} \cong 0.85$
$\beta_{\text{classical}} = 1$	$\beta_{d=3} = 0.39$
$t_{\text{classical}} = 3$①	$t_{d=3} \cong 1.8$

因此, 我们欲略过经典理论的描述. 但是, 我们并不回避计算的梗概, 这些计算简单并有某些启发性②. 我们考虑一种情况, 其中每个单体都能与 z 个其他单 [143]
体连接. 从给定的被称作 "**根**" 的单体开始, 欲求出某一单体属于 n 单体团簇的概率 $w_n(p) = c_n/c$. 通过生成函数 $F_0(\theta)$ 可以方便得到 w 值, 有

$$F_0(\theta) = \sum_n w_n(p)\theta^n \tag{5.15}$$

引入变量 θ 只是为了数学目的; 每当我们把一个单体加到一个分子中, 我们都必须插入 θ 的附加幂.

F_0 的构造分两步进行. 首先, 我们观察第一单体所有可能的连接, 如图 5.11 所示 (对于 $z = 3$). 对于每个横向树, 有另一个生成函数 $F_1(\theta)$. 通过 F_1 我们可以将图 5.11 翻译成方程

$$\begin{aligned} &F_0(\theta) = (1-p)^z + zp\theta F_1(1-p)^{z-1} + z\frac{(z-1)}{2}\times \\ &(p\theta F_1)^2(1-p)^{z-2} + \cdots + (p\theta F_1)^z = (1-p+p\theta F_1)^z \end{aligned} \tag{5.16}$$

例如, 计算中的第二项对应于从根开始的一个单反应键. 该键 (因子 p) 带来一 [144]
个新单体 (因子 θ), 并可能带来一个横向树 (因子 F_1), 来自于根的另外 $(z-1)$ 个可及的官能团是未反应的 [因子 $(1-p)^{z-1}$]. 最后, 对于这种单反应键有 z 种选择 (因子 z). 式 (5.16) 总括了在根上反应 $0, 1, 2, \cdots, z$ 个键的全部概率, 所有不同的概率都是互斥的, 并且是独立的. 我们现在可以对 F_1 写出一个类似方程. 区别在于当我们处理第二单体时, 已知该单体上有一个化学官能团已经反应. 因此, 图 5.11 须用图 5.12 代替. 这里的一个优点是新 "支化" 包含**相同**的函数 F_1. 图 5.12 给出了 F_1 的**闭合**方程

$$F_1 = (1-p+\theta pF_1)^{z-1} \tag{5.17}$$

① 在经典理论中对 t 的计算是非平凡的, 请参看 M. Gordon, *Proc. Int. Rubber Conf.*, Moscow, 1969.

② 我们陈述的思路按 M. Gordon, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **268A**, 240(1962).

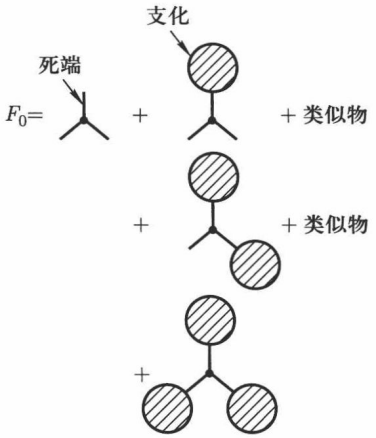


图 5.11　第一单体所有可能的连接 ($z = 3$)

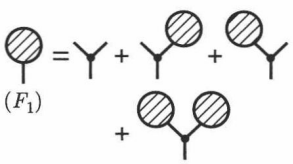


图 5.12　第二单体所有可能的连接

从这个定律我们可以推导出 $F_1(\theta)$, 于是还可以推导出 $F_0(\theta)$, 能给出所有的统计性质. 例如, 考虑

$$F_0(\theta = 1) = \sum_n w_n(p)$$

当低于阈值时, 我们期望只有有限的团簇. 全部团簇尺寸的概率 w_n 之和必须为 1, 但当 $p > p_c$ 时, 还有另一个概率——即起始单体可能属于无限大团簇, 这种事件有概率 $S_\infty(p)$ (凝胶分数). 于是

$$F_0(\theta = 1) = 1 - S_\infty(p) \tag{5.18}$$

[145]　固定 $\theta = 1$, 我们可以从式 (5.17) 中求解 F_1, 或者更方便地求解 p 作为 F_1 的函数. 这里有两个根

$$\begin{cases} p = \dfrac{1 - F_1^{1/(z-1)}}{1 - F_1} \\ p = \text{不确定量} \quad \text{假若 } F_1 = 1 \end{cases}$$

$F_1(\theta = 1)$ 作为 p 的函数, 其完整图形示于图 5.13. 在 p 的临界值 $p_c = 1/(z-1)$ 处, 两条支线相互交叉. F_0 作为 p 函数的作图也非常类似于图 5.13. 从此图中

可得到凝胶分数 $S_\infty = 1 - F_0$. 这个图从阈值开始是线性的, 即在此理论中式 (5.8) 的指数 β 是 1. 通过类似的讨论, 我们发现 $\gamma = 1, \nu = 1/2$.

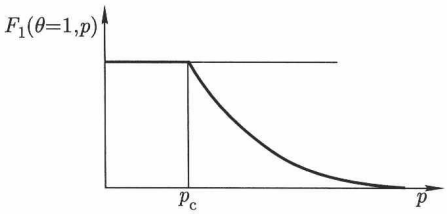


图 5.13 $F_1(\theta = 1)$ 作为 p 的函数图形

这里讨论的树近似具有重要意义, 但具有**平均场**理论的局限. 从根本上说, 我们让链生长, 忽略其形状和占有概率的任何可能的畸变, 它们是排除体积效应和环化效应的结果. 这就是真实指数与平均场数值之间差别的来源.

5.2.6 经典理论在六维中有效

在第 1 章中, 我们发现在维数 (d) 等于或大于 4 时**线形**链变成理想链. 对于在这里感兴趣的**支化**链, 我们期待有相似性质. 但是, 支化链比线形链更紧密, 这就要求更高的维数去达到一种结构, 该结构足够 "开放" 而成为理想状态. 这里我们通过定性方法来讨论, 其基础是 Ginsburg 相变的观念, 最近转用到溶胶–凝胶的相变上[32].

对平均场 (经典) 指数的偏离归因于关联体积 $\Omega = \xi^d$ 中的凝胶分数的涨落. 假定保留经典指数, 我们将估计这些涨落, 并观察与平均凝胶分数相比它们是大还是小. 我们将发现, 一旦维数 d 大于 6, 这些涨落确实很小: 因此在这种情况下, 假定经典行为是正确的. [146]

在体积 Ω 中, 属于无限大团簇的座平均数是

$$\tilde{\nu}_{\mathrm{gel}} = S_\infty(p)\left(\frac{\xi}{a}\right)^d \sim \Delta p^{\beta-\nu d} \tag{5.19}$$

现在我们来看 ν_{gel} 的涨落 (称为 $\delta\nu_{\mathrm{gel}}$) 或属于有限团簇的座数 ν_{c} 的涨落 $\delta\nu_{\mathrm{c}}$. 这两者是相互联系的, 因为 $\nu_{\mathrm{g}} + \nu_{\mathrm{c}}$ 的和是在体积 Ω 中总座数并且是恒定的. 因此, $\delta\nu_{\mathrm{g}} = -\delta\nu_{\mathrm{c}}$. 方均 $\delta\nu_{\mathrm{c}}^2$ 容易计算: 因为每个座 (平均来说) 都与其他 N_{w} 个座相联系, 有

$$\delta\nu_{\mathrm{c}}^2 \cong \nu_{\mathrm{c}} N_{\mathrm{w}} \tag{5.20}$$

在阈值附近, 凝胶分数很小, ν_{c} 基本上等于总座数 $(\xi/a)^d$. 因此

$$\delta\nu_{\mathrm{g}}^2 = (\delta\nu_{\mathrm{c}})^2 = \left(\frac{\xi}{a}\right)^d N_{\mathrm{w}} \cong \left(\frac{\xi}{a}\right)^d \Delta p^{-\gamma} \tag{5.21}$$

现在我们可以把涨落与平均值相比, 并且观察涨落是否真的危险. 我们定义

$$x = \delta\nu_g^2/(\nu_g)^2 \cong \Delta p^{-\gamma-2\beta+\nu d} \tag{5.22}$$

现在我们把经典指数 ($\gamma = 1, \beta = 1, v = 1/2$) 代入这一公式, 得出

$$x = \Delta p^{-3+d/2} \tag{5.23}$$

我们的结论是: 当 $d > 6$ 时, 在临界点附近 x 很小, 涨落并不危险, 平均场方法有意义[29,30]. 但是, 这里有一个临界维数 $d_c = 6$, 低于此维数平均场观点不是
[147] 自洽的. 事实上, 我们的世界只有远小于 d_c 的 d 值 ($d = 3$), 这就解释了树近似在实际中如此不适用的原因.

5.2.7 硫化的特殊情况

存在有一种溶胶–凝胶转变, 可以期望树近似给出阈值附近正确的临界行为. 情况正是这样: 我们从线形链 (聚合度 $N \gg 1$) 的**浓密**体系开始并且使其交联. 一个典型的实际例子是橡胶的硫化[1].

5.2.5 节的树近似理论可以直接应用到这种情况. 唯一的特殊点是官能度 z 变得非常大; 假若每个单体都是交联的参与者, 我们则有 $z = N$. 于是, 阈值很低, 即 $p_c = 1/(z-1) \cong N^{-1}$. 在阈值附近我们预期经典指数. 文献 [32] 对这个问题有详细的讨论. 为了在简单物理基础上理解这个问题, 讨论与一给定链 (熔体中) 直接交联的链数 (P), 还是很方便. 一条特定链 C 跨越的空间区域具有体积 $R_0^3 = N^{3/2}a^3$, 而单位体积的链数为 $1/Na^3$. 对于交叠在体积 R_0^3 中的任意链 C′, 肯定在某些点上与 C 直接接触, CC′ 接触数具有数量级 $N^2a^3/R_0^3 \sim N^{1/2}$.

这样, 链 C′ 可能与 C 连接的总数具有数量级

$$P \cong \frac{1}{Na^3}R_0^3 \cong N^{1/2} \tag{5.24}$$

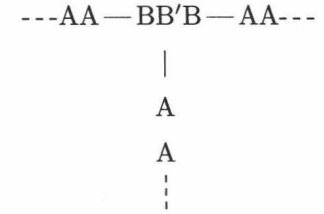
我们看出, P 比 1 大得多. 这保证了对平均场图景的所有偏离都是很弱的. 于是, 这种溶胀–凝胶转变可通过树近似正确描述.

注记 这种从逾渗指数到平均场指数的跨越可能发生在不是硫化的其他情况中. 例如, 考虑一个双官能团单元 AA 和一个三官能团单元 B B′B 之间的缩合反应①, 这里一个基团 (B′) 的反应性远不如其他两个基团 (BB). 那么早期的聚合产物是线形链

---AA—BB′B—AA---

[148] 并且只在后一阶段中通过官能团 B′ 发生支化, 产生的结构如下

① 作者感谢 R. Audebert 和 M. Adam 指出了这种可能性.



总体来说, 在溶胶 → 凝胶转变附近, 我们涉及预先存在长链的交联: 假若这些链相当浓, 那么上述讨论可以采用, 并且预计有平均场行为的趋势. 这样, 许多实际例子可能介于逾渗与平均场之间. 这可以 (至少是部分地) 解释不同体系中测得的临界指数差异很大的原因.

5.2.8 稀释效应: 凝胶与沉淀的竞争

很明显, 逾渗模型是任何凝胶化过程十分粗略的代表. 现在我们要讨论两种可能的批评: (i) 单体不在点格上, 而是**无序的**; (ii) 在许多实例中, 单体与**溶剂**混合, 在逾渗模型中缺乏这个特征.

从我们的观点出发, 第一种效应可能不重要, 当我们放弃点格, 代之以 z 官能单体的无规浓密系集, 可能应对阈值 p_c 作某些校正; 但是我们期望临界指数不变①.

第二种效应 (稀释) 更为重要. 正如我们所见, 当单体通过化学键连接在一起时, 它们倾向于在溶剂中形成团簇, 即发生沉淀. 因此, 就存在凝胶化与沉淀之间的竞争, 这对于许多实际应用是重要的.

在逾渗模型中, 单体紧密堆砌. 该模型描述了在熔体中多官能聚合. 假若稀释反应, 将会发生什么呢? 当固定反应水平 p 时, 我们就对单体强加了一定的条件. 它们不能在点格上无规散布, 因为这样将不能给出正确的 p 值. 因此, [149]
稀释引出了**关联物体间的逾渗**问题. 最近已经收集到这一问题的数据[34]. 这里我们对极好的 (无热) 良溶剂提出这个问题, 再次采用点格模型. 每个格座 (i) 必须被一个单体占据 (占据数 $n_i = 1$) 或被一个溶剂分子占据 ($n_i = 0$).

我们假定, 只要两个相邻座 (i, j) 被两个单体 ($n_i n_j = 1$) 占据, 就在两个单体间立刻形成化学键. 用这个模型, 我们想在给定浓度 $\Phi = \langle n_i \rangle$ 和给定反应键数目 R 下研究反应槽中的情况

$$R = \sum_{i>j}{}' \langle n_i n_j \rangle$$

① 在一些固态相转变中, 晶格中无序的引入改变了指数, 但可以知道逾渗不属于这种[33].

式中求和 $\sum'$ 限制在最近邻的座对. R 与反应键分数 p 的关系是

$$p = R/R_{\max}$$

式中的极大值 $R_{\max}$ 等于 $N_s\Phi z/2$(N_s 是格座的数目). 为了理解这点, 注意单体数是 $N_s\Phi$, 并且注意所有单体在总体积一部分中聚结的地方达到极大交联. 于是, 每个单体与 z 个其他单体连接, 且配对数为 $N_s\Phi z/2$ (忽略表面修正).

对于在良溶剂中的凝胶化, 我们的模型可以通过状态和或配分函数来描述

$$Z = \sum_{(n_k)} \delta\left(\sum_j n_j - N_s\Phi\right)\delta\left(\sum_{ij} n_i n_j - R\right)$$

一般说来, 更方便的是消去以 Φ 和 R 表示的约束, 并且不去计算 Z, 而要计算相关的巨配分函数 Ξ

$$\Xi = \sum_{(n_k)} \exp\left[\alpha\sum_i n_i + \beta\sum_{ij}{}' n_i n_j\right]$$

式中 e^{α} 是单体的逸度, e^{β} 是键的逸度. 它们与 Φ 和 R 的关系具有标准形式

$$N_s\Phi = \frac{\partial \log \Xi}{\partial \alpha}$$

$$R = \frac{\partial \log \Xi}{\partial \beta}$$

[150] 实际上, R 是 β 的递增函数. 对于 $\beta = 0$ (单体间无关联), 我们有

$$\langle n_i n_j\rangle = \langle n_i\rangle\langle n_j\rangle = \Phi^2$$

$$R_{\beta=0} \equiv R_0 = N_s z\Phi^2/2$$

这对应于反应刚开始后的情况. 在以后的时间, R 的增长超过 R_0, 并且 β 是**正的**.

在这点上, 观察到 Ξ 刚好有所谓 "格子气体模型" 的配分函数形式是很有用的. 在这个模型中, 每个 n_i 都表示一个原子对一个格座的占据, 而相邻的原子具有相互吸引能 $-J$. 格子气体的温度是 J/β. 因为吸引能 J, 该模型给出了液/气转变的等温式.

我们的凝胶化问题具有类似的特征: 在反应槽中, 甚至溶剂是极好的良溶剂, 假若反应接近完全, 那么生成的支化高聚物将倾向于分凝. **化学键等同于相互吸引作用**.

这一点非常重要, 可以解释在凝胶制备中遇到的许多难题. 为了更精确一些, 可以讨论图 5.14, 对于我们的体系给出了以变量 Φ (浓度) 和 β^{-1} (相应格

子气体的温度) 表示的相图. 这个相图显示了一个被共存曲线 Γ 限制的单相区 (对应于空间均相体系). 这个单相区本身被溶胶–凝胶转变线 Δ 分成两部分, 有以下特征.

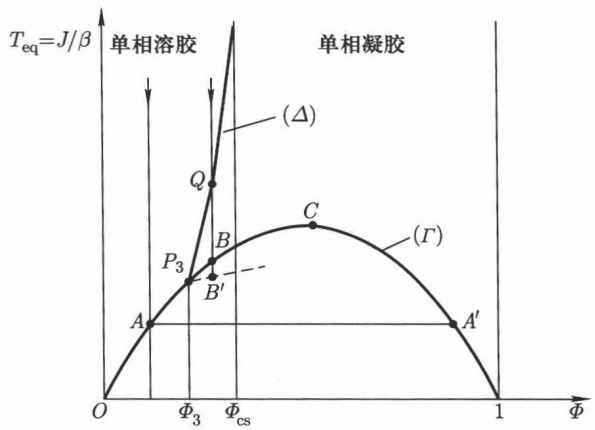


图 5.14 良溶剂亚浓溶液中凝胶体系的相图. Φ 是单体浓度 (并且每个单体都是多官能团的). T_{eq} 表示等效温度, 当化学反应过程进行时它从无穷大下降到低值. 正文中所采用的特殊模型假设单体一接触就瞬时反应. 但是相图的定性特征是普遍的

(i) 对于高的等效温度 β^{-1}, Δ 线达到一条渐近线 $\Phi = \Phi_{cs}$. 这一区域 (具有无规分布单体) 对应于所谓 "座逾渗". 对于各种不同的点格, Φ_{cs} 的数值是已知的. 对于座逾渗的临界指数 $\beta, \gamma, \nu, \cdots$ 与键逾渗的相应指数完全相同.

(ii) 在低 β^{-1} 下, 对于固定的 Φ, 关联增大, 凝胶相变得更占优势. 这种效应的平均场计算已完成, 见 R. Kikuchi, *J. Chem. Phys.* **53**, 2713 (1970) 和 A. Coniglio, *Phys. Rev. Lett.* **B13**, 2194 (1976).

因此, 在图 5.14 中 Δ 线移向 Φ 低的一边.

(iii) 最后, Δ 线与共存线相交于确定点 P_3. 注意, 总的来说, P_3 与共存线的临界点 C 相当不同 (P_3 发生在低得多的浓度).

已经建立了相图的定性结构, 现在我们可以考虑某些典型的反应路径. 在所有情况下, 我们从 Φ 的某一固定值开始, 并让反应进行, R 从 R_0 增加到 [151]
R_{max}. 这对应于等效温度 β^{-1} 的逐渐降低 (从 $+\infty$ 到 0). 从图 5.14 中我们可以发现依赖于浓度的三种情况.

(i) 假若 $\Phi < \Phi_3$, 在点 A 之上将保持为溶胶, 到达点 A 处将有一些凝胶开始在溶胶中沉淀 (凝胶浓度用 A' 来表示).

(ii) 在中等浓度 ($\Phi_3 < \Phi < \Phi_{cs}$) 的情况, 我们又从溶胶开始, 在点 Q 得到均相凝胶. 对于这种溶胶–凝胶转变, 临界指数仍具有逾渗形式, 其原因如下: 在点 Q, 由化学键施加于**单体**的关联范围 ξ_c 是有限的 (因为 Q 与临界点 C 不

一致). 这样一来, 适当重新定义多官能团单元 (令它们大于 ξ_c), 我们总是可以回到简单逾渗问题. 假若我们超过了溶胶–凝胶转变阈值, 将会发生什么? 在足够高的反应水平下, 我们达到点 B, 很自然会想到此瞬时将发生某种分凝.
[152] 但是, 事实并非如此, 因为我们正在处理凝胶: 交联阻止了宏观分凝. 在一个局部尺度 (尺度与交联间的距离可比) 上, 分凝可能发生, 但这要求更高的反应速率, 并且应该在低于 B 的点 B' 处发生. 这些 "微相分凝" 在实际制备凝胶中非常重要, 但仍然理解不够.

(iii) 在高浓度 $\Phi > \Phi_{cs}$ 下, 我们的模型给出了瞬间凝胶化, 在这个区域中, 很明显需要一个更详细的模型, 该模型允许接触而不必反应.

概括地说: 有溶剂存在的凝胶化过程常常引起凝胶块趋于分凝. 但是, 通过对反应槽中浓度的适当选择, 仍然可能观察到明确的溶胶–凝胶转变. 这种情况观察的临界指数仍可能是逾渗模型. 在无热溶剂中线形链和交联剂的混合物达到准平衡的情况下, 后一种表述被证明更正式一些①.

5.3 良溶剂中的凝胶

现在我们把焦点集中到完全超过凝胶化阈值的凝胶. 我们假设它们在良溶剂中制备, 并且在研究时刻它们同样也在良溶剂中. 假若我们想避免分凝效应和由此产生的不均匀性, 这是最好的情况. 同样, 为了简便, 我们也把注意力集中到**标准**凝胶上, 这种凝胶中的相邻交联点间单体的数目 N 是明确定义的. 对于这些凝胶, 经典图像来自于 Flory[1], 它非常成功. 这里我们采用不同的语言来表述.

5.3.1 $c^\star$ 定理

让我们从良溶剂中 (排除体积参数 $v = a^3(1-2\chi) > 0$) 链 (聚合度 N) 的溶液开始. 链相互排斥, 正渗透压 Π 的存在反映了这一点.

现在我们开始把链连接到一起, 例如, 通过链端与确定的 z 官能团分子 (z 等于 3, 4 等) 反应, 并且选择链的密度. 链尽可能彼此分凝; 但是, 因为交联, 每个线团必须保留与其相邻线团接触. 这种净的结果示于图 5.15.

[153] 我们所得的是紧密堆砌线团的系集, 线团被交联封结在一起. 这种情况使人回想起亚浓溶液中的重叠阈值 (第 3 章). 因此, **凝胶自动保持浓度 c 与 $c^\star$ 成正比**.

① T. C. Lubensky 和 J. Isaacson, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 829 (1978); *Phys. Rev. Lett.* **42**, 410(E) (1979); *Phys. Rev.* **A20**, 2130 (1979).

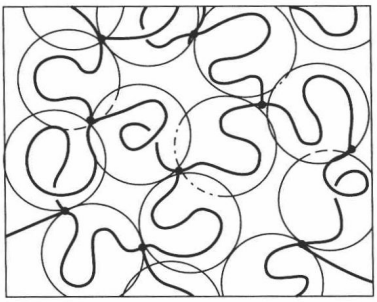


图 5.15 良溶剂中的标准凝胶

在任意 $\chi < 1/2, c^\star$ 的详细公式在第 4 章中已求得 [式 (4.50)], 这给出

$$c = k(z)c^\star = k(z)N^{-4/5}v^{-3/5}a^{-6/5} \tag{5.25}$$

式中 $k(z)$ 是一常数; 其数量级为 1, 依赖于交联的官能度 z 和制备条件.

式 (5.25) 概括了**Flory 的凝胶理论**[1]. 改变溶剂的化学本质等于改变排除体积参数 v; 假若 v 增加 (更好的溶剂), $c^\star$ 将下降 (溶胀). 式 (5.25) 已由许多凝胶体系的宏观测量所确证. 在实验上, 重要的是等待足够长的时间以确定真正与溶剂平衡. 因为我们不能搅拌体系, 浓度只能缓慢通过扩散过程达到均匀. 平衡时间数量级为 L^2/D, 式中 L 是样品的尺寸, D 是扩散系数. D 的典型数值在 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ cm^2/s 的范围, 所得的平衡时间大约为一天.

5.3.2 凝胶中的对关联

在与式 (5.25) 类似公式的原始推导中, Flory 假定链为高斯统计, 再加上对排斥能的平均场估计[1]. 他的理论是成功的. 由此科学界自然得出结论: 在 [154]
溶胀凝胶中作为很好近似可认为链是高斯链. 这种观点是完全错误的, 其原因如下.

Flory 的计算相当类似于他对良溶剂中单链的讨论, 这一讨论在 1.3 节中我们作了分析. 在这种情况下, 我们发现极好的结果来自于两个重要近似的相互抵消——一个与高斯统计学的应用有关, 一个则由于忽略了链间的关联. 对于溶胀凝胶会发生同样的抵消; 该理论的成功并不能向我们保证链是高斯链.

在凝胶中对关联的正确结构可从图 5.16 中了解. 在短距离下, 关联函数

$$g(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{c}[\langle c(0)c(\boldsymbol{r})\rangle - c^2]$$

完全由一条链内的关联控制, 并且遵循 Edwards 定律 [式 (1.31)]. 只有当 $g(\boldsymbol{r})$ 值低至数量级 $c = kc^\star$ 时, 凝胶相的存在才影响关联. 这一交叉点对应于可与

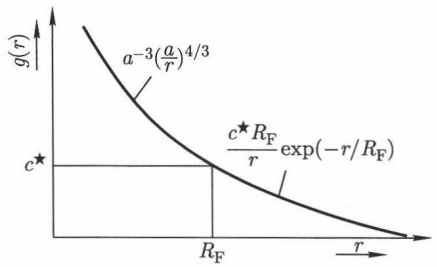


图 5.16　$g(r)$ 与 r 的函数图形

单个线团尺寸 R_F[由式 (4.49) 给出] 相比的 r 值. 在更大距离下, 密度涨落受到凝胶宏观刚度的限制, 而 $g(\boldsymbol{r})$ 在空间中很快衰减.

后一种陈述可以更加精确. 应根据长波长弹性理论的普适形式, 对应有 (每 1 cm^3) 自由能

[155]

$$F = \frac{1}{2}E\left(\frac{\delta c}{c}\right)^2 + \frac{1}{2}L\left[\nabla\left(\frac{\delta c}{c}\right)\right]^2 + \text{更高梯度项} \tag{5.26}$$

式中 δc 是浓度的局部变化, E 是本体刚度, L 表示更高阶的校正 (通常忽略连续弹性). 因为唯一可及的特征长度是 R_F, 标度意思是

$$L \cong ER_F^2 \tag{5.27}$$

进行傅里叶变换, 式 (5.26) 给出了不同波矢量 q 各项的求和

$$F = \frac{1}{2}\sum_q \left(\frac{\delta c_q}{c}\right)^2 (E + Lq^2)$$

将均分定理应用于每个模式 q, 我们得到

$$\frac{1}{c^2}\langle(\delta c_q)^2\rangle = \frac{T}{E + Lq^2} \quad (qR_F < 1) \tag{5.28}$$

注意式 (5.28) 只适用于 $qR_F \ll 1$, 因为式 (5.26) 假设缓慢的空间变化. 回到真实的空间, 我们可以把式 (5.28) 变换成

$$g(\boldsymbol{r}) = \frac{cT}{4\pi L}\frac{1}{r}\exp -\left[r\left(\frac{E}{L}\right)^{1/2}\right] \quad (r > R_F) \tag{5.29}$$

$$\cong \frac{N}{R_F^2}\frac{1}{r}\exp -\left(\text{constant}\frac{r}{R_F}\right) \tag{5.30}$$

在式 (5.30) 中系数的标度形式已从在 $r = R_F$ 处的要求而分别得出, 关联函数 $g(r)$ 与平均浓度 $c(\sim c^\star)$ 必须可以比较. 这样, 我们讨论的一个副产物是

给出 [通过式 (5.30) 和 (5.29) 的比较] 弹性模量的标度形式:

$$E \cong \frac{L}{R_{\mathrm{F}}^2} \cong \frac{c^\star}{N} T \cong \frac{cT}{N} \tag{5.31}$$

图 5.15 包含的整个图景可以通过适当的 "链滴" 来简单表示. 对于每条链 (N 单体), 我们缔合成尺寸为 R_{F} 的链滴. 链滴本质上紧密堆砌 (准确的堆砌形式依赖于凝胶的官能度和制备条件). 在一个链滴内, **关联具有排除体积形式**, 即链滴不是高斯型的. 相邻的链滴由于弹性力而偶合; 用式 (1.45) 来预 [156]
计一个链滴的弹簧常数, 我们容易重新推导出式 (5.31).

原则上, 这个图景可以通过不同的散射测量加以验证. Strasbourg 小组[35] 已经得到凝胶的中子散射数据. 但是, 主要应强调, 在不同形式的测量中凝胶结构的一定部位是被**标记**的; 特别是使交联点氘化, 并测量它们之间的关联相对容易一些. 所得到的衍射图非常类似于**非晶态固体**的衍射; 交联保持一定的平均距离 (或数量级 R_{F}), 这就产生了散射图中的弥散峰 (在 $q \sim 1/R_{\mathrm{F}}$ 处). 两个交联点不能靠得很近; 否则两个相邻链滴之间有大的重叠, 并且能量将变得相当大.

在 Benoit 的鼓励之下, 针对具有相同几何特征和相同浓度[35] (图 5.17) 的星形高分子**溶液**, 采用标记中心同样进行了类似的实验. 这两种情况的散射图都是相同类型. 既然这两个体系都是在 $c = c^\star$ 处, 并且非常类似于硬球的浓密流体, 所以这并不令人吃惊.



图 5.17 凝胶与星形高分子溶液 (注意它们的几何特征和浓度相同)

5.3.3 溶胀凝胶的弹性

在式 (5.31) 中我们已经看到, 凝胶的体积模量应该标度为 $(c/N)T$. 对于更容易进行实验的剪切模量, 类似的标度律同样也应该成立 (由于我们只对标度性质感兴趣, 在后文中对于这两个模量都用相同的符号 E). 通过改变溶剂的质量 (即 v) 或链的长度 (即 N), 都有可能验证式 (5.31). 我们记得, c、v 和 N 总是通过 $c^\star$ 理论 [式 (5.25)] 联系起来.

对于给定的溶剂 (固定 v), 在式 (5.31) 和 (5.25) 之间消去 N 通常很方便,

得到

[157]
$$E \cong Tc^{2.25}(v^{3/4}a^{3/2}) \tag{5.32}$$

因此, 弹性模量应该标度为浓度的 2.25 次幂. Belkebir-Mrani[36] 近期的弹性数据已经沿这种思路[38] 重新分析. 假若**固定官能度** z(式 5.32 中的数值系数依赖于 z) 进行比较, 他们也证明指数接近 2.25.

对于固定的 N 和可变质量的溶剂, 弹性模量应该用浓度线性标度 ($E \cong cT/N$), 这同样也得到很好确证.

上述讨论仅限于线性弹性——即限于应力 (σ) 和形变 (λ) 之间的关系具有如下形式

$$\sigma = E(\lambda - 1) \tag{5.33}$$

(对于纵向形变, 我们将 λ 定义为样品拉伸后的长度与静止长度的比率.) 当 $\sigma \ll E$ 时, 可以得到此形式. 相反的极限, 即 $\sigma \gg E$, 将更有趣. 遗憾的是, 凝胶常常在低 σ 值破损, 这些强形变很难研究. 但是, 由于应力对单个链的非高斯特征很敏感, 这些强形变非常重要. 1.4 节表明, 溶胀链的力和伸长之间有非线性关系; 这应该显示在 $\sigma(\lambda)$ 中. 对于恒定 c 的①纵向拉伸, 预示为[37]

$$\sigma = E\lambda^{5/2} \quad (\text{实际凝胶};\ \sigma \gg E) \tag{5.34}$$

将此与高斯链定律相比较:

$$\sigma = E\lambda^{2} \quad (\text{高斯凝胶};\ \sigma \gg E) \tag{5.35}$$

因为高斯链具有线性弹簧行为, 平方律的出现会使一些读者吃惊. 原因很简单: 当我们极大拉伸样品时, 它的横向面积减小, λ 的幂指数会额外增大

[158] 1 而使 σ (它是单位截面积上的力) 增加. 真正有趣的特征是式 (5.34) 和 (5.35) 之间的不同, 这反映了溶胀链强拉伸的 Fisher-Pincus 标度律 [式 (1.47)]. 我们希望溶胀凝胶快速拉伸 (断裂前) 的研究将很快成为可行.

5.3.4 亚稳界分离

现在我们将讨论扩充到稍微复杂的情况. 我们从良溶剂中溶胀凝胶开始, 然后稍稍降低溶剂的质量, 通常简单降低温度就可做到这一点. 接着会发生什么呢? 答案依赖于制冷过程的速度.

(i) 假若制冷很慢, 我们就有凝胶的平滑收缩; 当溶剂真的变成劣溶剂时, 我们可以达到 "塌缩转变", 此时凝胶排除绝大部分溶剂.

(ii) 假若制冷相当快 (数分钟而不是一天), 那么不会发生溶剂排除, 并且我们的工作在固定的浓度下能有效进行. 但是, 即使在溶胀凝胶中, 不稳定性也可能发生[39]: 我们发现了浓密和稀释交替的一些小区域.

① 由于实验必须相对较快地进行, 所以凝胶在拉伸中不改变它的溶剂含量.

在 Flory 的凝胶理论内可以很好描述这些结果. 通常对于链用格点模型, 这对应于自由能的形式为

$$\frac{1}{T}F\Big|_{\text{site}} = (1-\Phi)\ln(1-\Phi) + \chi\Phi(1-\Phi) + Q\frac{3R^2}{Na^2}\frac{c}{N} \tag{5.36}$$

注意与溶液 [式 (3.7)] 的差别: 1) 链的平动熵 (Φ/N $\ln\Phi$) 不出现, 因为链是连接的; 2) 有弹性能量项, 可取理想链的形式. R 表示一条链的尺寸, 并且通过下式可将它与 $\Phi = ca^3$ 联系起来

$$\frac{c}{N}R^3 = 1 \tag{5.37}$$

最后, Q 是一个数值系数, 它依赖于官能度和制备条件, 并且对它了解甚少. (Flory 原始的理论包含更多项, 目的是对小 R 的弹性行为有更精确的描述, 但是不能认为这些项完全有理, 并且它们在第 (ii) 种情况下不起作用; 所以我们有计划地略去它们.)

平衡条件对应于每个单体能量 F_{site}/Φ 的极小值. 应当对 Φ 求极小, 但是我们必须记住 Φ 和 R 是由式 (5.37) 产生联系的. 求极小给出尺寸 R 和温度之间的关系 [温度是通过 χ 或 $v = a^3(1-2\chi)$ 引入的, 这种关系定性表示于图 5.18. 对于 $v > 0$, 曲线是平滑的——凝胶逐步收缩. 最终在 $v < 0$, 溶剂被完全排出. [159]

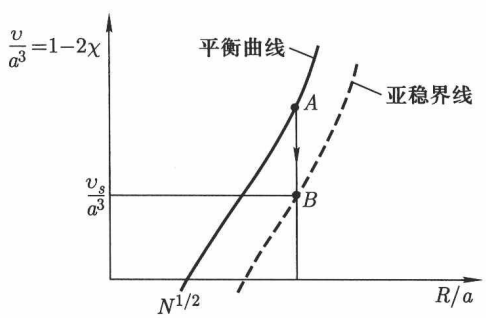


图 5.18 凝胶的平衡与亚稳界分离

现在让我们转到更有趣的过程, 即 v 减小, 但浓度 Φ 没有足够的时间弛豫. 于是, 存在发生分凝的倾向——浓度的涨落增大. 这等于是说, 体积模量 E 变得更小, 最后在确定的温度 $T_s(\Phi)$ 下变为零. 忽略因应力的张量本质所产生的所有复杂性, 我们可以将 E 写为渗透压 Π 的导数

$$E = \Phi\frac{\partial\Pi}{\partial\Phi} \tag{5.38}$$

式中 Π 的定义通常由式 (3.12) 给出, 即

$$a^3\Pi = \Phi^2 \frac{\partial}{\partial \Phi}\left(\frac{F_{\text{site}}}{\Phi}\right) \tag{5.39}$$

当将式 (5.36) 形式的自由能应用于式 (5.38) 和 (5.39) 时, 可以发现在确定的亚稳界曲线上 E 达到 0. 假若从图 5.18 中点 A 所对应的确定的 Φ 值 (或确定的 R) 开始, 我们可以减小 v 到点 $B(v = v_s)$, 保持凝胶稳定. 假若我们超出了点 B, 则发生微区脱水.

[160]

在点 B 附近, 涨落很大, 在小角度处光散射强度 I 倾向发散. 在 Flory 型的平均场理论中, 发散的形式为 $I \sim (v - v_s)^{-1}$. 这与 Tanaka 的数据[39] 可比. 但是, 在这个问题中, 由于每个链滴只与有限数量的其他链滴相互作用 ($P \sim 1$), 因此没有理由相信指数是平均场类型.

联系到这种亚稳分解, 假若我们从良溶剂开始, 最初半径 R 是极度溶胀的. 因此, 排除体积参数最终值 v_s 仍为较大正数; χ_s 比 1/2 小得多. 因此, **我们不需要不良溶剂来脱水收缩**; 所需要的只是溶剂质量稍微降低. 对于凝胶中频繁的不均匀性, 这是另一个原因.

低于亚稳界的区域所知甚少. 依赖于具体条件, 我们期望微区是层状、棒状或球形的. 假若我们等待足够长的时间, 那么随着溶剂排除的趋势增大, 一些微区能够凝聚. 这里的问题使人想起冶金学中某些情况, 但是对于微区原位研究有效的物理技术是不多的. 在第 7 章中, 我们回来讨论亚稳界转变的某些**动力学**特征, 这些特征已由 M. I. T 小组发现.

5.3.5 小结

溶胀凝胶遵循与制备条件无关的简单标度律. 凝胶可以想象为相邻链滴的集合, 每个链滴都由一条链缔合而成, 且具有非常类似于单链的性质. 链滴不是高斯型的. 但是, 建立在高斯统计学基础上的 Flory 模型很好地描述了凝胶性质——幸亏误差明显相互补偿. 稍微降低溶剂质量便足以在凝胶中引起亚稳相分离.

参考文献

[1] P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953. K. Dusek, W. Prins, *Adv. Polym. Sci.* **6**, 1, (1969).

[2] *Polymer Networks*, A. Chompff and S. Newman, Eds., Plenum Press, New York, 1971.

[3] "Gel and gelling processes," *Discuss. Faraday Soc.* **57** (1974).

[4] G. Allen, P. Egerton, D. Walsh, *Polymer* **17**, 65 (1975).

[5] P. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 3096 (1941). [161]

[6] G. Beinert, A. Belkebir-Mrani, J. Herz, G. Hild, P. Rempp, *Discuss. Faraday Soc.* **57**, 27 (1974).

[7] J. G. Vail, *Soluble Silicates*, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1952.

[8] P. G. de Gennes, *Phys. Lett.* **28A**, 725 (1969).

[9] P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press, London, 1976.

[10] H. L. Frisch, D. Krempner, K. Frisch, T. Kwei, *Polymer Networks*, A. Chompff and S. Newman, Eds., p. 451, Plenum Press, New York, 1971.

[11] G. Stainby, *Recent Advances in Gelatin and Glue Research*, Oxford University Press, London, 1958. P. Flory, R. Garret, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4836 (1958). P. Flory, E. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 451 (1960).

[12] T. Bryce *et al.*, *Discuss. Faraday Soc.* **57**, 221 (1974).

[13] 对于螺旋状大分子的物理学导引参见 T. Birshtein, O. Ptitsyn, *Conformations of Macromolecules*, Interscience Publishers, New York, 1966.

[14] L. Rogovina, G. Slonimskii, *Russian Chem. Rev.* **43**, 503 (1974).

[15] S. F. Edwards, *Polymer Networks*, A. Chompff and S. Newman, Eds., p. 83, Plenum Press, New York, 1971.

[16] W. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **11**, 45 (1943). W. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **12**, 125 (1944). B. Zimm, W. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **17**, 1301 (1949).

[17] G. R. Dobson, M. Gordon, *J. Chem. Phys.* **43**, 705 (1965). M. Gordon, G. Scantlebury, *J. Chem. Soc.* **1** (1967). M. Gordon, G. Scantlebury, *J. Polym. Sci.* **C16**, 3933 (1968). M. Gordon, T. Ward, R. Whitney, *Polymer Networks*, A. Chompff and S. Newman, Eds., p.1, Plenum Press, New York, 1971.

[18] D. Stauffer, *J. C. S., Faraday Trans. II* **72**, 1354 (1976).

[19] P. G. de Gennes, *J. Phys. (Paris) Lett.* **37L**, 1(1976).

[20] S. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 574 (1973).

[21] J. W. Essam, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, C. Domb and M. Green, Eds., Vol.2, p.197, Academic Press, New York, 1972.

[22] W. Burchard, K. Kajiwara, J. Kalal, J. Kennedy, *Macromolecules* **6**, 642 (1973).

[23] K. Kajiwara, W. Burchard, M. Gordon, *Br. Polym. J.* **2**, 110 (1970).

[24] K. Kajiwara, M. Gordon, *J. Chem. Phys.* **59**, 3623 (1973).

[25] C. Peniche-Covacs, S. Dev, M. Gordon, M. Judd, K. Kajiwara, "Gel and gelling processes," *Discuss. Faraday Soc.* **57**, 165(1974).

[26] D. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.* **11**, 439 (1967).

[27] B. Last, D. Thouless, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1719 (1971).

[28] R. Fisch, A. B. Harris, *Phys. Rev.* **18B**, 416 (1978).

[29] G. Toulouse, P. Pfeuty, *Introduction aux Groupes de Renormalisation*, Presses Universitaires de Grenoble, France, 1975.

[30] A. B. Harris, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 327 (1975).

[31] P. G. de Gennes, *Biophysics* **6**, 715 (1968).

[32] P. G. de Gennes, *J. Phys.* (*Paris*) *Lett.* **38L**, 355 (1977).

[162] [33] A. B. Harris, T. Lubensky, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 1540 (1974).

[34] E. Stoll, C. Domb, T. Schneider, *Israel Acad. Sci.* **13** (2), 303 (1978).

[35] H. Benoît *et al.*, *J. Polym. Sci. A*2 **14**, 2119(1976). 同样见参考文献 [36, 37].

[36] A. Belkebir-Mrani, 博士论文, Strasbourg, 1976. 同样见参考文献 [6].

[37] S. Daoudi, *J. Phys.* (*Paris*) **38**, 1301 (1977).

[38] J. P. Munch *et al.*, *J. Phys.* (*Paris*) **38**, 971 (1977).

[39] T. Tanaka, S. Ishiwata, C. Ishimoto, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 771 (1977).

第二篇
动 力 学

第 6 章

单链动力学

[165]

6.1 历史背景

悬浮于良溶剂中柔性链的无规运动是复杂而迷人的. 若干年前, 由于一系列仔细的力学实验[1] 连同某些精致的理论工作[2–4], 人们对这些运动有了很好的理解. 然而, 在经典图像中尚存在一些严重的缺陷[5]. 在此我们不作赘述 (文献 [6] 已有透彻的讲述), 仅给出基本思想并阐述其局限性, 接着直接进入更为普适的标度概念.

6.1.1 Rouse 模型

经典图像基于单链**弛豫模**的观念. 它最早出现在 P. E. Rouse 1953 年的一篇论文[3], 并且基于下列模型.

(i) **理想链**. Rouse 把此链描述成一串由 "弹簧" 分隔的 "念珠", 弹簧由矢量 $\boldsymbol{a}_1 \cdots \boldsymbol{a}_N$ 来表示, 念珠用矢量 $\boldsymbol{r}_1 \cdots \boldsymbol{r}_n \cdots \boldsymbol{r}_{n+1}$ 来表示 (图 6.1). 物理上, 弹簧可想作是单体序列 (或子链), 其长度足以满足高斯统计. 于是, 类比式 (1.8) 可给出子链的弹性能

$$F_{n,n+1} = \frac{3T}{2} \frac{(\boldsymbol{r}_{n+1} - \boldsymbol{r}_n)^2}{\langle (\boldsymbol{r}_{n+1} - \boldsymbol{r}_n)^2 \rangle} = \frac{3T}{2} \frac{\boldsymbol{a}_n^2}{a^2} \tag{6.1}$$

式中 a^2 为子链的平均尺寸. 总弹性能是和式 [166]

$$F_{\mathrm{el}} = \sum_0^{N-1} F_{n,n+1} \tag{6.2}$$

(ii) **虚幻链**. 一条物理链不可能同自身交叉. 如图 6.2 所示的过程 (这里

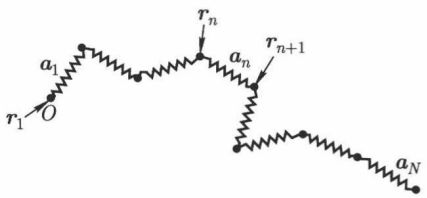


图 6.1　由一串念珠和弹簧构成分子链的 Rouse 模型

CD 从 AB 之 "上" 到 AB 之 "下") 是禁阻的. Rouse 忽略了这个复杂性. 沿袭传统, 我们说 Rouse 模型对应于 "虚幻链".

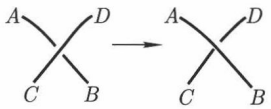


图 6.2　虚幻链所允许的链交叉

(iii) **响应的局域性**. 每一念珠受到两个近邻的作用力 $\boldsymbol{\varphi}_n$

$$\boldsymbol{\varphi}_n = -\frac{\partial F_{\mathrm{el}}}{\partial \boldsymbol{r}_n} = \frac{3T}{a^2}[(\boldsymbol{r}_{n+1} - \boldsymbol{r}_n) + (\boldsymbol{r}_{n-1} - \boldsymbol{r}_n)] \tag{6.3}$$

我们假定, 念珠 $\boldsymbol{n}$ 之速度是 n (及其近邻) 上作用力的线性函数.

$$\frac{\partial \boldsymbol{r}_n}{\partial t} = \sum_m \mu_{nm}\boldsymbol{\varphi}_m \tag{6.4}$$

式中 μ_{nm} 具有**迁移率**的量纲, 并且仅当 n 近于 m 时为非零值 (局域性假设).
[167] 因此, 通过对子链的合适的重新定义, 总可能使得在 $n \neq m$ 的条件下 $\mu_{nm} = 0$, 并且仅保持一个迁移率常数 $\mu_{nn} = \mu$. 于是式 (6.4) 化简为

$$\frac{\partial \boldsymbol{r}_n}{\partial t} = \mu\boldsymbol{\varphi}_n = \frac{3T\mu}{a^2}(\boldsymbol{r}_{n+1} - 2\boldsymbol{r}_n + \boldsymbol{r}_{n-1}) \cong \frac{3T\mu}{a^2}\frac{\partial^2 \boldsymbol{r}}{\partial n^2} \tag{6.5}$$

这里我们已经过渡到连续极限 $\boldsymbol{r}_{n+1} - \boldsymbol{r}_n \to \partial \boldsymbol{r}/\partial n$. 式 (6.5) 须补充链两端的边界条件, 它们是①

$$\left.\frac{\partial \boldsymbol{r}_n}{\partial n}\right|_0 = \left.\frac{\partial \boldsymbol{r}_n}{\partial n}\right|_N = 0 \tag{6.6}$$

总的说来, 以上三个假定导致了描述链伸长态弛豫的非常简单的 "Rouse 公式"[式 (6.5)]. 因为它是**线性**方程, 其解可用本征模式解析表出

$$\boldsymbol{r}_{np}(t) = \cos\frac{\pi p n}{N}\exp(-t/\tau_p)\boldsymbol{\alpha}_p \tag{6.7}$$

① 为了理解式 (6.6), 应注意到最末的念珠 ($\boldsymbol{r}_{N+1}$) 仅有一个弹簧, 因此 $\partial \boldsymbol{r}_{N+1}/\partial t = 3T\mu/a^2(\boldsymbol{r}_N - \boldsymbol{r}_{N+1})$. 假若我们另加一个弹簧 $(N+1, N+2)$ 并假定 $(\boldsymbol{r}_{N+2} - \boldsymbol{r}_{N+1}) \equiv 0$, 则端点的情形一并由式 (6.5) 描述. 这一条件与连续极限下的式 (6.6) 等价.

式中 $p=1,2,\cdots$ 是整数, 选用余弦来匹配边界条件, α_p 是模幅值, τ_p 是模 p 的弛豫时间, 由下式给出

$$\frac{1}{\tau_p}=3\pi^2\frac{T\mu}{a^2}\left(\frac{p}{N}\right)^2=W\left(\frac{p}{N}\right)^2 \tag{6.8}$$

这是二次色散关系 $(1/\tau_p\sim p^2)$. 注意 Rouse 模型中最长的弛豫时间 $(p=1)$ 标度为 N^2.

6.1.2 内摩擦效应的缺点

什么是 "念珠迁移率" μ的微观起源? 在**液体**中 (正如 Rouse 最初所考虑的那样), μ 自然联系于念珠对溶剂的流体动力学摩擦. 假若念珠的行为像一个 [168]
流体动力学半径为 a_H 的球, 它将具有摩擦系数

$$\mu^{-1}=6\pi\eta_0 a_H \tag{6.9}$$

一条链按照随机过程的方式插入固态基体并移动 (通过固态基体中的空位扩散), 如图 6.3 所示. 两类势垒反抗这个过程, 其一与空位有关; 其二与从第一状态向第二状态过渡时链构象变化的 "内部势垒" 有关. 对这种 "固态过程" 已有了详细计算[7] 和蒙特卡罗模拟[8]. 对于大 N 和有限的 p, 它们总是最终归结于 Rouse 型方程[9]; 最终的 μ 对构象势垒有很强的依赖性.

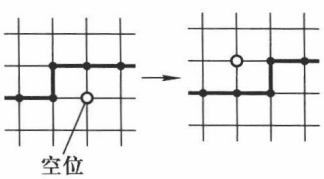


图 6.3 插入固态基体中的链及其空位的扩散

回头看溶剂中的链, 试问此例中 μ 是否也包含内部势垒的任何效应? 答案是否定的. 假若我们处理长链 $(N\to\infty)$, **第一模中见不到内部势垒**. 这一点很微妙, Kuhn 首先 (以不同的语言) 给出了证明[10]. 我们按下述两法来处理这一问题.

匀速平移的极限

我们考虑一条 Rouse 链, 链上施加外力 (念珠 $\boldsymbol{r}_n$ 上作用力 $\boldsymbol{f}_{en}$), 物理上对应于沉淀或电泳. 式 (6.5) 修改为

$$\frac{\partial \boldsymbol{r}_n}{\partial t}=\mu\left[\boldsymbol{f}_{en}+\frac{3T}{a^2}\frac{\partial^2\boldsymbol{r}}{\partial n^2}\right] \tag{6.10}$$

考虑所有念珠上受力相等的特例, 即 $\boldsymbol{f}_{en}=\boldsymbol{f}_e=\boldsymbol{f}_{\text{tot}}N^{-1}$ (式中 $\boldsymbol{f}_{\text{tot}}=\sum_n \boldsymbol{f}_{en}$ 是合力). 于是, 式 (6.10) 有匀速解并且内力为零 ($\partial^2\boldsymbol{r}/\partial n^2=0$).

[169]

$$\frac{\partial \boldsymbol{r}_n}{\partial t}=\boldsymbol{V}=\mu N^{-1}\boldsymbol{f}_{\text{tot}} \tag{6.11}$$

因此, Rouse 模型中, μN^{-1} 是链的总迁移率. 现在考虑具有很高构象势垒的一条链 (悬浮在溶剂中). 甚至假若链的行为像完全冻结形状 (一段扭曲的刚性线), 它在溶剂中也表现有一定的迁移率, 此迁移率只依赖于溶剂黏度而与内部势垒毫不相干. 因此, 在液体基体中内部势垒与平动性质完全无关. 假若 N 足够大, 对于 Rouse 第一模, 这结论亦成立. 在第一模 ($\boldsymbol{r}_n\cos(\pi n/N)$) 中链的任何部分 (从 n 到 m 且 $|n-m|\ll N$) 基本上作匀速平动.

均匀形变

现在我们对 Kuhn 定理提出不同的一个 (更定量的) 讨论方式. 从一条理想链出发, 我们将其一端固定于原点并以一确定的速度 $\boldsymbol{V}_{\text{e}}$ (脚标 e 表示末端) 拉伸另一端, (图 6.4)

$$\frac{\partial \boldsymbol{r}_{N+1}}{\partial t}=\boldsymbol{V}_{\text{e}}$$

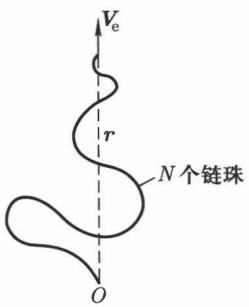


图 6.4　Rouse 链的一端以速度 $\boldsymbol{V}_{\text{e}}$ 拉伸

所涉及 (Rouse 模型中的) 摩擦力为何值? 溶剂的力很简单. 第 n 单体的速度是

$$\frac{\partial \boldsymbol{r}_n}{\partial t}=\frac{n}{N+1}\boldsymbol{V}_{\text{e}}\cong\frac{n}{N}\boldsymbol{V}_{\text{e}}$$

[170]　溶剂总摩擦力 (用每一念珠的摩擦系数 $\zeta_s=1/\mu$ 来表示) 是

$$\boldsymbol{f}_s=\sum_n \zeta_s\frac{\partial \boldsymbol{r}_n}{\partial t}=\frac{N}{2}\zeta_s\boldsymbol{V}_{\text{e}} \tag{6.12}$$

我们估算一下由内部势垒 (不计溶剂) 产生的另一摩擦力 $\boldsymbol{f}_i$. 依照某一给定的 $\boldsymbol{f}_i$ 来设想, 看一看结果所得的 $\boldsymbol{V}_{\text{e}}$ 须为何值, 是十分方便的. 假若一条链仅含

两个单体, 每个可取两种构象 (图 6.5), 我们得到

$$\boldsymbol{V}_{\mathrm{e}} = \zeta_i^{-1}\boldsymbol{f}_i \quad (\text{小 } N) \tag{6.13}$$

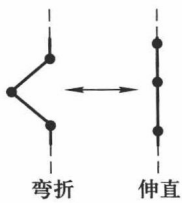


图 6.5 弯折与伸直构象的相互转变

式中 ζ_i 含与构象 (i) 和 (ii) 之间势垒相联系的活化能. 现在转向多单体 (大 N) 的链, 假定在端点施加外力 $\boldsymbol{f}_i$. 这个张力沿着整个链传递. 处于有利位置 (弯折) 的所有单体都有机会伸直; 因此, 总拉伸速度 $\boldsymbol{V}_{\mathrm{e}}$ 是 N 个贡献之和 [式 (6.13)]

$$\boldsymbol{V}_{\mathrm{e}} = N\zeta_i^{-1}\boldsymbol{f}_i \quad (\text{大 } N) \tag{6.14}$$

求解力, 得

$$\boldsymbol{f}_i = N^{-1}\zeta_i\boldsymbol{V}_{\mathrm{e}} \tag{6.15}$$

现在我们可以比较两类摩擦 [式 (6.12) 和 (6.15)], 其比率是

$$\frac{f_i}{f_e} \cong \frac{\zeta_i}{\zeta_s}\frac{1}{N^2} \tag{6.16}$$

[171]

这是 Kuhn 定理的准确形式. 一旦 N 大于 $(\zeta_i/\zeta)^{1/2}$, 内摩擦就可以忽略. [式 (6.16) 的详细形式是 Rouse 模型特有的, 但在更真实的情形下也有类似的结果 (其幂律稍有不同)].

6.1.3 模式概念的判据

定义 Rouse 模型的三个假设 (列于 6.1.1 节) 经常是难以接受的. 由于取向致流 (backflow) 效应, "**定域响应**" 假设是不正确的. 一旦我们对流体中的一个单体施加外力 $\boldsymbol{f}_n$, 其结果是整个流体中畸变的速度场. 这种 "取向致流" 仅随距离缓慢减小 (类似 $|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_n|^{-1}$), 它还驱使其他单体运动. 净效应是式 (6.4) 引入的迁移率矩阵 μ_{nm} 现在变为化学间隔 $|n-m|$ 的缓慢递减函数, 这一效应深刻地修正模式结构[4].

在良溶剂中**理想链弹性**的假设是不正确的. 正如式 (1.45) 所讨论, 一条溶胀链的弹簧常数远小于理想链的弹簧常数. 由此导致的修正最近才引入理论中[5,11].

虚幻链行为的假定忽略沿链纽结点的效应. 在良溶剂中这可以证明是正确的, 但在 Θ 溶剂中有危险. 后者中线团更为紧密, 它们趋于较多纽结.

长期以来认为对于 Θ 溶剂此理论 (考虑了取向致流修正) 的形式很好. 然而, 当我们考虑到纽结时, 这一点就不明显了. Θ 溶剂中单链动力学很复杂[12], 这里不再讨论.

总体来说, 我们甚至不能确定当包含三项修正后**模式**的这一概念是否还保持基本正确. 关于原始的 Rouse 公式 [式 (6.5)], 因为方程是**线性**的, 所以模式自然出现. 然而, 如果我们适当地考虑取向致流修正, 迁移率矩阵 μ_{nm} 变成了距离 $|\boldsymbol{r}_n - \boldsymbol{r}_m|$ 的函数; 于是, 方程是非线性的, 所有的模式都混合起来了. 借助力学专家们所称的弛豫时间谱 (或率)[13], 此结果更容易看出来. 图 6.6 表明了这情况.

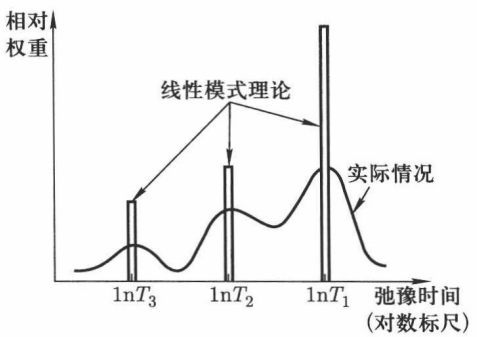


图 6.6 线性模式理论与实际弛豫谱的比较

尖锐的峰对应于模式图像. 稀释链的实际谱在实验上还不很清楚 (因为
[172] 涉及的信号很弱) 但可能更像一条平滑曲线. 甚至曲线上有无凸起尚不确定. 许多非线性模式都能够引起展宽, 这些非线性模式不仅来自取向致流项, 而且来自排除体积相互作用以及可能的纽结形成.

以上讨论似乎是负面的, 令人气馁. 然而情况还不完全绝望, 标度律可以帮助我们. 标度律的一个重要方面是忽略许多不重要的细节, 譬如图 6.6 所示的弛豫谱的精确形状, 从而给出不依赖于具体模型的预言. 后面几节我们将在目前理解水平上介绍 "动态标度律" 的概观. 当然, 我们强调局限性. 在统计物理学的各分支中, 动态标度与静态标度相比都更为复杂并普适性更弱[14]. 高分子也不例外. 但是, 得利于探测可观测频率范围 ($1 \sim 10^{26}$ Hz) 链运动的 "光子拍频法", 实验工作在过去几年中已取得有意义的进展. 在此我们更倾向于使用这些数据, 而不是 Ferry[13] 已充分综述的那些常规测量.

6.2 良溶剂的动力学标度 [173]

6.2.1 链迁移率的 Kirkwood 近似

实验 (例如沉降、电泳等) 可测定一条链的迁移率 μ_{chain}, 实验中有给定外力 $\boldsymbol{f}_{\text{tot}}$ 作用于链上, 可测量由此导致的漂移速度 $\boldsymbol{V}$. 在外力较小的情况下 (以至链的形状不受扰动)

$$\boldsymbol{V} = \mu_{\text{chain}} \boldsymbol{f}_{\text{tot}} \tag{6.17}$$

另一个相关的参量是链的扩散常数 D; 其测量方法是直接监测浓度分布或更方便地利用激光非弹性散射. 扩散与迁移率通过爱因斯坦公式相联系

$$D = \mu_{\text{chain}} T \tag{6.18}$$

理论上讨论 D 的严格良好出发点是这样的公式, 它将 D 与速度 V 的自发涨落 (由于布朗运动) 相联系. 在三维情况下

$$D = \frac{1}{3} \int_{t_1}^{\infty} \langle \boldsymbol{V}(t_1) \cdot \boldsymbol{V}(t_1) \rangle \mathrm{d}t_2 \tag{6.19}$$

式中 $\langle\ \rangle$ 代表热平均, $\boldsymbol{V}(t)$ 是链的重心速度, 可重写为对所有单体的平均

$$\begin{aligned} \boldsymbol{V}(t) &= \frac{1}{N} \sum_n \boldsymbol{v}_n \\ &= \frac{1}{N} \int c(\boldsymbol{r}, t) \boldsymbol{v}(\boldsymbol{r}t) \mathrm{d}\boldsymbol{r} \end{aligned} \tag{6.20}$$

式中 c 是单体局部浓度, $\boldsymbol{v}$ 是**局部速度**($\boldsymbol{v}$ 是单体速度, 但我们也把它解释成同一点的溶剂速度①). 将式 (6.20) 代入式 (6.19), 得到

$$D = \frac{1}{3} N^{-2} \int_{t_1}^{\infty} \langle c(\boldsymbol{r}_1 t_1) c(\boldsymbol{r}_2 t_2) \boldsymbol{v}(\boldsymbol{r}_1 t_1) \boldsymbol{v}(\boldsymbol{r}_2 t_2) \rangle \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \mathrm{d}\boldsymbol{t}_2 \tag{6.21}$$ [174]

在此我们引入了第一个近似, 即把关联函数 $\langle ccvv \rangle$ 分为浓度部分和速度部分. 用现代术语来说, 这对应于一种 "模式–模式耦合理论", 此论由 Kawasaki[14] 和 Ferrell[15] 十分成功地运用于临界点附近的二元混合物. 然而, 对此问题, 这种思想 (采用不同的语言) 却应回溯至 Kirkwood 和 Risemann[16].

① 如果我们把单体视作漂浮于连续液体中的小球, 则小球的速度严格地等于其表面液体的速度.

我们作进一步 (稍微的) 简化, 假定基本的时间依赖性包含在关联的 $\langle vv\rangle$ 部分, 而 $\langle cc\rangle$ 部分被视作同一时刻发生的. 可以沿 6.2.2 节的思路, 通过仔细研究 $\langle cc\rangle$ 动力学来证明这一点

$$\langle c(\boldsymbol{r}_1 t_1)c(\boldsymbol{r}_2 t_2)\rangle \to \langle c(\boldsymbol{r}_1 t_1)c(\boldsymbol{r}_2 t_2)\rangle = \frac{N}{\Omega} g(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2) \tag{6.22}$$

式中 $g(\boldsymbol{r})$ 是第 1 章中讨论过的静态对关联, 归一化条件为 $\int g(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = N$, Ω 是容纳链的总体积, 因子 N/Ω 确保式 (6.22) 对 $\boldsymbol{r}_1$ 和 $\boldsymbol{r}_2$ 积分得到期望的 N^2 .

现在对**纯**溶剂计算速度关联——即忽略高分子对 $\langle vv\rangle$ 的任何影响, 这是中心近似. 对于黏度为 η_s 的不可压缩黏性流体, 速度的傅里叶分量 v_q 由以下方程决定

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \boldsymbol{v}_q) + \eta_s q^2 \boldsymbol{v}_q = 0 \tag{6.23}$$

$$\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{v}_q = 0 \tag{6.24}$$

式中 ρ 是密度. 式 (6.23) 即是 Navier-Stokes 方程①. 式 (6.24) 表明速度是横向的 ($\mathrm{div}\boldsymbol{v} = 0$). 对于每一横向分量, 从式 (6.23) 我们得到

$$\langle v_{-q}(0)v_q(t)\rangle = \langle v_{-q}(0)v_q(0)\rangle \exp -(\eta_s q^2 t/\rho) \tag{6.25}$$

从动能均分定理导出等时平均 $\langle v_{-q}v_q\rangle$, 我们有

[175]

$$\frac{1}{2}\rho\langle v_{-q}v_q\rangle = \frac{1}{2}T \tag{6.26}$$

最后, 对时间积分式 (6.25), 利用式 (6.26) 并变换到实空间, 得到

$$\frac{1}{T}\int_0^\infty \langle v_\alpha(00)v_\beta(\boldsymbol{r}t)\rangle \mathrm{d}t = \frac{1}{8\pi\eta_s r}\left[\delta_{\alpha\beta} + \frac{r_\alpha r_\beta}{r^2}\right] = \mathfrak{T}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}) \tag{6.27}$$

式中 α 和 β 是坐标分量指标: $\alpha, \beta = x, y, z$.

式 (6.27) 右端常常称为 Oseen 张量 $\mathfrak{T}_{\alpha\beta}$. 当一个弱力作用于原点时 Oseen 张量给出点 r 的流体的速度响应. 通常这响应函数可以用关联函数表出; 所以有等式 (6.27).

已经讨论了 $\langle vv\rangle$ 关联, 我们现在可以转向 D 的基本公式, 对 $\boldsymbol{r}_1$ 积分 (得到因子 Ω), 于是有

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{3N}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r} g(\boldsymbol{r}) T \sum_\alpha \mathfrak{T}_{\alpha\alpha}(\boldsymbol{r}) \\ &= N^{-1}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r} g(\boldsymbol{r}) \frac{T}{6\pi\eta_s r} \end{aligned} \tag{6.28}$$

① 因为我们只对横向速度 ($qv_q = 0$) 有兴趣, 而 ∇p 是纵向的, 所以式 (6.23) 中没有压力 p 项.

式 (6.28) 用静态关联表示出一个动力学量. 这是模式–模式耦合方法的一大成就. 采用第 1 章对 $g(\boldsymbol{r})$ 相应的讨论, 我们能够将式 (6.28) 应用于良溶剂或不良溶剂. 基本点是:

(i) 函数 g 仅在原点发散. 例如, 在良溶剂中 $g \sim r^{-4/3}$. 因此被积函数形如

$$\int 4\pi r^2 \mathrm{d}r \frac{1}{r^{4/3}} \frac{1}{r}$$

在 $r = 0$ 附近并没有奇异性的危险. 当 r 很大时函数 g 陡减, 收敛仍是好的.

(ii) 对关联 g 服从如下形式的标度律,

$$g(r) = \frac{N}{R^3} \tilde{g}\left(\frac{r}{R}\right) \tag{6.29}$$

它与第 1 章所引用的形式等价. 这里, 在 Θ 溶剂中 $R = R_0$, 在良溶剂中 [176]
$R = R_{\mathrm{F}}$.

式 (6.28) 作从 r 到 $\boldsymbol{x} = \boldsymbol{r}/R$ 的变量代换得

$$D = \frac{T}{6\pi\eta_s R} \int \mathrm{d}x \tilde{g}(x) x \tag{6.30}$$

$$= \mathrm{const} \frac{T}{6\pi\eta_s R} \tag{6.31}$$

这可以用链摩擦系数 (迁移率的倒数) 来表示, 即

$$\zeta_{\mathrm{tot}} = \mu_{\mathrm{tot}}^{-1} = \frac{T}{D} \cong 6\pi\eta_s R \tag{6.32}$$

这一点非常像一个半径为 R 的固体球. 我们可得结论, 在 Kirkwood 近似中链的流体动力学半径正比于它的回转半径.

实验上已发现, 在 Θ 溶剂中流体动力学半径确实有如 $N^{1/2}$ 的标度, 但在良溶剂中情况不那么清楚. 聚苯乙烯在甲苯中的扩散或沉降实验[17] 给出 $D \sim N^{-\nu_{\mathrm{app}}}$, 此处指数 ν_{app} 的数量级为 $0.53 \sim 0.54$. 最近聚苯乙烯在苯中的光子拍频实验[18] 给出 $\nu_{\mathrm{app}} = 0.55 \pm 0.02$.

对于 ν_{app} 和 ν 之间的差异已提出两类解释:

(i) Kirkwood 近似的重大缺陷. 对于类似的相变问题, 由于流体黏度本身是重正化的, Kawasaki-Ferrell 指数只是个近似. 为了概括这种可能性, 一些作者写成[19]

$$\mu_{\mathrm{tot}} \sim N^{(z-2)\nu}$$

式中 z 是"动态标度指数"[14], 这种表记法的原因在后文将会明了 [式 (6.49)]. 我们引用聚苯乙烯的数据, 可以假定 $z \sim 2.9$ (即 $z < 3$). 但是, 这使人感到意外: 人们总是期望, 由于高分子的存在致使有效黏性增加, 从而迁移率应低于

[177] Kirkwood 的结果. 这对应 $z>3$. 在 des Cloizeaux[20] 更加广义的假设下所得的理论不等式也给出 $z>3$. 因此, 第一个解释是可疑的.

(ii) 技术复杂性. 许多聚苯乙烯的 "良溶剂" 事实上只是适度良好, 其 Florry 参数 χ 的值并非远小于 1/2, 或者等价地说其 $u=v/a^3=1-2\chi$ 并非远小于 1. 从第 3 章知道, 在那样一种情况下, 短距离内 ($r<au^{-1}$) 链还是理想的, 而仅仅在大尺度上 ($r>au^{-1}$) 才是溶胀的. Des Cloizeaux 和 Weill 认为[21], 在那样一种情况下, 需要非常大的 N 值才能使式 (6.28) 中 $1/r$ 的平均值达到其渐进形式 (正比于 $1/R_{\mathrm{F}}\sim N^{-\nu}$). 另一方面, 回转半径 (静态实验所测) 基于 r^2 的平均值, 它对大尺度下的行为敏感得多, 而大尺度下溶胀链的标度律成立. 这可以很好解释线团尺寸 $R(N)$ 的静态和动态测量的分歧. 然而, 详细证明这一点需要对可变的 χ 及大的 N 进行仔细的实验. 下面的讨论我们仍用简单的 Kirkwood 近似.

6.2.2 光的非弹性散射

这些实验的原理十分简单. 一束严格的单色光 (波长 λ, 频率 ω_0) 受到高分子溶液散射. 散射角为 θ, 散射波矢 $4\pi/\lambda(\sin\theta/2)=q$. 由于散射系统的运动, 出射光束含多个频率. 我们测量频率在 $\omega_0+\omega$ 的出射光的强度并称之为 $S(q,\omega)$. 在光子拍频法中, 频率漂移范围可在 $1\sim10^6$ Hz——一个容易观测的值域. 所测量的就是依赖于时间的关联函数 $\langle cc\rangle$, 最先由 Van Hove 引入[22]:

$$S(\boldsymbol{q}\omega)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}t\exp(\mathrm{i}\omega t)\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r})\langle c(00)c(\boldsymbol{r},t)\rangle \tag{6.33}$$

固定 $\boldsymbol{q}$, 定义我们感兴趣的空间尺度, 它们的数量级为 q^{-1}. 于是, 在某一固定 $\boldsymbol{q}$ 值下 $S(\boldsymbol{q}\omega)$ 对 ω 作图给出一个傅里叶分量 $c_q=\int c\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 的幂谱. 物理上我们可以说, 我们探测尺寸 q^{-1} 涨落的特征频率.

现在转到良溶剂中的稀释链问题, 我们区分两个区域. 通常的情形对应于

[178] $q\boldsymbol{R}_{\mathrm{F}}<1$. 这种情况下线团行为像点散射, 我们看到的是它们由扩散系数 D 控制的总的布朗运动. 傅里叶分量 c_q 随时间按 $\exp(-Dq^2t)$ 衰减, 这就给出了作为 ω 的函数 S 的洛伦兹形式

$$S(q\omega)=\mathrm{const}\frac{\Gamma_q}{\Gamma_q^2+\omega^2} \tag{6.34}$$

式中半峰半宽为

$$\Gamma_q=Dq^2\quad(qR_{\mathrm{F}}<1) \tag{6.35}$$

利用式 (6.31) 可见

$$\Gamma_q\cong\frac{T}{6\pi\eta_sR_{\mathrm{F}}}q^2 \tag{6.36}$$

现在考虑较大 q 值 ($qR_F > 1$). 这一情形很难获得, 需要一条很长的链 (R_F 大于 100 nm). 那样长的链——典型的相对分子质量在 10^7 的范围——难以制备并保持不断裂. 然而, 实验已经作出来了 (聚苯乙烯在不同的溶剂中), 其 qR_F 值数量级为 10 或更大. 那样的极限下会发生什么? 频率图 [固定 q 绘出 $S(q\omega)$ 对 ω 曲线] 显示了较宽的峰, 已不再是半宽度为 Γ_q 的洛伦兹形式.

Γ_q 的动态标度假设为

$$\Gamma_q = \frac{T}{6\pi\eta_s R_F} q^2 \varphi_\Gamma(qR_F) \tag{6.37}$$

式中 $\varphi_\Gamma(x)$ 是 $x = qR_F$ 的无量纲函数. 在 x 小条件下按照式 (6.36) 我们必定得到 $\varphi_\Gamma(x \to 0) \cong 1$.

在 x 大条件下, 我们探测链上比线团总体尺寸小得多的部分 (其尺寸为 q^{-1}). 于是, 我们希望测量不依赖于 N 的特征频率 Γ_q (即链不受端点效应影响), 这要求

$$\varphi_\Gamma(x \to \infty) \cong x \tag{6.38}$$

因此大 q 条件下宽度

$$\Gamma_q = \text{const}\frac{Tq^3}{\eta_s} \quad \text{(Kirkwood 近似)} \tag{6.39}$$ [179]

这种形式的结果首先是对具体模型 (理想链加取向致流) 在理论上发现的[23], 但其适用范围远大于当时的推测. 实验上, 对于良溶剂中的聚苯乙烯, Γ_q 对 q 作图表明[18] (图 6.7)

$$\Gamma_q \sim q^{2.85\pm0.05} \tag{6.40}$$

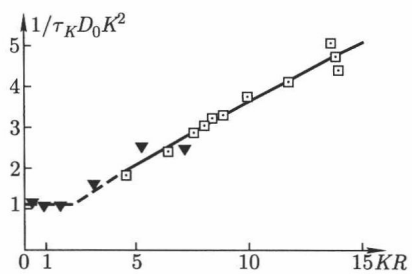


图 6.7 聚苯乙烯溶液光子拍频谱 $1/\tau_K$ 的特征宽度作为波矢量 K 的函数. 宽度已用扩散宽度 D_0K^2 归一化, 波矢量通过 KR 来表示、R 是线团半径. 方块和三角形分别对应不同的相对分子质量, 结果表示的确存在普适标度形式. 摘自 M. Delsanti, 博士论文, Orsay, 1978

6.2.3 基本弛豫时间

在 Kirkwood 近似中, 一条单链具有流体动力学半径 R, 其标度类似于几何半径:

[180]

$$\begin{aligned} R &\sim N^{1/2} \quad (\theta \text{ 溶剂}, v=0) \\ R &\sim N^{3/5} \quad (\text{良溶剂}, v/a^3 \sim 1) \end{aligned} \tag{6.41}$$

此半径联系到扩散系数 $D = T/6\pi\eta_s R$. 由 D 和 R 我们可以推测一个特征时间

$$\tau = \frac{R^2}{D} \cong \frac{\eta_s R^3}{T} \quad (\text{Kirkwood 近似}) \tag{6.42}$$

在固定波矢 q [式 (6.37)] 条件下, 非弹性光散射的标度律 (按 Kirkwood 近似) 是

$$\Gamma_q \tau = (qR)^2 \varphi_\Gamma(qR) \tag{6.43}$$

式中对 $x \to 0$ 有 $\varphi_\Gamma(x) \to 1$, 而当 x 大时 $\varphi_\Gamma(x) \to$ 常数 x.

现在我们希望对基本时间 τ 的物理意义有更多了解, 它与模式图像的第一弛豫时间相似. 理解 τ 的意义, 一个很有用的定性模型是 Kuhn 引入的哑铃模型[10,24] 这里不要看给出链上全部念珠位置的所有变量 $\boldsymbol{r}_1 \cdots \boldsymbol{r}_{n+1}$, 但关注单个变量——即总伸长 $\boldsymbol{r} \equiv \boldsymbol{r}_{n+1} - \boldsymbol{r}_1$. 于是整个链看作一个弹簧, 具有确定的弹性能

$$F_{\text{el}} = \frac{1}{2} K r^2 \tag{6.44}$$

并且具有一定的摩擦常数 ζ_{tot}; 从标度的观点看来, ζ_{tot} 与平移迁移率倒数 $1/\mu_{\text{tot}}$ 具有同样的性质; 它们二者都涉及链的长波形变的摩擦. 弹簧上的摩擦力是 $\zeta_{\text{tot}} \partial \boldsymbol{r}/\partial t$, 它与弹性力平衡

$$\zeta_{\text{tot}} \frac{\partial \boldsymbol{r}}{\partial t} = -K\boldsymbol{r} \tag{6.45}$$

这可导出链形变的特征弛豫时间

$$\tau = \zeta_{\text{tot}}/K \tag{6.46}$$

[181] 链动力学各种模型对应于弹性常数和摩擦系数不同的假设.

假若我们挑选 $K \cong T/R_0^2$ 对应于理想虚幻链; 见式 (1.8) 并且 $\zeta_{\text{tot}} \sim N$ (个别摩擦的相加性), 就得到 Rouse 模型并且 $\tau \sim N^2$.

如果我们在 Kirkwood 的水平上再结合考虑取向致流效应, 则摩擦修改为 $\zeta_{\text{tot}} \sim 6\pi\eta_s R$. 倘若仍然是理想虚幻链 ($R = R_0$), 我们得到

$$\tau = \frac{\eta_s R_0^3}{T} \tag{6.47}$$

因为 Zimm 首先计算了此例模式的详细结构[4], 我们把它称为 Zimm 公式.

考虑良溶剂中的一条理想链, 在 Kirkwood 近似下我们必须使用 $\zeta_{\text{tot}} = 6\pi\eta_s R_{\text{F}}$, 但弹簧常数也得改变[11]. 式 (6.44) 告诉我们 $K \sim T/R_{\text{F}}^2$, 因此得到

$$\tau \cong \frac{\eta_s R_{\text{F}}^3}{T} \tag{6.48}$$

注意式 (6.47) 和 (6. 48) 与一般的标度公式 (6.42) 是一致的.

假若我们想超越 Kirkwood 近似, 再结合一个新的动态指数 z (已在第 125 页引入), 我们必须改变摩擦项, 并使用 6.2.1 节的最末一个方程: $\zeta_{\text{tot}} \sim R_{\text{F}}^{z-2}$, 这给出

$$\tau \sim R_{\text{F}}^2 \tag{6.49}$$

然而, 正如前面指出的, z 值不等于 3 的讨论并不令人信服.

我们对式 (6.42) 作几点注释, 以此来结束关于基本弛豫时间 τ 的讨论.

(i) 除系数之外, τ 与一个半径为 R 的布朗固体球转动的弛豫时间相同[25]. 因此, 在溶液中转动和形变有同样的特征时间. 这个简化是我们所发现的简单标度律的基础.

(ii) τ 的数量级很有趣. 典型的是, 对 $R \sim 50$ nm 和 $\eta_s \sim 1$ 泊 (poise), 这个时间在 10^{-5} s 左右, 适合于力学研究.

(iii) τ 对 N 的依赖关系 (在良溶液中, Kirkwood 近似下) 为 $\tau \sim N^{9/5}$. 这 [182]
与 Rouse 预言相去不远 ($\tau \sim N^2$). 因此取向致流与排除体积效应的修正很大程度上彼此抵消了. 这可以解释 Rouse 模型为何对理解稀溶液某些性质可获得预想不到的成功.

(iv) 在一个特例中——即当链沿主链方向带有纵向偶极子时, 如图 6.8 所示, 利用介电性质确定 τ 很有趣. 通常每一单元也有偶极子分量, 但这些分量旋转很自由, 并在一个微观时间 ($\sim 10^{-10}$ s) 内弛豫. 因此, 在无线电辐射频率范围未观察到介电吸收. 这里有一个总偶极子 $\boldsymbol{P} = e^{\star}\boldsymbol{r}$, 式中 $\boldsymbol{r}$ 是末端距的伸长, $e^{\star}$ 具有电荷的量纲. 偶极子 $\boldsymbol{P}$ 的弛豫主要受基本弛豫时间 τ 控制. 实施此法测量 τ 的已有聚己内酯[26]

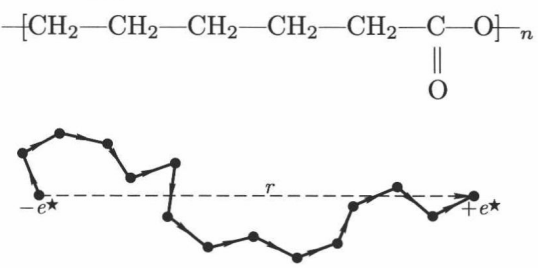


图 6.8 沿主链方向纵向偶极子构成的模型链

结果的确表明 τ 和 R_{F}^3 之间有很好的联系——后者也同样从稀溶液黏度测量中得到 (见下一节讨论).

6.2.4 稀溶液的静态黏度

硬球图像

从 Kirkwood 近似我们知道, 高分子稀溶液 (单体浓度 c 或链浓度 c/N) 的
[183] 流体动力学行为像半径为 R 的固体小球的集合. 爱因斯坦的计算提出溶液黏度 η 有如下形式[27]

$$\eta = \eta_s[1 + 2.5\,\Psi] \tag{6.50}$$

式中

$$\Psi \sim \frac{c}{N}R^3 \tag{6.51}$$

是小球占据的体积分数. 这个结果很有趣, 因为它暗示

(i) 即使低浓度下 (当 $c \sim c^{\bigstar}$, $\Psi = 1$), 溶液黏度 η 也可以显著增大.

(ii) 在给定 c 和 N 之下, $(\eta - \eta_s)/\eta_s$ 的相对变化就可以测量出 R^3, 并由此给出流体动力学半径的准确值. 这些黏度的测试便宜、只需少量材料, 并且直接测量微观尺寸!

结果通常表示为

$$[\eta] \equiv \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s c} \cong \frac{R^3}{N} \tag{6.52}$$

于是预计在 Θ 溶剂中 $[\eta] \sim N^{1/2}$, 而在良溶剂中 $[\eta] \sim N^{4/5}$. 实验数据与 Θ 溶剂中的预计吻合得相当好. 良溶剂中的情形不那么清楚[28], 表观指数通常稍稍小于 4/5. 用 des Cloizeaux–Weill 效应来解释此偏差仍有吸引力[21].

哑铃图像

黏度的另一种定性方法基于弹簧稀释系统应力的直接计算. 计算流体中某一给定表面两边的受力 (图 6.9), 可以求出弹簧对应力的贡献①

$$\delta\sigma_{\alpha\beta} = \frac{c}{N}\langle F_\alpha r_\beta\rangle = \frac{1}{2}\frac{c}{N}\langle F_\alpha r_\beta + F_\beta r_\alpha\rangle \tag{6.53}$$

[184] 式中 $\sigma_{\alpha\beta}$ 是 (垂直于方向 β) 的每单位面积所受的 (沿方向 α 的) 力, $F_\alpha = K\Gamma_\alpha$ 是每个弹簧的弹性力 (c/N 是每 cm^3 的弹簧数). 将此基本方程用于溶剂流动情形, 其流速为

$$v_\alpha = \sum_\gamma s_{\alpha\gamma} r_\gamma + v_\alpha(0) \tag{6.54}$$

① 例如参见, R. Bird,R. Armstrong, O. Hassager, Dynamics of Polymeric Liquids, Wiley, New York, 1976.

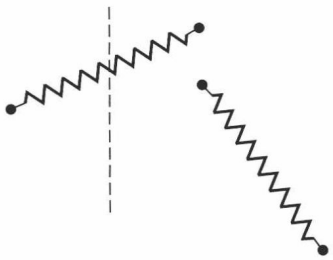


图 6.9 一个虚拟平面 (由虚线表示) 将溶液分隔为两半. 对此平面有应力贡献的溶质 "弹簧" 是与该平面相交的

[$v(0)$ 是在哑铃原点的流速]. 在式 (6.54) 中, $s_{\alpha\beta}$ 是剪切速率张量. 正如 Kramers 首先注意到那样, 考虑没有转动分量的流动 ($s_{\alpha\beta} = s_{\beta\alpha}$) 更加方便. 对于那样的流动, 分子达到恒定的拉伸. 在此流场中哑铃运动方程 [式 (6.45)] 改作

$$\zeta_{\text{tot}}\left(\frac{\mathrm{d}r_\alpha}{\mathrm{d}t} - v_\alpha\right) = -Kr_\alpha = -F_\alpha \tag{6.55}$$

现在用 r_β 乘式 (6.55), 对称化并平均. 下列一项

$$\left\langle r_\alpha \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} r_\beta + r_\beta \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} r_\alpha \right\rangle = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle r_\alpha r_\beta\rangle$$

应为零, 因为 $\langle r_\alpha r_\beta\rangle$ 不依赖于时间 (Kramers 的注释). 于是我们导出

$$\delta\sigma_{\alpha\beta} = \frac{c}{N}\zeta_{\text{tot}} s_{\alpha\gamma}\langle r_\gamma r_\beta\rangle \tag{6.56}$$

在此阶段, 对于小 s, 我们将平均值 $\langle r_\gamma r_\beta\rangle$, 取为无流动时的值, 即 $\langle r_\gamma r_\beta\rangle = 1/3\delta_{\gamma\beta}R_{\text{F}}^2$, 且有 $\delta\sigma_{\alpha\beta} = \delta\eta_{\alpha\beta}s_{\alpha\beta}$, 黏度增量为

$$\delta\eta \cong \frac{c}{N}\zeta_{\text{tot}}R_{\text{F}}^2 \tag{6.57}$$

我们也可以用 T/K 代替 R_{F}^2, 并用弛豫时间 τ 表示我们的结果 [185]

$$\delta\eta \cong \frac{cT}{N}\tau \tag{6.58}$$

两个形式 [式 (6.57) 和 (6.58)] 都是很有意义的.

式 (6.58) 将黏度增量表为弹性模量 (cT/N) 与弛豫时间 τ 的乘积. 此类关系对于更复杂的情形常常是方便的. 在 Kirkwood 近似中, 式 (6.57) 的确与式 (6.50) 和 (6.51) 等价. 假若我们试图超越 Kirkwood 近似, 代入动态指数 z, 从 6.2.1 节最后一式和式 (6.57) 可见

$$\delta\eta \sim \frac{c}{N}R^z \tag{6.59}$$

由不同方法(聚苯乙烯在相对的良溶剂中)得到的 z 值罗列于下(摘录 Delsanti[29])

通过光散射的扩散 D[17]	$z=2.91$
迁移率 (通过沉淀系数)[17]	$z=2.88$
大 q 条件下的 $\Delta\omega_q$[18]	$z=2.85$
黏度 $\delta\eta$[28]	$z=2.82$
其他力学数据 (对 τ)[30]	$z=2.78$

6.2.5 黏度的频率依赖性

在有限频率 ω 下, 由于溶质线团产生的黏度增加 $\delta\eta=\eta-\eta_{\mathrm{s}}$ 变得依赖于 ω, 而且成为复数. 在稀溶液区域中很难得到这个函数的力学数据, 但已获得某些结果[1]. 它们的经典分析用的是 Zimm 模式[4], 计入取向致流效应, 但忽略排除体积效应. 这里我们提出一个更一般的标度图像.

低频情况下, 即 $\omega<1/\tau,\delta\eta(\omega)$ 只是稍稍不同于先前 [式 (6.59)] 讨论过的静态值.

$$\delta\eta\sim\frac{c}{N}R_{\mathrm{F}}^{z}\sim cN^{\nu z-1} \tag{6.60}$$

高频情况下, 复数 $\delta\eta$ 将有以下结构

$$\delta\eta(\omega)=\delta\eta(0)\varphi_{\eta}(\omega\tau) \tag{6.61}$$

[186] 式中 $\varphi=\varphi'+\mathrm{i}\varphi''$ 是 $x=vt$ 的复函数, 有下列极限性质

$$\varphi(x\to 0)=1+(\mathrm{const})\mathrm{i}x+\cdots \tag{6.62}$$

$$\varphi(x\to\infty)=\mathrm{const}(\mathrm{i}x)^{-m_{\eta}} \tag{6.63}$$

[$\mathrm{i}x$ (而非 x) 进入式 (6.62) 和 (6.63) 的事实表明全部动力学方程含 $\partial/\partial t=\mathrm{i}\omega$]. 式 (6.63) 的幂律结构受下列要求的限制. 当 $\omega\gg 1/\tau$, 可以响应力学扰动的只是链的一小部分, 这是远小于整个链的子单元 (每个子单元的念珠数目 g 须使**一个子单元**的弛豫时间 τ_g 数量级为 ω^{-1}). 因此 $\delta\eta(\omega)$ 变得不依赖于总链长 (N). 从而必定存在简单的定律: $\delta\eta\cong\delta\eta(0)(\mathrm{i}\omega\tau)^{m_{\eta}}$, 这里指数 m_{η} 确保含于 $\delta\eta(0)$ 和 $\tau^{m_{\eta}}$ 中 N 的幂彼此抵消. 这表明 $\nu z-1-m_{\eta}\nu z=0$, 即

$$m_{\eta}=1-\frac{1}{\nu z} \tag{6.64}$$

为简单起见, 我们限于 Kirkwood 近似 ($z=3$), 且从 Θ 溶剂 ($\nu=1/2$) 出发. 从而期望 $m_{\eta}=1/3$, 与聚苯乙烯在 Θ 溶剂中的某些数据吻合得相当好[1,13]. 假若现在转向良溶剂 ($\nu=3/5$), 预示是 $m_{\eta}=4/9$——即稍稍大一点的指数. 对这数据不太好做结论[1,13].

6.3 特殊的流动问题

6.3.1 强拉伸流动的形变

高分子线团的稀溶液具有特别的流变学性质: 它们趋于 "成丝" (thread). 微观上, 链在确定的剪切流动中变得高度地拉伸. 最引人入胜的效应发生在 "拉伸" 流场

$$\begin{aligned} v_x &= sx \\ v_y &= -s/2y \\ v_z &= -s/2z \end{aligned} \tag{6.65}$$

这个流型对应于常称的纵向剪切流动. 注意 $\mathrm{div}\boldsymbol{v} = 0$, 流动在恒定密度下发生. [187]
纵向剪切流动发生在收敛输送管的轴线区域或毛细管的入口 (图 6.10a).

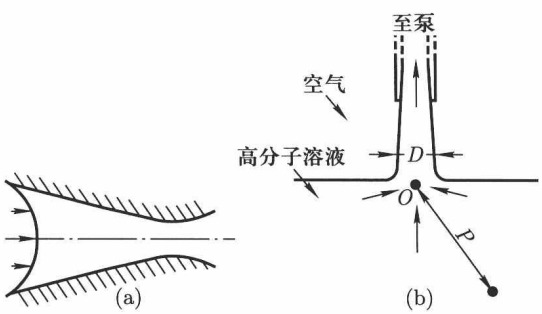


图 6.10 (主要为) 纵向剪切流动的例子
(a) 收敛管; (b) "无管虹吸" 高分子稀溶液 (10^{-4}) 常常可达约 10 cm 柱高

这类近理想情形是在图 6.10(b) 中的 "无管虹吸" 发现的. (由于有成丝能力, 高分子溶液容易形成上升的液柱.) 从目前的观点来看, 这种几何形式的益处是为我们提供在虹吸管之下流体本体中简单的收敛流动 (不受到壁的扰动). (在 Naples 进行的实验已研究了虹吸管内链的行为[31], 但其分析忽略了进入前的拉伸.)

在纵向剪切流动大多数实际的施行中, 如图 6.10(a) 和 (b), 线团具有有限的通过时间 t ; 它们不能永远维持剪切. 然而也有一些例外, 它们长时间保持于拉伸流场——例如图 6.11 所示的 "四辊实验" 中的中心附近和中央平面内. 这个几何形式已在 Bristol 研究过. 分子拉伸在出口轴线 yOy' 附近很重要, 已

经用光学双折射实验①探测到[34].

我们现在开始讨论定位在图 6.11 的中心 (O) 附近的线团, 这里可认为一
[188] 条链经历的梯度 (s) 与时间无关. 这是特殊情况, 它仅仅是出发点. 稍后我们将继续讨论通过时间相对较短的例子, 其中瞬时响应是基本的.

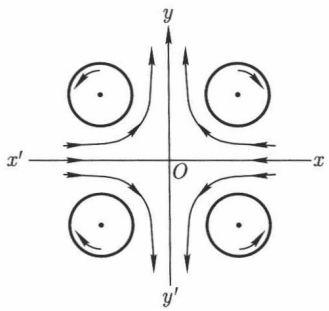


图 6.11 "四辊实验" 中的流场

鉴于下述理由我们关于强流动的讨论限制在纵向梯度. 在更为熟悉的 "横向" 流动:

$$v_x = sy$$
$$v_y = v_z = 0 \tag{6.66}$$

每一流动元 (以平均速度 $s/2$) **旋转**; 线团同样也旋转, 并且在每转动一周中仅有某一时段受到拉伸[25]. 因此, 拉伸效应就不再那么令人惊奇了.

梯度效应: 线团拉伸相变

考虑流场中的一条链 (其重心在原点②), 并假定:

(i) 链在长时间 $t(t \gg \tau)$ 内保持同样的剪切流动 ($s =$ 常数), 这里 τ 是静止链的弛豫时间 [式 (6.48)].

[189] (ii) 剪切很强, 无量纲参数 $s\tau$ 远大于 1.

我们期望, 该链末端距的伸长 $\boldsymbol{r}$ 很大, 其形状为长圆柱体. 下面采用第 1 章关于强形变区域弹性力的结果, 再加圆柱体上摩擦力的简单流体动力学模型, 定性地讨论在拉伸线团上力的平衡[33].

从式 (1.48) 可知, 良溶剂中一条链的弹性能

$$F_{\mathrm{el}} \cong T\left(\frac{r}{R_{\mathrm{F}}}\right)^{5/2} = T\lambda^{5/2} \quad (\lambda > 1) \tag{6.67}$$

① 该实验只能在浓度为 $c \sim c^{\star}$ 条件下实施, 此时用分离线团来表示的图像开始完全失效.

② 这就消除了链的不重要的整体平移.

式中我们引入了约化形变 λ, 式 (6.67) 成立条件是链并非完全拉伸——即 $r \ll Na$ 或 $\lambda < N^{2/5}$.

对于这里讨论的旋转流动, 正如 Kramer 首先指出, 摩擦力可以由势能导出[35]. 圆柱体的长度元 $\mathrm{d}x$ 所受之力为

$$\mathrm{d}x[k\eta_s v_x(x)] = \mathrm{d}x[k\eta_s sx] \tag{6.68}$$

式中 k 是一对数因子, 由圆柱体的长度 r 和半径 ξ 给出[27]

$$k = \frac{2\pi}{\ln(r/\xi)} \tag{6.69}$$

我们只涉及标度性质, 并将 k 处理为数量级为 1 的常数. 与摩擦联系的 Kramer 势能 [式 (6.68)] 是

$$-\int_{-r/2}^{r/2} \mathrm{d}x \frac{1}{2} k\eta_s x^2 = -\frac{k}{24}\eta_s s r^3 \cong -Ts\tau\lambda^3 \tag{6.70}$$

注意式 (6.70) 中的负号. 大的伸长降低了 Kramer 势能. 式 (6.70) 与 (6.67) 相加, 得到下列标度形式能量

$$\frac{F_{\mathrm{tot}}}{T} = \lambda^{5/2} - s\tau\lambda^3 \quad (1 < \lambda < N^{2/5}) \tag{6.71}$$

结果绘于图 6.12 中. 在高 λ 极限 ($\lambda R_0 \sim Na$, 对应于完全拉伸), 能量陡增至高于式 (6.71) 之值. 图中我们已经反映了这一附加特征. 在另一端 ($\lambda < 1$), 弹性能的数量级为 λ^2, 同时 Kramers 项是 $-s\tau\lambda$; 我们同样也包含了这些特征. [190]

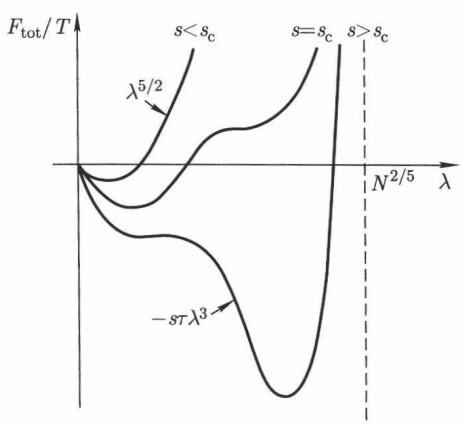


图 6.12 纵向剪切流动中高分子单个线团的自由能 F_{tot}/T 对相对伸长 ($\lambda = r/R$) 的作图

首先考虑大 s 区域. 在强拉伸 ($s\tau$ 大) 或中度拉伸 ($\lambda > 1$) 中, 摩擦项占主导地位. 此范围内不是平衡拉伸, 其物理图景对应于接近完全拉直 ($r \cong Na$). 仅在弹性力确实突然变为很强的区域, 才可能达到平衡.

图 6.12 也表示了对较小 s 所期望的行为, 那是通过更扩展计算[35] 导出的结果. 此图是相变的记录; 当 s 稍大于临界值 s_c 时, 存在两个能量极小值: 其一在小 λ (线团), 另一个在大 λ (拉伸). 这两个极小值被一个巨大势垒分开. 链通常黏接为一体故有同样的极小值. 在大 $s(s \gg s_c)$ 端, "线团" 极小值不复存在, 链必须进入伸展状态 (假若梯度 s 施加足够长时间). Hinch 分析了相关
[191] 的力学模型[36]; 文献 [35] 中能够找到 (对限制更多的理想链的) 此最小值和势垒的讨论. 对其他类型剪切力的推广主要由 Bristol 小组完成[32].

瞬时条件下的物理行为

前面已注意到, 上述持续态十分罕见. 例如, 考虑如图 6.9(b) 所示的收敛流动, 更具体地考虑一个分子沿着轴线接近管道. 与中心 O 距离为 ρ 处 (ρ 比管道直径 D 大得多), 流场基本上是径向的①, 流速

$$v = \frac{J_s}{4\pi\rho^2} \tag{6.72}$$

式中 J_s 是进入毛细管的溶剂总通量. 式 (6.72) 保证了通量守衡, $4\pi\rho^2 v = J_s$. 对应于式 (6.72) 的纵向梯度是

$$|s| = \left|\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}\rho}\right| = \frac{J_s}{2\pi\rho^3} \tag{6.73}$$

存在有一个确定的临界半径 $\rho^\star$, 在此 $s\tau = 1$, 于是有

$$(\rho^\star)^3 \cong J_s\tau \tag{6.74}$$

分子首先到达 $\rho > \rho^\star$ 区域 [图 6.9(b) 中左端远处]. 仅当进入半径为 $\rho^\star$ 的球内它才受到严重地畸变. 此后, 在从 $\rho = \rho^\star$ 到 $\rho \cong D$ 的通过时间中, 它经历强形变

$$t \sim \int_{D/2}^{\rho^\star} \frac{\mathrm{d}\rho}{v(\rho)} \sim \frac{(\rho^\star)^3}{J_s} \sim \tau \tag{6.75}$$

因此, **通过时间可与分子弛豫时间比拟**. 在大多数情况下, 本节较早讨论过的持续态的假设并不适当.

[192] 对瞬时态的简单计算抽象出一个不同的图像[37,38]. 只要分子进入半径为

① 这是由无管虹吸引入的主要简化, 与毛细管入口相反. 然而对于后者我们的讨论保持定性地正确 (假定溶液是稀释的).

$\rho^\star$ 的球, 它就像周围的液体一样受到拉伸. 这暗示 (对于链的长轴) 拉伸定律形如

$$r(\rho) = R_{\mathrm{F}} \left(\frac{\rho^\star}{\rho} \right)^2 \tag{6.76}$$

(因为流体元的横向尺寸标度如 ρ, 并有恒定体积, 其纵向尺寸必须标度如 ρ^{-2}).

假若最终长度 $r|_{\rho \cong D}$ 仍然小于完全伸长值 (Na), 从 $\rho = \rho^\star$ 到 $\rho \sim D$ 式 (6.76) 将是正确的. 下面我们假定并写作

$$r_{\mathrm{final}} \equiv r|_{\rho \cong D} \cong R_{\mathrm{F}} \left(\frac{\rho^\star}{D} \right)^2 \cong R_{\mathrm{F}} (s_0 \tau)^{2/3} \tag{6.77}$$

式中 $s_0 \sim J_{\mathrm{s}}/D^3$ 是入口处剪切速率.

式 (6.77) 中的指数 2/3 并未反映排除体积效应, 仅简单表示三维收敛流动的几何性质. 对那样的收敛流动, **双折射**测量**不**揭示链行为的深刻本质; 它们原则上度量 $\rho^\star$ 或 τ.

力学测量也许更有趣. 特别是期望入口处 ($\rho \sim D$) 附近的径向张量 σ_d 更大, 一般公式 [式 (6.53)] 为

$$\sigma_d = \frac{c}{N} f r|_{\rho \sim D} \tag{6.78}$$

式中 c/N 是每 cm^3 的链数目, f 是链内弹性力, 从 Fisher-Pincus 分析导出 [式 (1.49)]. 这就给出

$$\sigma_d = \frac{cT}{N} (s_0 \tau)^{5/3} \tag{6.79}$$

于是 σ_d 随着 s_0 相当迅速地增大. 这是流变学研究中观察到的 "成丝" 现象的起源. 注意式 (6.79) 中的指数不依赖于排除体积效应.

当 D 极其小时 ($D < R_{\mathrm{F}}$), **输运**实验会很有趣. (如此微小尺寸的毛细管可以通过粒子径迹蚀刻来制备.) 于是, 有可能看到线团吸入管道, 或线团太大不能吸入. Daoudi 和 Brochard 对此问题已经给出了一个简单答案[39]. 他们假定, 仅当它们的横向尺寸 ($r_\perp$) 在仿射形变后 ($\rho \sim D$) 变得比管道直径 D 还小时, 线团才能进入管道. $r_\perp$ 的仿射定律 (对应于式 6.76) 为 [193]

$$r_\perp(D) = R_{\mathrm{F}} \frac{D}{\rho^\star} \tag{6.80}$$

我们沿着这个思路看看当 $R_{\mathrm{F}} < \rho^\star$ 时的输运. 回到求 $\rho^\star$ 的式 (6.74) 和求 τ 的式 (6.48), 我们求得线团通路的临界流密度

$$J_{\mathrm{c}} \cong \frac{T}{\eta_s} \tag{6.81}$$

此临界流密度 (在大 N 时) 与 N 无关. 巨大的分子被拉伸较长距离 $\rho^\star$, 这补偿了其尺寸. 同样也要注意 J_{c} 预言与小孔直径 D 无关.

特别地, 当 $J < J_c$ 时, 上述讨论中稀释链假设怎么样? 因为链被黏住, 我们可以期望管道入口附近链浓度有所增加; 这可能改变入口的规律. 事实上, 稳态浓度分布计算假定 c 的增加仅限于入口附近一个很小的区域 (半径可与链尺寸比拟), 并且不是最主要的.

6.3.2 圆柱孔内链的动力学

考虑挤压在很细的直径为 D 的毛细管中一条链的运动 (如图 1.5). 假定毛细管具有恒定 (或非常缓慢变化) 的直径 D. 因此, 可以忽略前面讨论过的纵向梯度效应. 受限链的静态构象性质已在 1.3 节讨论过, 这里想要讨论链的迁移率及其与溶剂流动的耦合. 用不可逆过程的语言[40], 存在两类有趣的 "通量": 溶剂通量 J_s 和聚合物通量 J_p. 共轭 "力" 是化学势梯度

$$-\frac{\partial \mu_s}{\partial x} = -\mu_s' \quad 和 \quad -\frac{\partial \mu_p}{\partial x} = -\mu_p'$$

[194] (这里 x 沿管轴量度). 引入三个参量 L_{ss}, L_{pp} 和 $L_{ps} \sim L_{sp}$ 以描述所有的摩擦过程[40], 对于弱力情况我们期望通量和力之间有线性关系

$$\begin{aligned} J_s &= L_{ss}(-\mu_s') + L_{sp}(-\mu_p') \\ J_p &= L_{ps}(-\mu_s') + L_{pp}(-\mu_p') \end{aligned} \tag{6.82}$$

在此所讨论的稀释极限下, 第一系数 L_{ss} 是平凡的; 它描述管中溶剂的 Poiseuille 流动, 由下式给出[27]

$$L_{ss} \cong \frac{D^4}{\eta_s w_s} \tag{6.83}$$

式中 w_s 是溶剂分子体积.

为了计算其他两个 Onsager 系数, 即 L_{sp} 和 L_{pp}, 我们考虑的情况是: 没有外力作用于溶剂 (μ_s= 常数), 而力 $(-\mu_p')$ 作用于每一个单体上. 基本工具是 Oseen 张量 $\mathfrak{T}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$, 由于局域力 $\boldsymbol{f}$ 作用于点 $\boldsymbol{r}_2$, 可给出点 $\boldsymbol{r}_1$ 上的溶剂速度

$$v_\alpha(\boldsymbol{r}_1) = \sum_\beta \mathfrak{T}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) f_\beta \tag{6.84}$$

式中 $\alpha, \beta = x, y, z$ 代表分量. 在溶液本体中, 我们看到 $\mathfrak{T}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$ 以类似于 $1/r_{12}\eta_s$ 的关系减小. 在刚才的管道问题中 (溶剂流速 v 在管壁必然为零), 小距离 ($r_{12} \ll D$) 情况下 $\mathfrak{T}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$ 以 $1/r_{12}$ 减小; 大距离 ($r_{12} \gg D$) 情况下减小快得多 (大约呈指数关系). 这种截止现象的原因在图 6.13 中定性解释, 这里我们讨论一个相关的但更简单的问题: 在两个导电平板之间的局域电荷 (点 O 处) 所产生的势能 (点 M 处).

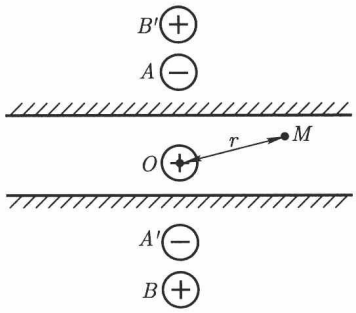


图 6.13 导电平行板间的局域电荷 (O) 在 (M) 产生的电势

这个静电学问题 (粗略地) 类似于流体动力学问题 [对 $\mathfrak{T}(O,M)$ 的计算], 因为在这两种情况中若都不存在壁, 则响应函数按 r^{-1} 衰减.

有壁的情况下, 点 M 的势能是来自 O 的直接项和来自点 A, A', B, B' 等的镜像项的叠加. 这些像源保证了两导电壁间应服从的正确的边界条件 (电场无切向分量).

很清楚, 如果观察点 (M) 和像线之间的距离 (x) 远大于像间距离 (D), 异种电荷的效应相互抵消, 基本上没有剩余电场. Oseen 张量需要作更复杂的讨论 (因为它描述**矢量**对**矢量**微扰的响应), 但在物理上是同样的; 在 $x \sim D$ 有一个截止这就是我们需要标度讨论的全部理由. 这样 $\mathfrak{T}_{xx}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$ 一个分量 (我们的兴趣之一) 可写作 [195]

$$\mathfrak{T}_x(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \begin{cases} \dfrac{1}{\eta_s r_{12}} & (r_{12} \ll D) \\ 0 & (r_{12} \gg D) \end{cases} \tag{6.85}$$

明确了这一点, 我们就能够简单地计算系数 L_{sp}; 对每一单体 ($\boldsymbol{r}_n$) 沿 x 方向施加力 $-\mu_p'$, 由此所致点 $\boldsymbol{r}_1$ 的溶剂速度是

$$v_{sx}(\boldsymbol{r}_1) = \left\langle \sum_n \mathfrak{T}_{xx}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_n) \right\rangle (-\mu_p') \tag{6.86}$$

式中求和对溶剂中所有单体进行, 求平均 $\langle\ \rangle$ 对链的所有位置和构象进行. 上式给出

$$v_s(\boldsymbol{r}) = \int \mathfrak{T}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) c(\boldsymbol{r}_2) \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 (-\mu_p') \tag{6.87}$$

式中 $c(\boldsymbol{r}_2)$ 是点 $\boldsymbol{r}_2$ 的平均浓度. [在某一截面的浓度分布 $c(\boldsymbol{r}_2)$ 不是平坦的, 仅对截面平均后其值等于 c]. 求积分, 得到

$$v_s = \frac{1}{\eta_s D} c D^3 (-\mu_p') \tag{6.88}$$

[196] (因为, 仅在数量级为 D^3 的体积内被积函数不为零).

用横截面积 ($\sim D^2$) 乘上 v_s, 得 J_s 和 L_{sp}:

$$L_{sp} = J_s/(-\mu_p') \cong \frac{cD^4}{\eta_s} \tag{6.89}$$

现将类似的讨论用于 L_{ss} 的计算. 这里, 施加同样的力 $(-\mu_p')$, 对每个单体 $(\boldsymbol{r}_n)$, 查看在另一个单体 $(\boldsymbol{r}_m)$ 的水平上所致的速度

$$v_{p_x}(\boldsymbol{r}_m) = \left\langle \sum_n \mathfrak{T}_{xx}(\boldsymbol{r}_m, \boldsymbol{r}_n) \right\rangle (-\mu_x') \tag{6.90}$$

求平均后成为

$$v_{p_x}(\boldsymbol{r}_1) = \int g(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\mathfrak{T}_{xx}(\boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{r}_2)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2(-\mu_p') \tag{6.91}$$

式中 $g(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$ 是管中单体的对关联函数. 对于式 (6.91) 中有意义的间隔 $\boldsymbol{r}_{12} \sim D$, 我们得到

$$g(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) \sim \frac{g_{\mathrm{D}}}{D^3} \tag{6.92}$$

式中 g_{D} 是每个链滴 (尺寸为 D) 中的单体数目, 已在图 1.12 中引入. 类似于 $\mathfrak{T}_{xx} \cong 1/\eta_s D$, 最后得

$$v_{p_x}(\boldsymbol{r}_1) \sim \frac{g_{\mathrm{D}}}{\eta_s D}(-\mu_p') \tag{6.93}$$

乘以横截面积 (D^2), 可得,

$$L_{pp} \cong v_{p_x} D^2/(-\mu_p') \cong \frac{g_{\mathrm{D}} D}{\eta_s} \tag{6.94}$$

这就完成了我们求 Onsager 系数的标度程序. 在这一点上物理讨论将是有助益的.

对于每一单体施加给定力 $(-\mu_p')$, 式 (6.93) 给出高分子速度 (v_p). 一个线团所受合力是 $N(-\mu_p') = f_{\mathrm{tot}}$, 而且线团迁移率为[41]

$$\mu_{\mathrm{tot}} = v_p/f_{\mathrm{tot}} \cong \frac{g_{\mathrm{D}}}{N\eta_s D} \cong \frac{1}{\eta_s R_{/\!/}} \tag{6.95}$$

[197] 式中 $R_{/\!/}$ 是受限线团的总长度, 已在式 (1.53) 中作过讨论. 这一迁移率大于早期的讨论的期望之值. 沿袭 Debye 的作法[42], 假若我们将线团占据的区域表示为均匀单体密度 $(N/R_{/\!/}D^2)$ 的 "海绵", 每个单体的摩擦系数为 $\sim \eta_{\mathrm{s}} a$ (这里 a 是单体尺寸), 就得到了迁移率

$$\mu_{\mathrm{Debye}} \cong \frac{1}{N\eta_s a} \cong \frac{D}{a g_{\mathrm{D}}}\mu_{\mathrm{tot}} \cong \left(\frac{a}{D}\right)^{2/3} \mu_{\mathrm{tot}} \tag{6.96}$$

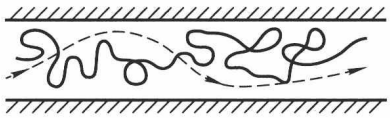


图 6.14 溶剂分子穿过结构的 "隧道"

比正确值小一个因子 $(a/D)^{2/3}$. 均匀密度假设过高地估计了摩擦. 实际上管中单体密度有很大的涨落, 如图 6.14 所示, 溶剂能够穿过结构的 "隧道".

由系数 L 描述的另一重要性质是**耦合输运**. 再假定 $\mu_s' = 0$, 但力 $(-\mu_p')$ 施加于链, 则链发生漂移, 我们期望它们拖曳着一些溶剂随其运动. 从式 (6.82), 结果流密度是

$$J_{\mathrm{s}} = L_{sp}(-\mu_p') = \frac{L_{sp}}{L_{pp}} J_{\mathrm{p}} \tag{6.97}$$

$$\cong J_{\mathrm{p}} \frac{cD^3}{g_{\mathrm{D}}} \tag{6.98}$$

这里我们使用了 Onsager 系数的标度方程式 (6.89) 和 (6.94). 回到图 1.12 的受限线团, 注意到

$$\frac{g_{\mathrm{D}}}{D^3} = c^{\bigstar} \tag{6.99}$$

是一个链滴内的浓度, 同样也是一个线团内的浓度 (因为链滴挨个排列). 于是, 可写出

$$\frac{J_{\mathrm{s}}}{J_{\mathrm{p}}} \cong \frac{c}{c^{\bigstar}} \cong \Psi \tag{6.100}$$

式中 Ψ 是管道内线团占据的体积分数. 物理上这表明, 当线团运动时**每一线团拖曳着等于自身体积的溶剂**.

6.4 内摩擦问题 [198]

6.4.1 摩擦的三种形式

6.1.2 节已经介绍了一个 "哑铃" 对内部势垒摩擦系数的效应. 对于给定伸长 $\boldsymbol{r}$ (假定很小) 和拉伸速率 $\mathrm{d}\boldsymbol{r}/\mathrm{d}t = \boldsymbol{V}_{\mathrm{e}}$, 摩擦 $(\boldsymbol{f})$ 力应包含独立的三种贡献.

溶剂摩擦

在 Rouse 图像中 [式 (6.12)], 溶剂摩擦具有可加性, 因此与 N 呈线性关系

$$\boldsymbol{f}_s \cong \zeta_s N \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t} \tag{6.101}$$

对于更现实的 Kirkwood 图像, 我们可得 [类似于式 (6.33)]①

$$\boldsymbol{f}_s \cong 6\pi\eta_s R_{\mathrm{F}} \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t} \tag{6.102}$$

势垒摩擦

不同链构象 (如简单碳主链的**反式**和**左右式**) 之间的能垒决定 Kuhn 所讨论的摩擦形式. 结果由式 (6.15) 给出

$$\boldsymbol{f}_i \cong N^{-1}\zeta_i \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t} \tag{6.103}$$

Cerf 摩擦

上述两个过程不能完全解释实验数据. Cerf 很早就假定了第三个摩擦项[43], 其形式为

$$\boldsymbol{f}_c \cong \zeta_e \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t} \tag{6.104}$$

式中系数 ζ_e 与 N 无关, 且也与溶剂黏度无关.

[199] 式 (6.104) 和 Kuhn 项 [式 (6.103)]之间的深刻差别还没有完全被科学界认识. 现在我们总结 Cerf 项的实验证据和一些对这种摩擦形式的可能解释.

6.4.2 Cerf 项的证据

测量内摩擦过程可不容易. 例如, 在弱流动的静态黏度中式 (6.103) 和 (6.104) 的贡献**并不明显**, 这可以作如下理解. 为了讨论由于稀释线团黏度增量 $\delta\eta$, 我们可以挑选任意类型的 (弱) 剪切流动. 选择纵向剪切流动是方便的 (Kramer[34] 首先注意到), 如式 (6.65) 中所示的那一种. 在此情形中, 分子不转动而简单地拉伸至某一平衡长度 r (对于给定剪切速率 s). 仅当链长 (或等价地, 其构象) 改变时, 才涉及内摩擦. 此例的长度是常量, 没有与内摩擦联系的耗散.

为求出 f_i 和 f_c 对可观测量的效应, 必须考察更精致的细节, 譬如哑铃的**弛豫时间**. 不存在内摩擦时, 我们只有一个弛豫速率 [式 (6.42)]

$$1/\tau \cong T/\eta_s R_{\mathrm{F}}^3$$

存在内摩擦时, W. Kuhn 和 H. Kuhn 注意到两个不同的弛豫速率[10]:

(i) 因为转动不改变内部构象, 所以转动弛豫不发生改变 ($\tau_{\mathrm{tot}} = \tau$);

(ii) 拉伸弛豫减慢并含过程 (ii) 和 (iii) 对摩擦的贡献. 利用求回复力的式 (1.45), 令其等于总摩擦力, 可求得弛豫时间

$$\tau_{\mathrm{ext}} = \tau + \frac{R_{\mathrm{F}}^2}{T}(N^{-1}\zeta_i + \zeta_c) \quad (\text{常数}) \tag{6.105}$$

① 式 (6.33) 对应于匀速平移, 式 (6.101) 描述哑铃的内部形式, 但两个摩擦系数具有同样的标度性质.

什么方法可以测量 τ_{ext}? 实际上, 最方便的办法是研究相对强剪切 ($s\tau \sim 1$) 的情形, 选择**横向**剪切以保证分子转动并经历周期性的伸展/收缩[44,45]. 测量到的主要参量是有非线性特征的黏度和流动双折射——对后者的解释要简单一点. 所有这些非线性修正最后决定乘积 $s\tau_{\text{ext}}$. 对不同溶剂黏度 η_s 重复测量. 式 (6.105) 中的第一项 τ 与 η_s 是线性关系 (见式 (6.42)); 同时, 按照定义, 内摩擦项与 η_s 无关. 因此, 原则上在很低 η_s 条件下可以进行适当外推, 以确定内摩擦项并探求它们对相对分子质量 (N) 的依赖性. 这表明, 对 τ_{ext} 的贡献不能由 Kuhn 项来解释, τ_{ext} 粗略地像 N 的 1 次幂. (在我们的图像中, 期望此新项的行为像 $\zeta_c R_{\text{F}}^2 \sim N^{6/5}$, 与线性规律相去不远). [200]

这一方法相当困难, 因为: 1) 剪切梯度的非线性效应是复杂的, 2) 因为在大 N 条件下剩余内摩擦项相对较小, 作 $\eta_s \to 0$ 外推是微妙的. 同样, 更换溶剂时其质量也改变了 (不同实验中 R_{F} 微小的改变).

然而, Cerf 和 Leray 的细致实验得以证明低频下长柔性线团中存在内摩擦, 并且这种摩擦比 Kuhn 过程中的大得多.

6.4.3 Cerf 摩擦的起源

关于摩擦项 [式 (6.104)] 已经报道的有三种微观解释.

(a) 第一种是 Freed 和 Adelman 的[45]. 它基于柔性链中模式间的非线性耦合. 这种非线性发源于最小子单元的非高斯特性. 依照文献 [45], 这导致具有很接近式 (6.104) 的结构的摩擦项 (翻译成 "哑铃语言")——即它们不依赖于 N . 然而, 有一个根本的反例: 这里所讨论的是单体与溶剂的摩擦, 导致的摩擦系数正比于溶剂黏度 η_s, 因此不能解释 Leray 的观察, 它拟除去这种类型的贡献①.

(b) Cerf[46] 最近的观点基于 McInnes[47] 对具有内摩擦的 Rouse 链的模式结构的计算. 基本方程是式 (6.5) 的推广

$$\dot{\boldsymbol{r}}_n = W_s \frac{\partial^2 \boldsymbol{r}}{\partial n^2} + W_s \theta \frac{\partial^2 \dot{\boldsymbol{r}}}{\partial n^2} \tag{6.106}$$

式中 $W_s = 3T\mu/a^2$, 而 θ 是内弛豫时间, 量度了内摩擦的重要性. 导致的模式具有弛豫速率 [201]

$$\frac{1}{\tau_p} = W_s \left(\frac{\pi p}{N}\right)^2 \frac{1}{1 + W_s \theta \left(\frac{\pi p}{N}\right)^2}, \quad p = 1, 2, 3, \cdots \tag{6.107}$$

① 另一方面, 高频段 ($\omega\tau \gg 1$) 力学数据确实指向一个正比于溶剂黏度的附加摩擦.

当 $W_s\theta(p/N)^2$ 远大于 1 时, $1/\tau_p$ 达到一个平台 $(1/\theta)$. 在 p/N 的中等值之下, $1/\tau_p$ 对 p/N 曲线存在一个反射点. 如果我们偶然要处理 $p=1$ 的区域, $1/\tau_p$ 对 $1/N$ 的表观依赖性可能是线性的.

(c) 来自本书作者的另一个试探性的解释[48], 它基于链内大环的表记 (图 6.15).

在图 6.15 中, 我们看到两个单体 (n) 和 (m) 碰巧紧密接触, 尽管化学距离 $|n-m|$ 不小. 假若我们拖动链端点, 两个单体 (n) 和 (m) 将彼此滑动, 发生摩擦. 这种单体与单体的摩擦不包含溶剂, 但与单体流体的黏度有某种联系.

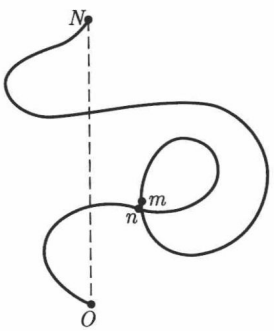


图 6.15　拖动链端所致单元 m 和 n 之间的滑动和摩擦

由下列方法可获得摩擦的一个粗略估计. 如果总拉伸是 $\boldsymbol{r}$, 其时间导数为 $\dot{\boldsymbol{r}}=\mathrm{d}\boldsymbol{r}/\mathrm{d}t$, 我们假定链形变服从线性定律①

$$\dot{\boldsymbol{r}}_n-\dot{\boldsymbol{r}}_m=\frac{(n-m)}{N}\dot{\boldsymbol{r}} \tag{6.108}$$

[202] 假若 n 和 m 直接接触 (概率 p_{nm}), 我们期望形如 $\zeta(\dot{\boldsymbol{r}}_n-\dot{\boldsymbol{r}}_m)^2$ 的单体摩擦耗散, 这里 ζ 是与溶剂黏度无关的分子系数.

因此, 总熵源是

$$T\dot{S}=\frac{1}{2}(\dot{\boldsymbol{r}})^2\zeta N^{-2}\sum_{nm}p_{nm}(n-m)^2 \tag{6.109}$$

对此求和有两个有意义的贡献:

(i) n 和 m 是相邻单体的情况 $(m=n+1)$. 这里摩擦与主链构象的变化相联系, p_{nm} 的数量级为 1, 对 n 求和后得到

$$T\dot{S}|_{\text{主链}}\cong(\dot{\boldsymbol{r}})^2\zeta N^{-1} \tag{6.110}$$

因此, 导出的摩擦系数数量级为 N^{-1}: 我们再现了 Kuhn 定理的结论.

① 在 Rouse 模型中能够证明式 (6.108) 确为慢速均匀拉伸的正确形式.

(ii) n 和 m 是大环上的一对单元 ($|n-m| \gg 1$), 如图 6.15 所示. 这里, 因为在良溶剂中单体趋于相互回避, 所以 p_{nm} 很小. 最近 J. des Cloizeaux (*J. Physique* **41**, 223[1980]) 研究了 p_{nm} 的结构. 端点–端点接触概率 (p_{1N}) 在第 1 章讨论过, 并由式 (1.29) 和 (1.30) 给出.

$$p_{1N} \cong N^{-(\nu d+\gamma-1)} \tag{6.111}$$

式中 $d=3, \nu=3/5$ 和 $\gamma \sim 1.17$. 因此, 达到很好的近似程度, 我们可以写出

$$p_{1N} \cong N^{-1.97} \cong N^{-2} \tag{6.112}$$

当 n 和 m "充分地处于链的内部" ($1 \ll |n-m| \ll N$) 时, des Cloizeaux 证明了出现**不同的**指数

$$p_{nm} \cong |n-m|^{-\nu(d+\theta_2)}$$

在三维情况下他估计

$$\nu(d+\theta_2) = 2.18$$

文献 [48] 对所有的 $n, m (n-m \ll N)$ 值提出了一个近似形式.

$$p_{nm} \cong |n-m|^{-2}$$

假若我们把这个形式代入式 (6.106), 可见**所有的对** (nm) **都作等量贡献**. 大环 [203]
是决定性的. 于是, 此结果不依赖于 N

$$T\dot{S}|_{\text{loops}} \sim (\dot{\boldsymbol{r}})^2 \zeta$$

并且摩擦系数正好取 Cerf 形式.

6.4.4 小结

(i) 对于匀速平移, 一个高分子线团的行为像同样尺寸的 Stokes 球. (ii) 线团的主弛豫模式可以由哑铃图像描述, 弹簧的弹性常数由标度导出, 摩擦系数是 Stokes 型的. (iii) 线团的内部模式由散射矢为 q 的散射方法探测, 可以定性地理解为一个具有尺寸为 q^{-1} 的子线团的主弛豫.

参考文献

[1] J. Ferry, *Accts. Chem. Res.* **6**, 60(1973).

[2] J. Kirkwood, *Rec. Trav. Chim.* **68**, 649(1949).

[3] P. E. Rouse, *J. Chem. Phys.* **21**, 1273(1953).

[4] B. Zimm, *J. Chem. Phys.* **24**, 269(1956).

[5] P. G. de Gennes, *Proc. 30th Anniv. CRM*, Strasbourg 1977.

[6] W. Stockmayer, *Fluides Moléculaires*, R. Balian and G. Weill, Eds., p.107, Gordon & Breach, New York, 1976.

[7] R. Orwoll, W. Stockmayer, *Adv. Chem. Phys.* **15**, 305(1969).

[8] P. Verdier, W. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **36**, 227(1962). P. Verdier, *J. Chem. Phys.* **45**, 2122(1966). L. Monnerie, F. Geny, *J. Polym. Sci.* **C30**, 93(1970). L. Monnerie, F. Geny, *J. Chim. Phys.* **66**, 1708(1969).

[9] P. G. de Gennes, *Physics* **3**, 37(1967). K. Iwata, *J. Chem. Phys.* **54**, 12(1971).

[10] W. Kuhn, H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta* **28**, 1533(1945). W. Kuhn, H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta.* **29**, 71(1946).

[11] P. G. de Gennes, *Macromolecules* **9**, 587, 594(1976).

[12] P. G. de Gennes, F. Brochard, *Macromolecules* **10**, 1157(1977).

[13] J. Ferry, *Fluides Moléculaires*, R. Balian and G. Weill, Eds., p.223, Gordon & Breach, New York, 1976.

[14] K. Kawasaki, *Ann. Phys.* (*N.Y.*) **61**, 1(1970). P. Hohenberg, B. Halperin, *Rev. Mod. Phys.* **49**, 435(1977).

[15] R. Ferrell, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1169(1970).

[16] J. Kirkwood, J. Riseman, *J. Chem. Phys.* **16**, 565(1948).

[17] G. Meyehoff, Z. *Physik. Chem.* **4**, 335(1955). R. Mukherjea, P. Rempp, *J. Chim. Phys.* **56**, 94(1959).

[204] [18] M. Adam, M. Delsanti, *J. Phys.* (*Paris*) **37**, 1045(1976). M. Adam, M. Delsanti, *Macromolecules* **10**, 1229 (1977).

[19] M. Daoud, G. Jannink, *J. Phys.* (*Paris*) **39**, 331 (1978).

[20] J. des Cloizeaux, *J. Phys.* (*Paris*) *Lett.* **39L**, 151(1978).

[21] J. des Cloizeaux, G. Weill, *J. Phys.* (*Paris*) **40**, 99(1979).

[22] L. Van Hove, *Phys. Rev.* **95**, 1374(1954).

[23] E. Dubois-Violette, P. G. de Gennes, *Physics* **3**, 181(1967).

[24] J. J. Hermans, *Physica* **10**, 777(1943). W. Kuhn, F. Grun, *Kolloid-Z.* **101**, 248(1942). A. Peterlin, *J. Polym. Sci.* **8**, 621(1952). A. Peterlin, *Pure Appl. Chem.* **12**, 563(1966). A. Peterlin, *J. Elastoplastics* **4**, 112(1972).

[25] C. Tanford, *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley and Sons, New York, 1961.

[26] A. Jones, G. Brehm, W. Stockmayer, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **46**, 149(1974).

[27] 参见 L. Landau, I. Lifshitz, *Fluid Mechanics*, Pergamon Press, London, 1959. 中译本: 朗道 Л Л, 栗弗席兹 E M 著. 流体动力学. 李植 译, 陈国谦 审. 北京: 高等教育出版社, 2013.

[28] 对于聚苯乙烯见参考文献 [17], 同样还见 W. Krigbaum, P. Flory, *J. Polym. Sci.* **11**, 37(1953). P. Munk, M. Halbrook, *Macromolecules* **9**, 568(1976). C. Strazielle, J. Herz, *Eur. Polym. J.* **13**, 223(1977).

[29] M. Delsanti, 博士论文 Orsay, 1978. 索取地址: SPSRM, CEN Saclay, B.P. No.2, Gif s/ Yvette, France.

[30] D. Massa, J. Schrag, J. Ferry, *Macromolecules* **4**, 210(1971).

[31] G. Astarita, L. Nicodemo, *Chem. Eng. J.* **1**, 57(1970). D. Acierno, G. Titomanlio, L. Nicodemo, *Rheol. Acta* **13**, 532(1974). S. Peng, R. Landel, *J. Appl. Phys.* **47**, 4255(1976).

[32] F. C. Frank, M. Mackley, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **14**, 1121(1976).

[33] P. Pincus, *Macromolecules* **10**, 210(1977).

[34] H. A. Kramers, *J. Chem. Phys.* **14,** 415(1946).

[35] P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.* **60**, 5030(1974).

[36] E. J. Hinch, *Proc. Symp. Polym. Lubtification*, Brest, 1974. E. J. Hinch, *J. Fluid Mech.* **74**, 317(1976). E. J. Hinch, *J. Fluid Mech.* **75**, 765(1976).

[37] S. Daoudi, *J. Phys. (Paris)* **36**, 1285(1975).

[38] S. Daoudi, *J. Phys. (Paris) Lett.* **37L**, 41(1976).

[39] S. Daoudi, F. Brochard, *Macromolecules* **11**, 751(1978). S. Daoudi, 博士论文, University of Paris VI, Paris, 1978.

[40] S. De Groot, P. Mazur, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, North-Holland, Amsterdam, 1952.

[41] F. Brochard, P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.* **67**, 52(1977).

[42] P. Debye, A. M. Bueche, *J. Chem. Phys.* **16**, 573(1948).

[43] R. Cerf, *J. Phys. Radium* **19**, 122(1958). R. Cerf, *J. Chim. Phys.* **66**, 479(1969).

[44] R. Cerf, *C. R. Acad. Sci. Paris* **230**, 81(1950).

[45] J. Leray, Ph.D. Thesis, Strasbourg, 1959. M. Adelman, K. Freed, *J. Chem. Phys.* **67**, 1380(1977).

[46] R. Cerf, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **286B**, 265(1978).

[47] D. McInnes, *J. Polym. Sci.* **15**, 657(1977). D. McInnes, A. North, *Polymer* **18**, 505(1977).

[48] P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.* **66**, 5825(1977).

第 7 章

[205] # 多链体系: 呼吸模式

7.1 亚浓溶液

7.1.1 纵向模式

这里我们所关心的是高分子–溶剂或高分子–高分子体系, 其中一种组分的**浓度** c 发生涨落, 我们探索这些涨落的动力学. 对于一种溶剂中的高分子, 十分方便的是, 考察 c 的一种微弱的正弦调制, 如图 7.1 所示:

[206]
$$c(xt) = c + \delta c_q(t) \cos qx \quad (\delta c/c \ll 1) \tag{7.1}$$

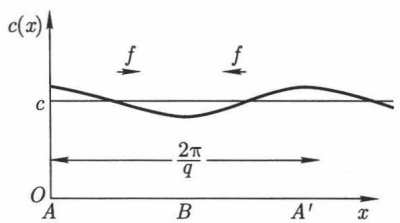


图 7.1 溶剂中高分子浓度的微弱正弦调制

这种空间上的正弦形式很方便, 因为它是自守的 (self-preserving); 假若 $c(x)$ 在时刻 $t = 0$ 是正弦形式, 在以后的时间将继续保持不变, 具有同样的波矢 $\boldsymbol{q}$ (以及减小振幅 $\delta c_q(t)$). 在图 7.1 中可以看到高密度区 $(A, A', \cdots)$ 和低密度区 $(B, B', \cdots)$. 从 A 到 B 等等有一个弹性力, 趋于使浓度均匀. 渗透压 Π 在点 $A, A', \cdots$ 是最大的, (每 cm^3 的) 力 f 与 Π 的梯度相联系

$$f = -\frac{\partial \Pi}{\partial x} \tag{7.2}$$

主要问题是求在高分子体系中由力 f 感生的速度 $v_p(x)$. f 和 v_p 二者都平行于调制的方向 x (可以更一般地说 "平行于波矢 $\boldsymbol{q}$"); 这就对应于我们所说的**纵向**模式.

同样也存在一种确定的溶剂流动 $v_s(x)$, 对于纵向模式简单地与 $v_p(x)$ 相联系. 这里有意义的是缓慢流动, 溶液可认为是不可压缩的. 因此平均速度 $\overline{v} = \Phi_s v_s + \Phi_p v_p$ 必定不依赖于 x, 并且假若样品被不可渗透的壁限制, 则此平均速度为零. 于是有

$$\Phi_p v_p + \Phi_s v_s = 0 \tag{7.3}$$

式中 $\Phi_p = ca^3$ 是高分子体积分数, 且 $\Phi_s = 1 - \Phi_p$.

在所有的点上, 溶剂速度 v_s 都与 v_p 反向. 本节我们涉及亚浓溶液, 其中 $\Phi_p \ll 1$ 且 $\Phi_s \sim 1$; 这种情况下 v_s 比 v_p 小得多, 可以完全忽略不计.

先回忆第 6 章得到的**稀溶液极限**的结果, 那是最简单的情形, 其中 $\boldsymbol{q}$ 很小 (长波). 基本变量是流密度

$$J_p \sim cv_p \tag{7.4}$$

通过线团迁移率 μ_{tot} [式 (6.32) 引入], 它能够直接与每 cm^3 的力 f 相联系:

$$J_p = \mu_{\text{tot}} f \tag{7.5}$$

稀溶液极限下, 渗透压 Π 对应于线团的理想气体 [207]

$$\Pi = \frac{c}{N}T \tag{7.6}$$

合并式 (7.2)、(7.5) 和 (7.6), 最后给出

$$J_p = \mu_{\text{tot}} T\left(-\frac{\partial c}{\partial x}\right) = -D\frac{\partial c}{\partial x} \tag{7.7}$$

式中 D 是单个线团的扩散系数, 7.2.2 节讨论过. 写出区间 (x_1, x_2) 中单体数目的平衡方程, 有

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial c}{\partial t}\mathrm{d}x = -J_p(x_2) + J_p(x_1) \tag{7.8}$$

或

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J_p}{\partial x} \tag{7.9}$$

将此代入式 (7.7), 我们回到经典扩散方程

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{式中 } D = T\mu_{\text{tot}}) \tag{7.10}$$

假若我们接着求形如式 (7.1) 那样的正弦解, 则发现振幅按下式衰减

$$\delta c(t) = \delta c(0)\exp(-Dq^2 t) \quad (qR_{\text{F}} < 1) \tag{7.11}$$

式 (7.11) 是长波下光子拍频研究的基础, 3.2.2 节已作总结. 本节的目标是将式 (7.11) 推广到亚浓溶液. 我们阐明还存在一个系数 $D_{\mathrm{coop}}(c)$, (依赖于浓度) 它描述浓度涨落的弛豫. 脚标 "coop" 的理由后面讲述①.

[208]

7.1.2 两种扩散系数

当我们讨论扩散系数时, 必须区分两类实验:

(i) **稀释示踪物**. 假若一小部分线团是放射性的, 我们可以看见它们以一定的自扩散系数 D_{t} 扩散开来 (这里 t 表示示踪物 (tracer)).

(ii) **合作运动**. 在这里所有的线团都参与运动并相互作用. 前面已讨论过的纵向模式是一个例子; 在宏观研究中使两个间隔层 (具有浓度 $c+\delta c$ 和 $c-\delta c$) 接触, 并将浓度分布作为时间的函数来检测, 同样又是一个例子.

这里测量的扩散系数 D_{coop} 一般来说完全不同于 D_{t} (只有在稀溶液中二者重合). 我们会看到 D_{coop} 随浓度而增加, 同时 D_{t} 剧烈地减小.

对于线团体系, 这种差别来自下述事实. 一条标记线团穿过别的线团构成的曲径而蠕行, 在合作运动中所有的线团像一块海绵一样一起运动; 它们不会被迫解缠. 本节我们只讨论 D_{coop} , 下一章研究解缠效应再讨论 D_{t} .

7.1.3 沉降系数

我们从亚浓溶液开始, 其中每一个单体受到一作用力 $\boldsymbol{f}_{\mathrm{mono}}$ (可以是引力、离心力; 假若链带电, 还可以是电力). 我们要计算高分子在这种情况下的漂移速度 $\boldsymbol{v}_p$, 我们写作

$$\boldsymbol{v}_p = s\boldsymbol{f}_{\mathrm{mono}} \tag{7.12}$$

式中 s 是沉降系数 (按自然单位写出).

为达到此目的, 我们考虑一个单体 M, 它感受到来自所有相邻单体 M' 的流场. 这个近似是 Kirkwood 和 Risemann 作出的 [*J. Chem. Phys.* **16**, 565 (1948)], 示意于图 7.2 中. M 点的速度是来自所有力源的取向致流贡献之和.

$$v_\alpha(M) = \sum_{M'} \mathfrak{T}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r}_{MM'}) f_{\mathrm{mono}\beta} - \int \mathfrak{T}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} c f_{\mathrm{mono}\beta} \tag{7.13}$$

Oseen 张量 $\mathfrak{T}_{\alpha\beta}$ 已由式 (6.27) 定义.

[209]

减去第二项有下述理由. 为了保持溶剂处于定常态, 必须有一个压力梯度 ∇p 正好与平均力 (每 cm^3 的力 $f = cf_{\mathrm{mono}}$) 相平衡:

$$-\nabla p + cf_{\mathrm{mono}} = 0 \tag{7.14}$$

① 下标 coop 为 cooperative 的缩写, 意义为 "合作".——译者注

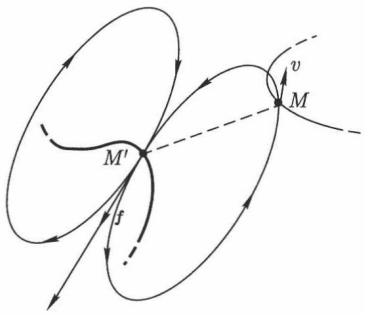


图 7.2 一个受力为 $\boldsymbol{f}$ 的单体 M'. 它在溶剂中运动并产生箭头所示的取向致流. 第二个单体 M, 在这个流场中漂移

式 (7.14) 第二项对应于平均压力梯度效应. 假若计算平均速度, 我们必须把表示在点 M 和 M' 找到单体的概率的关联函数 $\langle c(0)c(\boldsymbol{r})\rangle/c$ 作为权重. 于是得到

$$v_{p\alpha} \equiv \langle v_\alpha(M)\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathfrak{T}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{r})f_{\mathrm{mono}\beta}\left[\frac{1}{c}\langle c(0)c(\boldsymbol{r}) - c\rangle\right] \tag{7.15}$$

最后得到静态关联函数

$$g(\boldsymbol{r}) \equiv \frac{1}{c}[\langle c(0)c(\boldsymbol{r}) - \langle c\rangle^2\rangle] \tag{7.16}$$

这一点已在 3.2.6 节讨论过. 引入显式的 $\mathfrak{T}_{\alpha\beta}$ [式 (6.27)], 我们得到沉降系数的基本公式

$$s = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\frac{1}{6\pi\eta_s r}g(\boldsymbol{r}) \tag{7.17}$$

一个类似的公式已在第 6 章通过久保公式导出 (处理单链问题). 这里的推导更为直接.

现在写出适于亚浓溶液的 $g(\boldsymbol{r})$ 的标度形式, 即 [210]

$$g(\boldsymbol{r}) = cf_g\left(\frac{\boldsymbol{r}}{\xi}\right) \tag{7.18}$$

注意归一化为

$$\int g(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \cong c\xi^3 \cong g \tag{7.19}$$

式中 g 是每个链滴的单体数 [式 (3.44)].

式 (7.18) 代入式 (7.17), 得到①

$$s \equiv \frac{v_p}{f_{\mathrm{mono}}} \cong \frac{g}{6\pi\eta_s\xi} \cong \frac{c\xi^2}{6\pi\eta_s} \tag{7.20}$$

① 式 (7.20) 的系数 6π 并无精确的意义, 但它是一种很方便的暗示, 表示与球体黏滞运动的 Stokes 定律的相似性.

于是, 式 (7.20) 定义的沉降系数应当如同 $g/\xi \sim \Phi^{-1/2}$ 一样标度. 对 $s(\Phi)$ 的早期数据确实给出一个递减函数, 但当时还完全不知道幂律. 苯中高 N 值的聚苯乙烯的最近数据给出的指数为 -0.59 ± 0.10[1].

7.1.4 合作扩散

知道了沉降系数, 我们现在可以转向呼吸模式, 其中渗透压梯度 [式 (7.2)] 与式 (7.12) 所表述的黏性力相平衡:

$$-\frac{\partial \Pi}{\partial x} = c f_{\text{mono}} = \frac{c}{s} v_p = \frac{1}{s} J_p \tag{7.21}$$

使用守恒方程 (7.9), 得到

$$\frac{\partial c}{\partial t} = s \frac{\partial^2 \Pi}{\partial x^2} = s \frac{\partial \Pi}{\partial c} \frac{\partial^2 \Pi}{\partial x^2} \tag{7.22}$$

[忽略非线性项 $\partial^2 \Pi / \partial c^2 (\partial c / \partial x)^2$]. 最后得扩散系数

$$D_{\text{coop}} = s \frac{\partial \Pi}{\partial c} \tag{7.23}$$

[211] 利用式 (7.20) 的标度形式求 s, 并利用式 (3.27) 和 (3.31) 的标度形式求 Π 和 g, 得

$$D_{\text{coop}} \cong \frac{g}{6\pi\eta_s\xi} T \Phi^{5/4} \cong \frac{T}{6\pi\eta_s\xi} \tag{7.24}$$

于是, D_{coop} 具有与单个链滴的简单 Stokes-Einstein 扩散系数相同的结构. 本质特征是 D_{coop} 随浓度**增加**; 恢复力 (由于渗透压梯度) 在高浓度 c 时较强.

更确切地说, 对 D 的标度预示为 $D \sim \Phi^{3/4}$. 在苯中的聚苯乙烯[2]给出的这个数据是 $D_c \sim \Phi^{0.67 \pm 0.02}$ ——一个稍小的指数①.

对式 (7.24) 适用范围的讨论中, 整个分析是宏观的, 仅当波长 $(2\pi/q)$ 远大于网孔尺寸 (ξ) 时有意义. 相反的极限 $(q\xi > 1)$ 用光学手段难以达到, 但概念上很有趣. 在这种情况下, 我们期望回到单链行为 [式 (6.42)] ——换句话说, 对于给定的 q, 要求出形式如 $\Delta\omega \cong Tq^3/\eta_s$ 的非弹性散射的线宽度. 注意当 $q\xi \sim 1$ 时这就正确地过渡到式 (7.11) 和 (7.24).

我们的讨论局限于无热良溶剂. 在 Θ 溶剂中会出现什么? 因为 6.1 节提过的缠结有更强的效应, 这个问题很微妙. 然而总体上看, 我们应当设想, 缠结与光散射中观察到的模式不是很有效相耦合[3]. 因此, 只要我们把 ξ 和 g 重新解释成 $T = \Theta$ 时的链滴参量, 在低 q 下求沉降系数 s (和扩散系数 D_{coop}) 的

① 对于用指数 z 描述的 Kirkwood 图像的偏离, 我们可以证明一致. 写出 $D_c \sim \xi^{-(z-2)} \sim \Phi^{3(z-2)}/4$ 并用 z 的稀释数据 (第 6 章) 可以获得 $D_c(\Phi)$ 相当好的理论值; 但 z 的整个概念是可疑的.

式 (7.20) 和 (7.24) 将保持有意义. 正如第 6 章所讨论, 这对应于 $\xi \cong a\Phi^{-1}$ 和 $g \sim \Phi^{-2}$. 关系式 $g = c\xi^3$ 保持成立, 当降低溶剂质量时可望 $\eta_s s \sim c\xi^2$ 增大. 这被观测数据定性地证实[1].

7.1.5 小结

在高分子亚浓溶液中, 线团与溶剂之间存在某种摩擦. 耗散能 (每 cm^3) 形如

$$T\dot{S} \cong \eta_s \frac{v^2}{\xi^2}$$

式中 v 是相对速度. 此式在高分子处于静止状态而溶剂以速度 v 流动的情况下容易理解: 尺寸为 ξ 的小孔中的流动其典型的剪切速率数量级为 v/ξ. [212]

这种相对摩擦控制着溶液的浓度涨落: 相应的 "合作扩散系数" D_{coop} 随浓度而**增大**.

7.2 临界点附近的动力学

现在我们考虑溶解于不良溶剂中的高分子, 这种情况下可能发生分层. 第 4 章讨论了分层临界点的一般性质. 这里我们的目标是分析合作扩散系数 D_{coop} . 我们沿用 Kawasaki 和 Ferrell 对简单二元混合物的经典描述, 结合高分子体系必要的 (少量) 特殊性质.

出发点是联系溶液中 D_{coop} 与静态关联的通用公式, 我们已经在式 (7.22) 和 (7.17) 中写过. 我们有

$$D_{\mathrm{coop}} = s\frac{\partial \Pi}{\partial c} \tag{7.25}$$

$$= \frac{\partial \Pi}{\partial c}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r} g(\boldsymbol{r})\frac{1}{6\pi\eta_s r} \tag{7.26}$$

式 (7.26) 不十分严格, 因为它忽略了溶液黏度的某些异常, 应重新规定分母中的 η_s; 但这些修正是次要的. 通过求和规则用对关联 $g(\boldsymbol{r})$ 来表示渗透压缩性 $\partial c/\partial \Pi$

$$\int g(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = T\frac{\partial c}{\partial \Pi} \tag{7.27}$$

于是我们得到惊人的形式

$$D_{\mathrm{coop}} = \frac{\displaystyle\int \mathrm{d}\boldsymbol{r} g(\boldsymbol{r})\frac{T}{6\pi\eta_s r}}{\displaystyle\int \mathrm{d}\boldsymbol{r} g(\boldsymbol{r})} \tag{7.28}$$

当接近临界点时, $g(\boldsymbol{r})$ 描述扩展到很大距离 ξ_s 的关联; ξ_s 则比一条链的尺寸
[213] 大得多 (Θ 点附近, 后者为 $\sim R_0 \sim N^{1/2}a$). 达到相当好的近似程度, 用经典的 Ornstein-Zernike 形式描述 $g(\boldsymbol{r})$ 就足够了

$$g(\boldsymbol{r}) \cong \frac{1}{a^2 r}\exp(-r/\xi_s) \tag{7.29}$$

注意对于 $r \lesssim R_0, g(\boldsymbol{r})$ 过渡到理想链的单链关联 [式 (1.17)]. 假若选择浓度正好等于临界浓度, 并在 T_c 之上改动温度, 我们期望得到下述关联长度 ξ_s 的标度形式

$$\xi_s \cong R_0\left[\frac{\Theta - T_c}{T - T_c}\right]^{\nu_s} \tag{7.30}$$

式中 ν_s 是大约为 2/3 的指数. 对于 $T = \Theta$, 式 (7.30) 给出正确的形式 $\xi_s \cong R_0$. 在 Ornstein-Zernike 近似下, 也可能通过式 (7.29) 把 ξ_s 与渗透压缩性相联系. 结果是

$$\xi_s \cong a\left(T\frac{\partial c}{\partial \Pi}\right)^{1/2} \quad \text{(Ornstein-Zernike 近似)} \tag{7.31}$$

两个形式 [式 (7.30) 和 (7.31)] 差不多是等价的, 根据提供的数据可选用任何一种. 现在回到求 D_{coop} 的式 (7.28), 我们有

$$\begin{aligned} D_{\text{coop}} &= \frac{1}{6\pi\eta_s}\frac{\displaystyle\int_0^\infty \mathrm{d}r r^2 \frac{1}{r^2}\exp(-r/\xi_s)}{\displaystyle\int_0^\infty \mathrm{d}r r^2 \frac{1}{r}\exp(-r/\xi_s)} \\ &= \frac{T}{6\pi\eta_s\xi_s} \end{aligned} \tag{7.32}$$

式 (7.32) 是 Kawasaki-Ferrell 的结果[4]. 高分子溶液的唯一特征是 ξ_s 的大小; 式 (7.30) 中的前因子 R_0 是线团尺寸、温度因子以一个大数目与之相乘. 因此, 我们期望 D_{coop} 很小, 接近临界点时如同 $\Delta T^{2/3}$ 那样趋于零. 这已经在 Stony Brook 的激光散射实验中观察到[5].

宏观分析导出弛豫速率 $1/\tau_q = D_{\text{coop}}q^2$ [式 (7.11)], 仅当 q 很小 ($q\xi_s < 1$)
[214] 时它才成立. 大 q 值下, 期望线宽度 $\Delta\omega_q$ 变得不依赖于 ξ_d, 并有如下形式[4]

$$\Delta\omega_q \sim \frac{T}{6\pi\eta_s}q^3 \quad (q\xi_s > 1) \tag{7.33}$$

这就正确地过渡到 $q\xi_s = 1$, 并且融入大 q 值下的 ($qR_0 > 1$) 单链谱 [式 (6.41)].

在**高分子–溶剂**临界点上, 缠结也许并不重要, 其原因如下. 在 $c = c_{\text{critical}}$, 线团本质上是邻接的, 对此第 4 章已作解释. 它们并不过分重叠, 而具有运动的相对自由. 另一方面, 对于**高分子–高分子**体系 (无溶剂), 缠结则是本质的. 下一章考虑它们在临界点附近的动力学.

7.3 凝胶的动力学

7.3.1 溶胀凝胶的纵向模式

5.3 节表明, 在交叠浓度 $c = c^\star$ 处, 溶胀凝胶 (就标度性质而言) 非常类似于**溶液** (无交联). 某些动力学性质也类似. 我们的通用公式 [式 (7.17) 和 (7.23)] 用静态关联表示沉降系数和扩散常数 D_{coop}. 我们所需要的仅是代入对凝胶 $g(\boldsymbol{r})$ 的正确形式 [式 (5.30)]. 更明确地说, 因为我们涉及 $c \cong c^\star$ 的体系, 在 7.1 节所有的动力学公式中, 我们必须以 R_{F} 代替网目尺寸 ξ, 以 N (N 为组成链的聚合度) 代替每一链滴的单体数 g.

这可以导出沉降系数

$$s \cong \frac{N}{6\pi\eta_s R_{\text{F}}} \sim N^{2/5} \tag{7.34}$$

和扩散系数

$$D_{\text{coop}} \cong \frac{T}{6\pi\eta_s R_{\text{F}}} \sim N^{-3/5} \tag{7.35}$$

D_{coop} 的激光非弹性散射测量是由麻省理工学院发起的[6]. 以后在 Strasbourg 对凝胶变动 N 值进行了系统研究[7]. 当比较不同凝胶时 (同样的溶剂和溶质, 但链长可变), 并不将结果对 N 作图, 而对 (更直接的可测定的) 浓度 c (或 Φ) 作图, 这样做较为方便. $\Phi \cong \Phi^\star$ 与 N 的关系在式 (5.23) 中给出. 对于良溶剂 ($v \sim a^3$) [215]

$$\Phi^\star \sim N^{-4/5} \tag{7.36}$$

于是期望

$$\begin{aligned} s &\sim \Phi^{-1/2} \\ D_{\text{coop}} &\sim \Phi^{3/4} \end{aligned} \tag{7.37}$$

D_{coop} 的光子拍频实验结果与此预示粗略地符合. 然而, 除了特别的链譬如硅氧烷外, 实验指数稍稍小于 0.75[8].

式 (7.34) 和 (7.35) 的数值系数依赖于交联的官能度和凝胶制备的细节. 文献 [7] 中有相关讨论.

7.3.2 亚稳界阈值附近的慢运动

5.3.4 节中我们讨论了凝胶快速冷却实验. 这 (通常) 对应于溶剂质量的降低. 凝胶似乎趋于收缩, 但在实验的有限时间内未能得以实现. 这种类型的亚

稳态仅在某个亚稳界温度 T_{s} 之上能够存在. 当温度 T 降低至 T_{s} 时出现不稳定性. 在 T_{s} 时, 凝胶的杨氏模量 E 为零.

本节我们讨论温度 T 稍稍高于 T_{s} 时凝胶中的纵向模式. 我们看到当低于亚稳界线时, 合作扩散系数逐步变小趋零. 麻省理工学院小组对此作出了证明[9]. 他们原本的兴趣是与眼睛白内障相联系的研究, 宣称降低合作扩散系数的冷却致使发生不透明[10]. 因为人眼透镜是一个高度复杂的体系, 研究转入模型体系聚丙烯酰胺凝胶, 发现了类似的现象. 他们提出了凝胶亚稳界分离的解释[9]. 基本要点如下文所述.

(i) 对于 $T \geqslant T_{\mathrm{c}}$, 体系是亚稳的, 但它还处于局域平衡, 我们所有的基本
[216] 方程保持正确. 特别是根据对关联 [式 (7.28)] 和关联的压缩性求和规则 [式 (7.27)] Kawasaki-Ferrell 结果得出 D_{coop}.

(ii) 在亚稳界附近, 对关联 $g(\boldsymbol{r})$ 变为长程的, 并是 Ornstein-Zernike 形式的很好近似

$$g(\boldsymbol{r}) \cong \frac{N}{R_{\mathrm{F}}^2 r} \exp(-r/\xi_s) \tag{7.38}$$

式中 ξ_s 是关联长度, 在 $T \to T_{\mathrm{s}}$ 它将发散. 在麻省理工学院小组的分析中, 从平均场理论抽象出 ξ_s , 其行为被假定如同 $(T - T_{\mathrm{s}})^{-1/2}$. 更一般地说来, 采用可压缩性求和规则, 可以将 ξ_s 同杨氏模量联系起来. 同样十分有趣, 对 $r \sim R_{\mathrm{F}}$ 要求 $g(\boldsymbol{r}) \sim c = N/R_{\mathrm{F}}^3$, 这与式 (7.38) 也很一致, 假若我们把式 (7.38) 同先前关于完全平衡凝胶的早期结果 [式 (5.30)] 比较, 可见他们认可 $r \sim R_{\mathrm{F}}$, 但当 $T \to T_{\mathrm{s}}$ 时, 在大 r 处出现长程尾.

(iii) 最后, 式 (7.28) 导致我们期望扩散系数形如

$$D_{\mathrm{coop}} \sim \frac{T}{6\pi\eta_s\xi_s} \tag{7.39}$$

对于 $T \to T_{\mathrm{s}}$, 既然 $\xi_s \to \infty$, 所以 D_{coop} 将为零. 所有这些行为都由麻省理工学院小组对聚丙烯酰胺凝胶定性地验证, 他们采用了强度测量 (给出 D_{coop}) 和弹性测量 (给出 E^{-1}) 两种方法. 也许与平均场行为存在某些重大偏差, 但可能是凝胶带来的复杂性完全掩盖了这一点.

7.3.3 溶胶–凝胶转变的动力学

溶胶–凝胶转变附近的纵向模式的光散射研究不会很有意义, 其原因如下: 在反应混合物中, 单体开始构建成连接团簇, 转变点附近浓度涨落不大. 单一的团簇会产生大的强度, 由于相邻团簇间界面被破坏, 团簇交叠集合, 从而给出小得多的强度.

静态对关联函数对长程联系的建立不敏感. 这预示扩散系数 D_{coop} 等动力学参量对弱凝胶相的建立不敏感.

当连接键的分数 p 增加到很接近临界值 p_{c} 时, 一个更有意义的力学参量是反应槽的**黏度**. 很清楚, 当 $\Delta p = p_{\text{c}} - p \to 0$, 此时我们获得很大的团簇, 黏度将发散. [217]

第 5 章我们曾把**凝胶**相的一个力学参量 (弹性模量 E) 与逾渗网络确定的电学问题联系起来, 对于**溶胶**相黏度, 也可建立相应的类比. 这里我们假定键 (以概率 p) 对应于超导连接. 这样一种连接的两端电压 X 必须相等 $X_i = X_j$. 另一方面, 当键对 (ij) 没有连接时 (概率 $1-p$), 我们假定 (i) 和 (j) 之间存在一个电容 C_e . 这对应于电流

$$J_{ij} = C_e(\dot{X}_i - \dot{X}_j) \tag{7.40}$$

第 5 章已作解释, 力学观点把 X_i 等同为单体 (i) 的位移, 并把 J_{ij} 等同为键 (i) 对键 (j) 的作用力. 式 (7.40) 给出一个正比于相对速度的力, 并正确地描述不同尺寸团簇间的黏滞效应 (对于点状小团簇, 式 (7.40) 确实导致单体流体的 Navier-Stokes 函数).

回到电学问题, 当我们增大 p 趋向于阈值 p_{c} 时, 期望体系的宏观介电常数或极化率 (α) 以某个指数 s 趋于发散

$$\alpha = \text{const} C_e(p_{\text{c}} - p)^{-s} \tag{7.41}$$

这已经被 Straley 的数值研究确证[11], 此研究提出对于三维体系 $s = 0.7 \pm 0.1$. 宏观极化 P 与场 $= -\partial X/\partial x$ 按下式相联系

$$P = \alpha\left(-\frac{\partial X}{\partial x}\right) \tag{7.42}$$

假若我们将此关系对时间求微分, 得到极化流 $\dot{P} = J$

$$J = -\alpha\frac{\partial}{\partial x}(\dot{X}) \tag{7.43}$$

正如第 5 章所解释, 宏观电流是应力的类比; 因此, 式 (7.42) 预示剪切速率与剪切应力之间的线性关系, 从而黏度与 α 符合. [218]

在溶胶黏度的式 (7.41) 中, 指数 s 还没有许多令人信服的数据, 研究此问题的新实验正在筹划之中.

理论方面, 在高维下 (在 $d = 4$ 和 $d = 6$ 之间) 指数 s 能够相当简单地计算 [12,13]. 用高分子语言来说, 这等于在 Rouse 近似下计算每一团簇内的摩擦力 (忽略所有的取向致流效应). 于是, 黏度正比于团簇回转半径 (加权平均) 的平方 [式 (5.9)], 并且 $s = 2\nu - \beta$. 在维度低于 4 的情况下, 取向致流项变得至关重要, 然而如何下结论仍然是一个问题.

参考文献

[1] M. Jacob, R.Varoqui, S. Klenine, M. Daune, *J. Chim. Phys.* (1962), p. 865. P. Mijnlieff, W. Jaspers, *Trans. Faraday Soc.* **67**, 1837 (1971). C. Destor, F. Rondelez, *Polym. Lett.* **17**, 527 (1979).

[2] M. Adam, M. Delsanti, *Macromolecules* **10**, 1229 (1977).

[3] F. Brochard, P. G. de Gennes, *Macromolecules* **10**, 1157 (1977).

[4] K. Kawasaki, *Ann.Phys.* (*N. Y.*) **61**, 1(1970). R. Perl, R. Ferrell, *Phys. Rev.* **A6**, 2538 (1972).

[5] Q. Lao, B. Chu, N. Kuwahara, *J. Chem. Phys.***62**, 2039 (1975).

[6] T. Tanaka,L. Hocker, G. Benedek, *J. Chem.Phys.* **59**, 5151 (1973).

[7] J. P. Munch *et al.*, *J. Polym. Sci.* **14**, 1097(1976). J. P. Munch *et al.*, *J. Phys.(Paris)***38**, 1499 (1977).

[8] 大多数 Strasbourg 的数据研究溶液 (而不是凝胶) 中的硅氧烷, 但它们确实表现出更为理想标度行为的趋势.

[9] T. Tanaka, *Phys. Rev.* **A17**, 763 (1978). T. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 820 (1978).

[10] T. Tanaka, G. Benedek, *Invest. Ophthalmol.* **14**, 449 (1975).

[11] J. Straley, *Phys. Rev.* **B17**, 4444(1978). Straley 类比对应于一种超导正常混合物的电导, 但是不需改变公式的结构就可完成从正常电导到电容的简单变换.

[12] P. G. de Gennes, *C. R. Acad. Sci. Paris* **286B**, 131 (1978).

[13] M. Stephen, *Phys. Rev.* **B17**,4444 (1978).

第 8 章

缠结效应

[219]

8.1 熔体和浓溶液的动力学

高分子浓密体系的运动相当引人入胜. 它们表现出黏性与弹性行为独特的结合, 对此已经有了仔细的实验研究, J. Ferry 的经典著作对此加以分析[1]. 理论上的情形却不那么明朗, 缠结链 (能够相互滑动而不能相互交叉) 动力学仍然未得到很好理解. W. Graessley 的一篇综述讲述了主要思想[2]. 本章首先总结从熔体的力学数据中抽象出来的概念, 进而讨论在交联网络内运动的单链这类更简单的问题. 这里, 可以建立这种运动的表面上合理的图景, 即所谓"蛇行模型". 最后再回到熔体, 讨论蛇行对于这些体系的推广. 但是, 第三个领域大体上是推测.

8.1.1 橡胶类和液体类行为

力学微扰的基本实验可如下进行[1]. 从静止流体开始, 我们全时段 ($t > 0$) 施加一微扰应力 σ (这应力的详细分类——是张力或横向剪切力——对我们的讨论无关紧要). 现在我们来看此阶跃增大的应力所诱致的应变 $e(t)$. 对于小 σ, 应变是应力的线性函数

$$e(t) = \sigma J(t) \tag{8.1}$$

[220]

函数 $J(t)$ 称为高分子的**蠕变柔量**. 对于**长链**的熔体 (或浓溶液), 蠕变柔量具有如图 8.1 所示的结构.

短时间内, 全体链的构象 (**反式**, **左右式**等) 都来不及调整, 其力学响应类似于测量一种高分子玻璃 (构象永久性冻结). 在较长时间内, 构象确有改变,

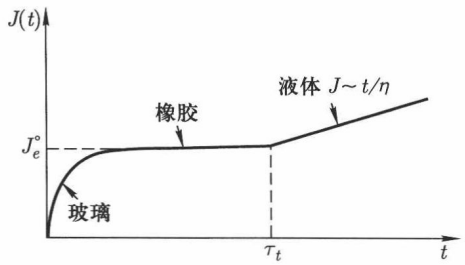


图 8.1　长链熔体或浓溶液的蠕变柔量 $J(t)$ 随时间的变化

应变就更为重要. 然而, 存在一个大时段 $(t < \tau_t)$, 其中链保持缠结, 其行为像橡胶网络, 如图 8.2 所示.

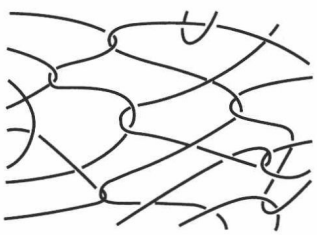


图 8.2　橡胶网络中的链缠结

在 t 值这个范围内, 应变有一个平台

$$J(t) \to J_e^o \quad (t < \tau_t) \tag{8.2}$$

J_e^o 称为**稳态柔量**, 其倒数

[221]
$$E = (J_e^o)^{-1}$$

可以称为瞬间网络的弹性模量.

最后, 经过很长时间, 蠕变柔量开始随时间线性增加. 这是液体的正常的定常态行为, 其应变**速率** $(\mathrm{d}e/\mathrm{d}t)$ 正比于应力 σ. 二者的比值是黏度 η

$$\eta \frac{\mathrm{d}e}{\mathrm{d}t} = \sigma \quad (t > \tau_t) \tag{8.3}$$

从式 (8.2) 过渡到式 (8.3) 的时间 τ_t 称为**终止弛豫时间**. 它是在力学测量中观察到的最长弛豫时间. 蠕变柔量似乎有一种标度形式, 它概括了橡胶和液体两个区域

$$J(t) = J_e^o \varphi_J(t/\tau_t) \tag{8.4}$$

式中 $\varphi_J(x)$ 是普适函数 (对于单分散链), 其极限行为是

$$\begin{aligned}\varphi_J(x \ll 1) &= 1\\ \varphi_J(x \geqslant 1) &\cong x\end{aligned} \tag{8.5}$$

将后者与黏性流动公式 [式 (8.3)] 比较, 我们得到黏度的一个重要标度关系:

$$\eta \cong E\tau_t \tag{8.6}$$

它与实际情况符合很好. 现在我们把数据总结为三个常数 E、η 和τ_t.

8.1.2 瞬时网络的弹性模量

对长链而言, 平台模量 E 不依赖于链长. 当链是完全柔性时, E 本质上是瞬时网络中单位体积的**缠结点数目**的度量. 熔体中, 这个模量常写作

$$E = cT/N_{\mathrm{e}} \tag{8.7}$$

式中 $c(\sim 1/a^3)$ 是熔体浓度, N_{e} 表示沿一条链上两缠结点的平均间隔. N_{e} 典型值的数量级为 100[2]. 我们这里的讨论限于长链 ($N \gg N_{\mathrm{e}}$), 因而缠结确实是 [222]
根本的. N_{e} 之值必然对链的局部刚性和单体–单体关联很敏感. 十分遗憾, 有关 N_{e} 的温度依赖性知之甚少, 还没有实现对它的计算.

假若我们从熔体 ($\Phi = 1$) 过渡到较低浓度溶液, 另一个有意义的问题是 E 对浓度的依赖性. $\Phi \sim 0.1$ 到 1 的区域也许被联系于局域的单体–单体关联的许多非普适特性弄复杂化了. 在亚浓极限 ($\Phi^{\bigstar} \ll \Phi \ll 1$), 我们可以期望标度形式为

$$E \cong \frac{1}{N_{\mathrm{e}}}\frac{cT}{g} \cong \frac{T}{N_{\mathrm{e}}\xi^3} \tag{8.8}$$

式中 g 是每链滴的单体数.

式 (8.8) 蕴涵的思想是, 假若我们把链滴视作基本单元, 就回归到完全浓密的体系, 式 (8.7) 仍然可以使用: c/g 是每单位体积的链滴数. 但是这个思想可能并不正确. 虽然链滴和单体从热力学性能看来本质上是等价的, 但它们的缠结模式可以不同 (链滴比单体更容易缠结). 在式 (8.8) 中, 这一点可以从 N_{e} 对 Φ 的直接依赖关系看出来. 本章我们还要再次遇到这个问题.

8.1.3 黏度和终止时间

黏度 η 对链长十分敏感. η 和 τ_t 都按 N 的幂增加

$$\eta \sim \tau_t \sim N^{m_\eta} \quad (N \gg N_{\mathrm{c}}) \tag{8.9}$$

式中 m_η 的数量级为 3.3 到 3.4[2].

指数 m_η 是高分子物理未解决的主要问题之一. 推导 m_η 的早期尝试是 Bueche 所为, 基于一条链拖曳着其他链的运动[3]. 他的分析导出 $\eta \sim N^{3.5}$, 此值甚好; 然而, 他又导出终止时间之值 $\tau_t \sim N^{4.5}$, 这已被实验明确地否定了. 沿类似的思路更为细致的讨论已由 Graessley 作了分析和评述[2].

Edwards 和 Grant [4] 的另一项工作试图给出陷入相邻链组成的管道中的一条链的自洽描述, 这一计算给出 $\eta \sim N^3$. 然而, 它有两个缺陷:

[223] (i) 关于应力的讨论仅限于一条链内的应力, 未考虑链间的约束. 因此, 弹性模量估计过低. 这些作者写为 $E \sim cT/N$ 而不是 cT/N_e.

(ii) 发现自洽弛豫时间 τ_t 很大, $\tau_t \sim N^4$. 因此, 在这一计算中 τ_t 和 η 不是以相同方式标度, 并且与力学数据不相容.

另一组模型基于瞬时网络的观念, 把交联的有限寿命引入经典橡胶弹性[5]. 这蕴涵一些优秀的物理观点. 然而, τ_t 对相对分子质量的依赖性没有进行探讨, 也没有在此图景中作出解释. 因此, 我们不再描述瞬时网络模型.

本书作者 [6] 基于蛇行概念提出了一种不同的方法, 最近又由 Edwards 和 Doi [7] 加以论证. 正如下节所解释的, 它导致 $\eta \sim \tau_t \sim N^3$, 没有显而易见的修正可能使指数从 3 增大到实验值 3.3. 因此, 目前的情况还不令人满意.

8.2 单链的蛇行

8.2.1 陷入网络中的线团

这里, 我们来看一个比高分子熔体简单的体系, 但它仍显示出某些不平凡的缠结效应. 这对应于陷入三维网络中的高分子理想单链 P (具有 N 个单体).

链要并入网络很困难, 将溶胀的凝胶与链的溶液接触还不足使之结合在一起. 即使热力学平衡允许凝胶中的链达到有限浓度, 链扩散的动力学也通常太慢. 然而, 有可能制备链 P 和另一种链 C 的混合物, 然后在第二阶段交联 C 链. 这已经由 Wisconsin 小组以两种方式实现: 1) 以 P = 聚异丁烯, C = 丁基橡胶[8]; 2) 以 P = 饱和乙丙烯共聚物, C = 乙丙烯三元共聚物 [+ 交联剂 (硫)][9].

另一个可能性是, 在嵌段共聚物 AB 中加入某些与基团 A 化学上全同的链 P. 从无序溶液或熔体出发, 适当地改变温度或溶剂浓度, 可以达到这样的终态, 基团 B 分凝成为微凝团. 于是 A 链被这些微凝团所交联, P 链陷于网络中[10].

或许最好的主意是用一种链的**熔体**代替网络, 这种链化学上等同于 P, 但

长得多. 于是, 在有意义的时间内, 这些链不会解缠并且其有效行为如同网络. [224]
同样这一体系的制备也很简单!

在所有这些过程中, P 链绝不系在网络上, 这一点至关重要. 后面将证明, 一端被系住的长链的行为与没有被系住时的行为相去甚远. 基于类似的原因, 链未支化同样也很重要.

现在假定我们确有一条线形链 P , 它在给定的网络中运动, 如图 8.3 所示 (二维例子). 网络用固定的障碍 O_1O_2 等等来描述. 不允许链 P 横穿它们, 但它可以像蠕虫那样在其间运动. 我们将此称为 "蛇行". 基本蛇行过程如图 8.4 所示. 蛇行类似于解开一个纽结. 我们开始将纽结储存的一部分长度累积起来, 然后将它流传到不同的环节中, 直到某一瞬间我们把这种基本约束松开.

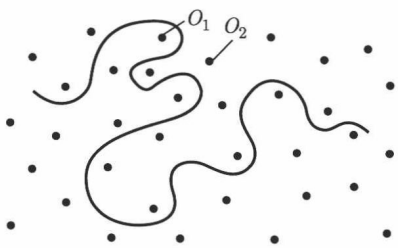


图 8.3 陷入网络中的一条链 (二维示意图)

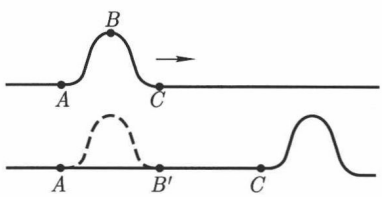


图 8.4 一条链的蛇行过程

8.2.2 终止时间

为了理解某一时刻障碍的效应, 可以方便地设想链陷入一定的**管道** (图 8.5). 管道的概念归功于 S. F. Edwards[11]. 当然, 此链按照蛇行前进, 它离开管 [225]
道的某一部分, 并 "创造" 新的一部分, 如图 8.6 所示.

已经有了这种储存长度涨落及其动力学效应的详尽的统计描述[6,7]. 这里 [226]
我们给出一个简化的讨论, 它使我们能够预示主要标度律.

终止时间 τ_{t} 本质上是**管道完全更新所需要的时间**. 我们通过简单的推理导出 τ_{t} 对 N 的依赖关系. 暂时假设我们的链陷于一条无限长的管道中. 我们

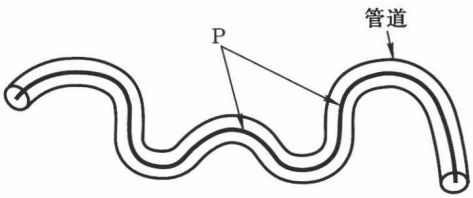


图 8.5 陷入管道中的一条链 P

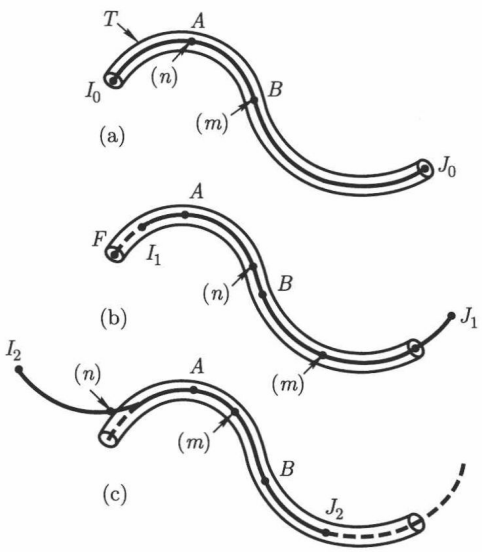


图 8.6 一条蛇行链的三种前后连续情形
(a) 链陷于原始管道; (b) 链向右运动, 并且原始管道一部分 (I_1F) 消失;
(c) 链向左运动, 并且原始管道一部分 (J_0J_2) 消失

可以引入链的 "管道迁移率" μ_{tube} 来描述链沿管道的运动. 施一定常的力 f 于链上 (沿管道方向), 导致链沿管道的速度 $v = \mu_{\text{tube}} f$. 我们假定大范围取向致流效应可以忽略 (对浓态体系正确). 于是, 摩擦力 v/μ_{tube} 必定基本上正比于链长 N . 因此, 我们导出

$$\mu_{\text{tube}} = \frac{\mu_1}{N} \tag{8.10}$$

式中 μ_1 不依赖于 N . 对于 "管道扩散系数" D_{tube}, 也保持有一个类似的性质, 它按爱因斯坦关系与 μ_{tube} 相联系

$$D_{\text{tube}} = \frac{\mu_1 T}{N} = \frac{D_1}{N} \tag{8.11}$$

图 8.6 清楚地表明, 要消灭原始管道, 此链必须以管道扩散前进一定长度,

相当于其自身的长度 L. 对应的时间是

$$\tau_{\mathrm{t}} \cong L^2/D_{\mathrm{tube}} \cong \frac{NL^2}{D_1} \tag{8.12}$$

因为 L 与 N 呈线性关系, 我们期望标度形式为

$$\tau_{\mathrm{t}} = \tau_1 N^3 \tag{8.13}$$

这如何与陷于网络中链的力学测量相比较? 当然, 由于必须考虑掺杂与纯粹网络响应的**差异**, 这些测量是困难的. 尽管如此, 对于本节开头所列的第二和第三种体系还是得到了一定的数据[8−10]. 最先的结果提出 $\tau \sim N^3$, 但最近的实验给出更高的指数 $\tau \sim N^{3.3}$——类似于溶液中测定的结果. 我们希望, 将来对最后一类体系的测量可以澄清这一情形. 需要重申的要点是避免可迁移链的所有支化, 尤其是在大 N 情况下. [227]

最后, 注意蛇行时间 [式 (8.13)] 可能有多长. 假定我们的熔体远高于玻璃化温度 T_{g}, τ_1 可以有数量级 10^{-11} s. 假若我们遇到长链 ($N = 10^4$), 将导致 $\tau_{\mathrm{t}} \sim 10$ s——即很宏观的时间①. 因此, 蛇行概念对高分子的黏弹行为确实给我们自圆其说的感觉.

8.2.3 平动扩散

在时间 τ_{t} 内, 一条蛇行链沿其管道运动了一个长度 $L \sim Na$, 但在空间上这运动对应于小得多的位移, 因为管道是弯曲的; 假定一条理想链, 其位移是 $R_0 \cong N^{1/2}a$. 经过那样一段时间 τ_{t} 以后, 原始构象的所有记忆都失去了, 相继出现的长度为 τ_{t} 的时间间隔是统计独立的. 因此, 我们能够立即计算蛇行链的平动扩散系数

$$D_{\mathrm{rep}} \cong \frac{R_0^2}{\tau_{\mathrm{t}}} = D_1 N^{-2} \tag{8.14}$$

这扩散系数可望很小. 前因子 D_1 必定可与单体液体的扩散系数相比拟, 数量级为 10^{-5} 到 10^{-6} cm^2/s. 假若取 N 为 100, 导致 $D \sim 10^{-9}$ cm^2/s, 对应于扩散时间 10 天的扩散长度 $\sqrt{D_{\mathrm{rep}}t}$ 仅 0.3 mm . 对于更大的 N 值, 这个过程甚至更慢.

实验上, 我们没有任何陷入**网络**中链的扩散数据. 可以得到的是聚乙烯**熔体**中标记链的扩散系数, 由两种技术测量: 1) 核磁共振数据[12]; 2) 使用氘化链标记, 氘化/氢化样品的局部浓度用红外技术测量[13].

第一个实验给出依赖性, $D_{\mathrm{chain}} \sim N^{-5/3}$. 第二个实验给出 $D_{\mathrm{chain}} \sim N^{-2\pm0.1}$. 两例的 N 都小 ($< 10^3$).

① 然而, 一些重要的前因子可以调整 τ_{t} 之值: 参见式 (8.29) 后面的讨论.

8.2.4 溶胀体系中的蛇行

我们关于蛇行的讨论一直限于十分浓密体系——即一种具有紧密排列的缠结点的干网络, 或一种长链高分子熔体——再结合一条额外的 "测试链". [228] 为了避免在大 N 下可能变得太长的弛豫时间, 在该体系加入良溶剂可能便于工作. 于是, 结构更加开放, 并且所有的运动都将加速.

对于终止时间、自扩散常数等对**浓度**的依赖性, 我们是否可以期望简单标度律? 尚无肯定的答案. 从第 3 章我们得知, 静态性质方面亚浓溶液可以看作一种 "链滴熔体". 但尚不能确信这个图景能否适用于缠结性质. 至关紧要的一点如下: 我们从力学数据知道, 在熔体中, 沿一条链需要相当大数目 ($N_{\mathrm{e}} \sim 200$) 相继的单体才能产生一个缠结 (或纽结). 但是, 假若我们来看浓度为 c 的溶液, 产生一个缠结所需要的**链滴**数目 $N_{\mathrm{e}}(c)$ 在低浓度 c 下可能降低. 甚至单个链滴也有一定的机会变成缠结, 然而对于一个单体这是不可能的.

这样, 链滴与单体之间的等价性不是完美的; 缠结的标度律可能不存在, 或可能限于无物理意义的极高的 N 值.

但是, 在以下篇幅中, 我们将描述**链滴熔体**中出现的标度律, 假定链滴的与单体的缠结能力是**等同的**. 我们知道这样太粗糙, 但它可能是一种有用的参比.

同样, 为简便起见, 在我们的讨论中不显含函数 N_{e}, 假定 N_{e} 是常数并忽略其所有的幂项. 这是极其错误的, 因为 $N_{\mathrm{e}} \sim 200$, 然而这简化了陈述! (在 8.3.1 节的末尾, 结合 N_{e} 对熔体作了改进讨论)

解答

我们首先讨论一种情况, 其中代替 "网络" 的是浓度为 c 的亚浓溶液, 由有很高聚合度 N_l 的链构成. 我们在这种溶液中加入一条 "测试链" (N) 并求测试链的蛇行时间 $\tau_{\mathrm{t}}(c)$. 为了简化, 我们选择无热溶剂 ($a^3 = v$, 或 $\chi = 0$).

通常, 采用链滴作基本单元, 我们可以将亚浓区域与浓密区域联系起来. 正如第 3 章所述, 假若我们把每链滴的单体数估计为 $g = (ca^3)^{-5/4}$, 则测试链的液滴数为 N/g , 由式 (8.13) 的自然推广, 蛇行时间是

$$\tau_{\mathrm{t}}(c) = \left(\frac{N}{g}\right)^3 \tau_{\mathrm{blob}} \tag{8.15}$$

[229] 式中 τ_{blob} 是一个尺寸为 ξ 的链滴的弛豫时间, 与单个线团性质类比, 变换式 (6.48) 可给出

$$\tau_{\mathrm{blob}} \cong \frac{\eta_s \xi^3}{T} \tag{8.16}$$

这导致

$$\tau_{\mathrm{t}}(c) \cong \left(\frac{N\xi}{g}\right)^3 \frac{\eta_s}{T} = \frac{L_{\mathrm{t}}^3 \eta_s}{T} \tag{8.17}$$

式中 $L_{\mathrm{t}} = (N/g)\xi$ 是 "管道原始长度" (由每段长度为 ξ 的 N/g 个区段构成). 利用第 3 章关于 $\xi(c)$ 和 $g(c)$ 的结果, 可得如下形式蛇行时间

$$\tau_{\mathrm{t}}(c) \cong \frac{\eta_s a^3}{T} N^3 (ca^3)^{3/2} \tag{8.18}$$

假定一种限制, 即 τ_{t} 正比于 N^3 和 c 的某次幂, 并要求 $\tau_{\mathrm{t}}(c^\bigstar)$ 正比于单个线团的弛豫时间 [式 (6.48)], 也可通过直接的标度讨论来求得式 (8.18). 然而, 上述推导具有更清楚的物理意义. 溶液在可变 c 下的蛇行研究最近已经开始.①

凝胶中的蛇行

一个类似的定律可望对溶胀的凝胶成立. 这里, 与 g 对应的是网络中每链的单体数 N', 与 ξ 对应的是 Flory 半径 $R_{\mathrm{F}}(N')$, 后者按式 (4.49) 可用排除体积参数 v (溶剂品质的量度) 给出. 我们取 $N \gg N'$ 以保证链确实陷入管道中. 于是, 我们预计有如下形式的蛇行时间

$$\tau_{\mathrm{t}} \cong \frac{\eta_s R_{\mathrm{F}}^3(N')}{T} \left(\frac{N}{N'}\right)^3 \tag{8.19}$$

$$\cong \frac{\eta_s a^3}{T} \left(\frac{v}{a^3}\right)^{3/5} \frac{N^3}{(N')^{6/5}} \tag{8.20}$$

因为 $N/R_{\mathrm{F}}^3(N')$ 如同凝胶中的浓度 c 一样标度, 这也同样可以按照 c 来表示. [230]
结果是很简单的:

$$\tau_{\mathrm{t}} = \frac{\eta_s a^3}{T} (cv)^{3/2} N^3 \tag{8.21}$$

式 (8.21) 与式 (8.18) 具有同样的结构, 但稍微广义一点, 因为这里我们允许质量可变的溶剂 (v 可变)——溶胀凝胶一个有用的特点. [在式 (8.21) 的所有应用中, 溶剂质量可变, 但 N 固定, 我们必须记住, c 是 v 的递减函数, 第 5 章已作过讨论.]

8.2.5 支化链的蛇行

现在我们证明, 当蛇行链是支化的或具有某种长侧基时, 其运动受到强烈的抑制. 典型的情形如图 8.7 所示, 这里只有一个侧基 CE_1 (含 N_s 个单体). 假定施一外力, 我们拖动主链向右运动, 支化点位移为从点 C_0 到点 C.

以用网目尺寸为单位来测量的距离 C_0C 是 δ. 位移 $C_0 \to C$ 使侧基的熵减小了一个量 $\delta \ln z$, 这里 z 是网络中一个元胞周围 "门" 的数目. 一旦 δ 超过

① L. Léger, H. Hervet, F. Rondelez, *Macromolecules* **14**, 1732 (1981).

了几个单位, 这缺陷熵就很大, 从而出现一个强弹性力, 它有将 C 带回到 C_0 的倾向.

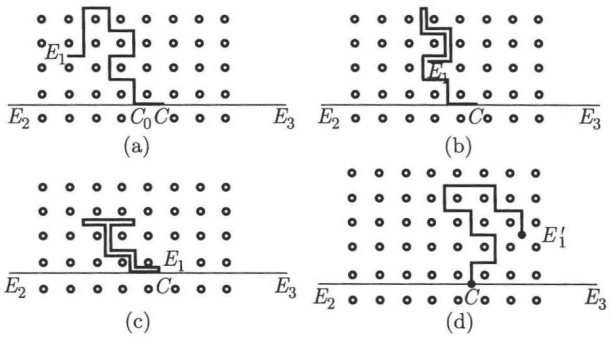


图 8.7　具有长侧基 (CE_1) 的一条蛇行链 E_2E_3 [图 (a)]. 当链突然向右运动时 (从 C_0 到 C), 要花长时间才能使侧基松弛 [通过步骤 (b), (c), (d)]

[231]　令我们将 δ 固定于某值 (比方说 $\delta = 1$) 使得缺陷熵为有限的, 并使用某种外部手段把支化点保持在点 C. 侧链 CE_1 将花多长时间回到平衡态? 这要求原始构象 CE_{10} 转变为完全不同的构象, 例如 CE_1'. 假若侧链是独立的, 并可自由蛇行, 则在一段蛇行时间 $\tau_{\mathrm{t}}(N_s) = \tau_1 N_s^3$ 内可达到此状态, 但在我们的问题中 C 是固定不动的; 从 CE_{10} 到 CE_1' 的单路径相当于使 E_1 回到 C, 正好精确地沿环绕 (CE_1) 的原始管道. 当 E_1 经多步折回 C 之后, 方可重新产生新管道 CE_1'. 只有当这些步骤完成后, 侧基的缺陷熵才会被消除.

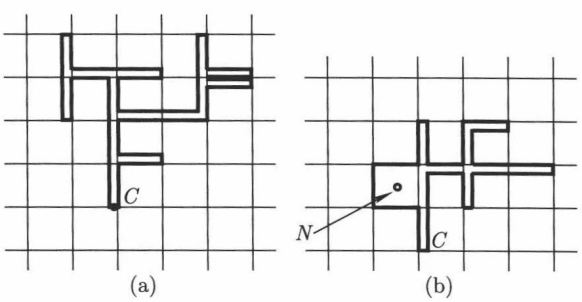


图 8.8　二维点格上行走路径的树结构
(a) 原树结构; (b) 终树结构

这导致我们去严格地计算 E_1 折回各步的概率. 从 C 开始 N_s 步的总路径数是 z^{N_s} , z 是图 8.7 中点格上一个格座的最近邻的数目. 我们试图要计算这样一些路径的分数 P, 对于它们: 1) 端点在原点, 2) 此路径拓扑上等价于零——即它有如图 8.8 所示的 "树" 结构.

可以计算出量 P[14], 它有如下结构

$$P = A(N_s)\exp(-\alpha N_s) \tag{8.22}$$

式中 $A(N_s)$ 是一个微弱依赖于 N_s 的前因子 (幂律), 而主项因子是指数式. 量 α 是一常数, 它依赖于格点结构, 数量级为 1①.

我们可以假定, 主链的管道迁移率 μ_{tube} 基本上按因子 P 或按 $\exp(-\alpha N_s)$ [232]
减小 (忽略所有微弱的因子). 因此, 只要 N_s 足够大, 则具有一个 (或多个) 侧基的一条链的蛇行时间将按指数变长

$$\tau_{\text{rep}} \to \tau(N, N_s)\exp(\alpha N_s) \tag{8.23}$$

这里并不准确知道前因子 $\tau(N, N_s)$, 但这对我们的讨论并不重要. 线形链的式 (8.13) 与支化链的式 (8.23) 之间的区别是引人瞩目的. 只要侧链的伸展长度超过网络的**几个**网目单位, 它就冻结了所有的蛇行.

这一理论结果尚未得到直接的蛇行实验证实, 但有某些征兆. 高相对分子质量强缠结链的力学测量中, **少量**支化点的存在完全占了主导地位. 假若涉及式 (8.23) 那样的指数定律, 我们只需要支化点占极小分数, 通过标准的物理化学方法不能探测到如此小的分数. 我们得出结论, 长链体系的这种力学测量对某些化学缺陷极端敏感. 很遗憾, 我们没有可控支化高分子的蛇行数据. 我们确有支化熔体的力学性质数据[15], 但熔体问题比蛇行问题要复杂得多, 留在下节阐述.

当考虑如图 8.9 所示的凝胶中**长悬链端**时, 出现一个类似问题. 上述有关构象更新的讨论也可以应用于一端固定的链. 一旦悬链端比网目尺寸长得多, 我们就可再次预示, 链弛豫将被严格地冻结.

当弛豫时间 τ_{rep} 按指数式增大时 (支化链或长悬链端), 频率高于 $1/\tau_{\text{rep}}$ 的行为变得重要起来. 例如, 考虑具有一个悬链端的网络, 并假定从 $t = 0$ 开始起在其上施加一个恒定的**应变** e. 网络发生应变; 起初悬链严格地以同样方式发生应变并希望趋向更加各向同性的取向分布而弛豫. 经过时间 t 之后, 链的自由端附近的单体中 l 个按类似于图 8.8 的过程得以弛豫. l 与 t 之间的关系类似于式 (8.23)

$$t \cong \tau_1 \exp(\alpha l) \tag{233}$$

$$l = \alpha^{-1}\ln\left(\frac{t}{\tau_1}\right) \tag{8.24}$$

可以合理地假定, 在时刻 t 的力学应力 $\sigma(t)$ 有一个正比于 $l(t)$ 的分量

$$\sigma(t) = e[E_0 - kl(t)] \tag{8.25}$$

① 文献 [14] 中本书作者有关 α 的详细计算有误.

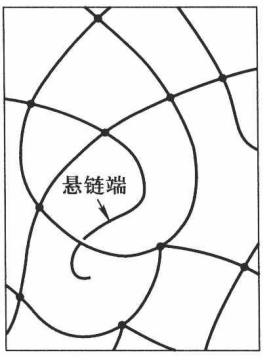


图 8.9 凝胶中的长悬链端

式中 k 正比于悬链端点浓度.

于是, 我们预期, 对于长悬链端, 应力对阶跃应变的响应以对数方式弛豫. 这类应力弛豫研究可以对支化结构的拓扑约束效应提供直接检验.

[234]

8.3 高分子熔体的猜想

8.3.1 短链熔体中的一条长链

为了理解熔体中一条链的动力学, 不妨从一个稍微不同的问题出发. 我们考虑一条含 N_1 个单体的 "测试链", 嵌在一种相同化学成分的每条链的单体数为 N 的单分散熔体中. 我们考虑测试链的三类运动: 蛇行、"管道更新" 和 Stokes-Einstein 摩擦. 我们首先讲述管道更新, 并证明对大多数实际目的来说它或许可以忽略不计. 然后, 我们来讨论蛇行与 Stokes-Einstein 摩擦之间的竞争.

管道更新

与该术语联系的基本过程在文献 [14] 中引入, 并示于图 8.10, 这里我们看到一个缠结约束正在变动: 当环境链之一 (Γ) 在紧邻测试链 (Γ_1) 附近有一个端点, (Γ) 和 (Γ_1) 的相对位置在非常短的时间内可以定性地改变. 这可以看作管道的调整.

[235]

于是, 我们按照 Edwards 的早期思想, 把管道自身看作一条 Rouse 链[11]. 这种描述中的基本参数是管道的一个单元的微观跃迁频率——类似于式 (6.8) 中的常数 W. 既然图 8.10 所示的过程是一个罕见的事件, 预期这频率将比自由链的要小得多: $W \to \widetilde{W} \ll W$.

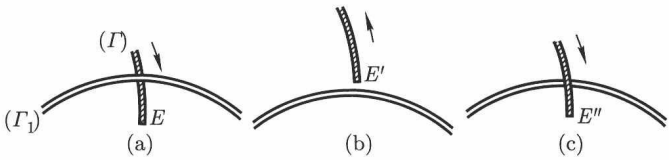


图 8.10 变动着的缠结约束产生的“管道更新”
[(a), (b), (c) 为不同状态]

在早期的努力中[14], 本书作者曾假定 W 简单地减小一个因子 Ψ, 而 Ψ 等于在 Γ 链端点附近管道的格座的分数

$$W \to \widetilde{W} = W\Psi$$
$$\Psi = \frac{2}{N} \tag{8.26}$$

(因为每条 Γ 链有 N 个念珠, 其中仅有两个位于端点). 然而, 更仔细的考察表明 W 的减小要比式 (8.26) 假定的要强烈得多. 只有在一段蛇行时间 $\tau_{\mathrm{rep}}(N)$ 以后, 一条 (Γ) 链产生的每一个约束才得以弛豫. 因此, 按照 J. Klein 的想法①, 可能更正确应写成

$$\widetilde{W} = \frac{1}{\tau_{\mathrm{rep}}(N)} \tag{8.27}$$

对式 (8.27) 的更详细证明最近由 Daoud 和本书作者给出 (待发表于 *J. Polym. Sci.*)②. 频率 $\widetilde{W}$ 非常低. 例如, 它导出长链的扩散系数

$$D_{\mathrm{rep}}(N_1) = \widetilde{W}a^2\frac{1}{N_1} = D_1\frac{1}{N_1N^3} \tag{8.28}$$

只有当 $N_1 > N^3$ 时, 这才胜过蛇行值 $D_{\mathrm{rep}}(N_1) = D_1N_1^{-2}$ 而占据主导地位. 对更加实际的情形, 相反的不等式成立——即**管道更新是不可观测的.**

Stokes-Einstein 扩散

对于很大的 N_1 , 还必须意识到蛇行本身并不支配长链的迁移过程. 对于 $N_1 \to \infty$, 我们可以设想这些 N 链形成相对较小的分子的一种溶剂, 具有一定的黏度 η_N. 下节再讨论这个黏度, 在蛇行模型中其标度如 $\eta_N = \eta_1N^3$. 于是由 Stokes-Einstein 公式给出扩散常数

$$D_{\mathrm{Stokes}}(N_1) = \frac{T}{6\pi\eta_N R(N_1)} \tag{8.29}$$

[236]

利用理想值 $R(N_1) = 1/aN_1^2$, 我们可以比较 $D_{\mathrm{Stokes}}(N_1)$ 与 $D_{\mathrm{rep}}(N_1)$. 我们发现, 仅当 $N_1 < N^2$ 时蛇行占支配地位. 由此, 导致我们期望测试链有两个区域:

① *Macromolecules* **11**, 852 (1978).
② 参见 M. Daoud, P. G. de Gennes, *J. Polym. Sci.* (*Phys.*) **17**, 1971 (1979).

(i) $N_1 < N^2$. 测试链是统计理想的, 并以蛇行而运动;

(ii) $N_1 > N^2$. 测试链是溶胀的, 以流体力学中的球而运动, 并拖曳着球体里面的溶剂.

前因子

我们的标度讨论忽略了公式中所有的前因子, 譬如对于蛇行的式 (8.13) 或对于管道更新的式 (8.23). 然而, 对于熔体有一个常数是重要的, 必须阐明. 这就是 8.1.2 节引入的相继缠结点之间的单体的平均数 N_e. 这个数依赖于单体的几何细节以及柔性, 在大多数情况下它很大 ($N_e \sim 200$), 因此 N_e 的幂应该明确陈述.

弹性模量	$E \cong T/(a^3 N_e)$ (式 8.8)
蛇行时间	$T_{rep}(N) \cong \tau_{mono} N^3/N_e$
熔体黏度	$\eta \sim \eta_{mono} N^3/N_e$

式中 τ_{mono} 和 η_{mono} 是由单体尺度定义的微观参量. 对缠结之间的一段链尺度上作微观研究, 或更直接地令 N 减小到 N_e, 均可以推导出这些公式, 这里必定存在向 Rouse 行为的过渡[16]. 在 W. Graessley 及其合作者的近期论文中有详细讨论[15].

8.3.2 单分散熔体的牛顿黏度

正如 8.1 节所解释, 黏度 (η) 作为弹性模量 E 和弛豫时间 τ_t 的乘积而出现. 在蛇行图景中, E 不依赖于 N, 同时 $\tau_t \sim N^3$. 因此, 对于**线形**链高分子熔体, η 应当标度为 N^3.

支化链的情形怎么样? 最近 Graessley 等讨论了这个问题[15]. 起作用的有两种效应:

[237] (i) 对于给定相对分子质量, 支化链比线形链更紧致, 这趋于减小黏度;

(ii) 化学上的支化增强了缠结效应; 这趋于增大黏度.

仔细地审查实验数据后, Graessley 等[15] 假定弛豫受蛇行控制, 而支化样品的蛇行时间呈指数增加, 如式 (8.23) 所示. 恐怕要对线形链基体中支化链 (或反之) 的稀释混合物进行实验, 才能彻底解答这些问题.

8.3.3 强横向剪切流动中的行为

既然弛豫时间 τ_t 很长, 相对容易去实现剪切速率 (s) 大于 $1/\tau_t$, 并测量由此导致的性质. 采用持续不变剪切速率 s 的状态下工作是方便的, 此时分子产生有限的畸变而达到定常态. 仅在横向剪切中才能达到这种状态. 对于稀溶液 (第 7 章), 我们忽略了横向剪切情形, 因为它们导致了小的 (因此复杂的) 效

应[17,18]. 对于浓溶液, 甚至在横向剪切流动中这种畸变也很强, 我们仅限于注意这种更普通的情形.

例如, 在施加有限 s 的简单剪切流动 ($v_x = sy, v_y = v_z = 0$) 中, 我们仍可定义一个有效黏度 $\eta(s)$. 这方面的文献极其繁多, 而且散乱. 然而, 似乎都归结于以下结果[2,18]: 黏度 $\eta(s)$ 遵循一个普适标度律

$$\eta(s) = \eta(0) f_\eta[s\tau_t(0)] \tag{8.30}$$

式中 $\tau_t(0)$ 是无流动情况下的终止时间. 无量纲函数 $f_\eta(x)$ 有如下极限

$$\begin{aligned} f_\eta(0) &= 1 \\ f_\eta(x)\Big|_{x\gg 1} &\cong x^{-p_\eta} \end{aligned} \tag{8.31}$$

式中 p_η 的数量级是 0.8.

弛豫时间 $\tau_t(s)$ 的测量要困难得多, 不妨自圆其说假定它遵循一个类似的标度关系

$$\tau_t(s) = \tau_t(0) f_\tau[s\tau_t(0)] \tag{8.32}$$

式中 $f_\tau(x)$ 是另一个无量纲函数.

假若没有弄错的话, 式 (8.30) 代表流体动力学研究的一个基本简化, 它暗 [238]
示 $s\tau_t(s)$ 仅是 $s\tau_t(0)$ 的函数, 因此需要一个无量纲参数 $s\tau_t(0)$ 来表征流动的非牛顿效应①. 大 x 条件下, 我们得到 $f_\tau(x) \sim x^{-p_\tau}$, 而且 p_τ 值的数量级为 0.8.

这些标度律尚没有根本的证明. Graessley 对瞬时缠结给出了一种有意思的讨论[19]. Marucci 等基于缠结点动力学建立了另一种有用的唯象图景[20].

8.3.4 缠结二元混合物中的临界动力学

这里, 我们考虑两类高分子链 A 和 B 的溶液 (或熔体), 二者稍微不相容. 我们要考察单相区域中临界点附近浓度涨落 $\delta\Phi$ 的动力学. 实验上, 假若我们在 AB 混合物中加入一部分溶剂是会有帮助的, 由此会减小黏度和弛豫时间. 但是, 为简单起见我们只考虑没有溶剂和对称的情形 ($N_A = N_B = N$).

在动力学上, 此例与一种高分子加一种溶剂的一般问题[21]有根本的差别. 后一问题中, 在临界点附近取向致流是基本的, 而缠结是次要的; 但对于链的熔融混合物, 情形恰好相反: 取向致流可忽略, 缠结则是基本的.

① 上面的陈述限于每个分子均有恒定剪切速率的流动. 然而, 对于更一般的定常流动有理由相信仅需要有一个 "Deborah 数" $U\tau/L$ (这里 U 和 L 是流动的特征速度和长度).

实际上测定的是合作扩散系数 D_c, 它按下式支配 Φ 的涨落

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = D_c \nabla^2 \Phi \tag{8.33}$$

我们关于 D_c 的讨论下面分两步进行.

当 Flory 相互作用参数 χ 为零时, 由于蛇行和管道更新, 溶液趋于均匀. 按式 (8.14), 预期有

$$D_c(\chi = 0) = D_1 N^{-2} \tag{8.34}$$

[239] 式中 D_1 是微观常数, 不依赖于 N 但依赖于温度.

当 χ 为有限值并接近临界值 $\chi_c = 2/N$ [式 (4.11)] 时, 使溶液趋于均匀的恢复力变得很小. 这可从每格座自由能的结构来理解 [式 (4.6) 及 (4.12)]

$$\frac{F}{T}\Big|_{\text{site}} = (\chi_c - \chi)\delta\Phi^2 + O(\delta\Phi^4) \tag{8.35}$$

式中 $\delta\Phi = \Phi - 1/2$ 度量相对于临界浓度的涨落. 恢复力 (与 Φ 共轭) 是

$$-\frac{\partial F}{\partial \Phi} = -T(\chi_c - \chi)2\delta\Phi \tag{8.36}$$

其值在 $\chi = \chi_c$ 附近很小. 为了明了这如何反映在扩散方程中, 我们写出 A 单体的扩散流

$$J = -L\nabla\mu \tag{8.37}$$

式中 $\mu = \partial F/\partial\Phi$ 是交换化学势, L 是输运系数. 我们的中心假设最初是由 Van Hove[22] 提出的, 即是假定 L 在临界点附近没有奇点; 换言之, 所有的临界性质都包含在 μ 中 [式 (8.36)]. 将式 (8.36) 代入式 (8.37), 我们求得

$$J = -LT(\chi_c - \chi)2\nabla\Phi \tag{8.38}$$

而且我们能够确定系数 D_c

$$D_c = 2LT(\chi_c - \chi)a^{-3} \tag{8.39}$$

回到式 (8.34) 所述的 χ 为零的情形, 我们可以消去常数. 结果是

$$D_c(\chi, T) = D_1(T)N^{-2}\frac{\chi_c - \chi}{\chi_c} \tag{8.40}$$

[240] 式 (8.40) 包含作用于扩散的三个主要因子: 1) 通过 $D_1(T)$ 表示的温度; 2) 通过 N^{-2} 表示的缠结; 3) 通过最后的因子 $(\chi_c - \chi)/\chi_c$ 表示在 $\chi = \chi_c$ 附近恢复力的减弱. 上述第三个主要特点对于临界现象是典型的, 已经命名为 "热力学慢化"[23,24].

没有任何数据可与式 (8.40) 比较, 然而在本阶段作某些评注可能是有用的. 式 (8.40) 所表示的扩散极慢. 第 2 和第 3 因子使 D_c 趋于很小. 进一步说来, Van Hove 假设是不严格的 (它忽略了一些弱奇点, 对于较简单的情形这些弱奇点理论上是已知的[24], 但对这些困难体系的初步研究应该是适当的.) 最后, 为什么取向致流修正可忽略? 与式 (7.33) 类比, 我们可以认为取向致流对 D_c 的贡献数量级为 $T/6\pi\eta\xi_s$, 这里的 ξ_s 是在临界现象中观察到的大关联长度 [式 (6.24)]. 但是, 这里的黏度 η 却是一个缠结体系的黏度, 其值很大. 利用 $\eta \sim \eta_s N^3$, 并与式 (8.40) 比较, 我们可以验证大 N 条件下取向致流可忽略

$$\frac{D_{\text{backflow}}}{D_c} \sim N^{-3/2}\left(\frac{\chi_c}{\chi_c - \chi}\right)^{1/2} \ll 1 \tag{8.41}$$

8.3.5 小结

在链缠结熔体中, 基本弛豫时间 τ_t 标度为聚合度 N 的高次幂 ($\tau_t \sim N^{3.3}$). 通过计算在近邻链构成的 "管道" 中一条链的蠕动, 蛇行模型试图描述 τ_t, 它导出稍低的指数 $\tau_t \sim N^3$. 这个矛盾尚未得到解释.

参考文献

[1] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1970. J . D . Ferry, *Molecular Fluids*, R. Balian and G. Weill, Eds., Gordon & Breach, New York, 1976.

[2] W. Graessley, *Adv. Polym. Sci.* **16** (1974).

[3] F. Bueche, *J. Chem. Phys.* **25**, 599 (1956).

[4] S. F. Edwards, J. W. Grant, *J. Phys.* **A6,** 1169, 1186 (1973).

[5] M. Green, A. Tobolsky, *J. Chem. Phys.* **14**, 80 (1946). A. Lodge, *Trans. Faraday Soc.* **52**, 120 (1956). M. Yamamoto, *J. Phys. Soc. Japan* **11,** 413 (1956). G. Ronca, *Rheol. Acta* **15**, 149, 156 (1976).

[6] P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.* **55**, 572 (1971).

[7] M. Doi, S. F. Edwards, *J. C. S., Faraday Trans.*, II, **74**, 1789, 1802, 1818 (1978).

[8] O. Kramer, R. Greco, R. Neira, J. D. Ferry, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **12**, 2361 (1974).

[9] O. Kramer, R. Greco, J. D. Ferry, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **13,** 1675 (1975). [241]

[10] L. Toy, M. Miinomi, M. Shen, *J. Macromol. Sci.* **B11**, 281 (1975). G. Kraus, K. Rollman, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **15**, 385 (1977).

[11] 综述参见 S. F. Edwards, *Molecular Fluids*, R. Balian and G. Weill, Eds., Gordon & Breach, New York, 1976.

[12] D. McCall, D. Douglass, E. Anderson, *J. Chem. Phys.* **30**, 771 (1959).

[13] J. Klein, *Nature* **271**, 143 (1978).

[14] P. G. de Gennes, *J. Phys.* (*Paris*) **36**, 1199 (1975).

[15] G. Berry, T. Fox, *Adv. Polym. Sci.* **5**, 261 (1968). T. Masuda, Y. Ohta, S. Onogi, *Macromolecules* **4**, 763(1971). L. Utracki, J. Roovers, *Macromolecules* **6**, 366, 373 (1973). M. Suzuki, 博士论文, Strasbourg, 1972. W. Graessley, T. Masuda, J. Roovers, N. Hajichristidis, *Macromolecules* **9**, 127 (1976).

[16] M. Doi, *Chem. Phys. Lett.* **26**, 269 (1974).

[17] A. Peterlin, *Adv. Macromol. Chem.* **1**, 225 (1968).

[18] *Proc. Vth Int. Conf. Rheol.*, Tokyo University Press, Tokyo.

[19] W. Graessley, *J. Chem. Phys.* **43**, 2696 (1965).

[20] G. Marruci, G. Titomanlio, G. Sarti, *Rheol. Acta* **12**, 269 (1973).

[21] P. E. Rouse, *J. Chem.Phys.* **21**, 1273 (1953).

[22] L. Van Hove, *Phys. Rev.* **95**, 1374 (1954).

[23] 这个词是在本书作者的博士学位论文 (Paris,1957) 中引入的.

[24] 一般的讨论参见 P. Hohenberg, B. Halperin, *Rev. Mod. Phys.* **49**, 435 (1977).

第三篇
计 算 方 法

第 9 章

自洽场和无规相近似

[245]

9.1 一般程序

我们的目标是对于一条 (或多条) 相互作用链寻求一种相对简单的描述. 这些链同样也可能受限于一定边界条件——它们可能被限制在一个小孔内, 被吸引到一个吸附表面, 或一端依附于一个给定点, 等等.

由经典研究者 (Kuhn,Hermans, Flory 等) 发端的, 其后又由 Edwards 加以形式化[1,2] 的符合规范之方法, 均是基于自洽场的思想. 我们由一个典型的例子来讲述, 其中: 1) 所有的单体在化学上是同一的; 2) 相互作用是排斥的和局域的 (非长程力). 我们把单体 (i) 和 (j) 之间的相互作用写作 $vT\delta(\boldsymbol{r}_{ij})$, 这里 v 是由式 (3.10) 定义的排除体积参数. 对于良溶剂的亚浓 (或稀) 溶液中不带电荷的分子, 这种形式是适当的.

然后, 讨论步骤如下. 可以假设一定的浓度分布 $c(\boldsymbol{r})$. 这个分布与一个平均排斥势相联系, 此平均排斥势正比于局域浓度:

$$U(\boldsymbol{r}) = Tvc(\boldsymbol{r}) \tag{9.1}$$

于是, 把每一条链描述为外场 $U(\boldsymbol{r})$ 作用下的理想链. 这类计算很容易, 我们将在 9.1.2 节中讨论. 在本阶段末尾, 就可以计算链的所有性质了, 特别是导出一个新的局域浓度值 $c'(\boldsymbol{r})$.

迭代这个过程, 定义一个新势能 $U' = Tvc'$ 并再求解. 我们希望逐次近似 [246]
$c(\boldsymbol{r}) \to c'(\boldsymbol{r}) \to c''(\boldsymbol{r}) \cdots$ 收敛于一稳定解 $c_{\text{final}}(\boldsymbol{r})$. 于是势能 $U_{\text{final}} = vTc_{\text{final}}$ 是自洽的.

整个计算与原子或分子中电子的 Hartree 方法有某些类似[3], 粗略地看复杂程度也相同. 本章不讨论数值计算, 但我们要给出一些能够直接应用自洽方

法的练习.

多体理论中, Hartree 近似讨论一般采用自洽方法, 针对的不是单体浓度 $c(\boldsymbol{r})$, 而是**二体性质**, 譬如我们经常讨论的对关联 $g(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$. 这相应于 Bohm, Pines 和Nozières 引入的 "无规相近似" (Random Phase Approximation, 缩写 RPA)[4]. 在电子体系中, RPA 主要对**近自由电子**适用. 类似地, 对于我们的链体系, RPA 将只适用于**近理想链**, 即适用于熔体. 对应的实验基本上基于标记分子的中子散射, 第 2 章已作过简要概述.

9.2 自洽场

9.2.1 在外界势场下的理想链

为明确起见, 我们用参量为 a 的 Flory-Huggins 点格来表记我们的链. 于是此链表示成连接格点 $\boldsymbol{r}_1 \cdots \boldsymbol{r}_N$ 的 N 步行走. 假若势场 $U(\boldsymbol{r})$ 作用在每一个单体上, 实现此特定构象的统计权重是

$$\exp\left(-\frac{1}{T}[U(\boldsymbol{r}_1) + U(\boldsymbol{r}_2) + \cdots + U(\boldsymbol{r}_N)]\right) \tag{9.2}$$

让我们考虑对两端固定的路径 ($\boldsymbol{r}_1 = \boldsymbol{r}'$ 和 $\boldsymbol{r}_N = \boldsymbol{r}$ 固定) 所有那样的权重求和. 将此和估计为

$$z^N G_N(\boldsymbol{r}', \boldsymbol{r}) \tag{9.3}$$

[247] 这里 z 是点格中一个格座的近邻数. (提取出因子 z^{-N} 十分方便, 它就是 N 步行走路径总数). 函数 $G_N(\boldsymbol{r}', \boldsymbol{r})$ 是正实数, 而且是对称的: $G_N(\boldsymbol{r}', \boldsymbol{r}) \equiv G_N(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')$. 当然, 假若 N 为零, 则 G_N 约化为 δ 函数①.

$$G_0(\boldsymbol{r}', \boldsymbol{r}) = \delta_{\boldsymbol{r}'\boldsymbol{r}} \tag{9.4}$$

往链上加一个单元容易得到 G_N 的公式:

$$G_{N+1}(\boldsymbol{r}', \boldsymbol{r}) = \frac{1}{z}\sum\nolimits'_{\boldsymbol{r}''} G_N(\boldsymbol{r}', \boldsymbol{r}'') \exp(-U(\boldsymbol{r})/T) \tag{9.5}$$

式中求和 $\sum'$ 对 $(\boldsymbol{r})$ 近邻的所有格座进行. 式 (9.5) 告诉我们, 在 $N+1$ 步到达 $\boldsymbol{r}$ 的任何路径, 必定在倒数第二步到达近邻格座之一. 式 (9.3) 选择的归一化导致了因子 $1/z$.

① 当我们处理离散点格时, 我们使用离散 δ 函数, 其值在 $\boldsymbol{r}' = \boldsymbol{r}$ 为 1, 而在不同格座为零. 过渡到连续极限成为 $\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')a^3$.

在大多数应用中, 我们的主要兴趣是在比点格参量 a 大得多的空间尺度. 因此, 我们可以假定 G 是一个 (N 和 $\boldsymbol{r}$ 的) 缓变函数. 我们还假定 U/T 很小. 多数有意义的情形中, 这一点可以**后验**证明 (数量级为 1 的是 NU/T, 而非 U/T). 采用这些简化, 我们把式 (9.5) 写为形式

$$G_{N+1}(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r}) = z^{-1}\left(1-\frac{U(\boldsymbol{r})}{T}\right)\sum{}'_{\boldsymbol{r}''}\left\{G_N(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r}) + (\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'')\frac{\partial G_N}{\partial \boldsymbol{r}} + \frac{1}{2}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'')_\alpha(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'')_\beta\frac{\partial^2 G}{\partial \boldsymbol{r}_\alpha \partial \boldsymbol{r}_\beta} + \cdots\right\} \tag{9.6}$$

对于中心对称点格, 右边 $\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}''$ 的线性项为零, 我们有

$$G_{N+1}(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r}) - G_N(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r}) \cong \frac{\partial G_N(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r})}{\partial N} = -\frac{U(\boldsymbol{r})}{T}G_N(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r}) + \frac{a^2}{6}\nabla^2 G_N(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r}) + \cdots \tag{9.7}$$

这里我们利用了几何求和性质 (对三维立方点格)

$$\frac{1}{z}\sum{}'_{\boldsymbol{r}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'')_\alpha(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'')_\beta = \delta_{\alpha\beta}\frac{a^2}{3} \tag{9.8}$$

[248]

通常将式 (9.7) 重写为

$$-\frac{\partial G}{\partial N} = -\frac{a^2}{6}\nabla^2 G + \frac{U(\boldsymbol{r})}{T}G \tag{9.9}$$

因为式 (9.9) 与理论物理学另一个成功的方程——非相对论粒子波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 的薛定谔方程具有显著的相似性. 后者为

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V(\boldsymbol{r})\psi \tag{9.10}$$

式中 t 是时间, $\hbar = h/2\pi$ 是约化普朗克常量, m 是粒子质量, $V(\boldsymbol{r})$ 是势能. 注意 $V(\boldsymbol{r})$ 与 $U(\boldsymbol{r})/T$ 类似. 在两类问题中势能起类似的作用. 还要注意到 N 与时间对应 (撇开一个因子 i). 一个特定的链构象对应于粒子的一条特定路径, 而波函数好像是不同路径振幅的相干叠加[5].

外界势场中的理想链统计与量子力学问题之间的类比常常很有用, 因为薛定谔方程经历了 50 年的推敲, 给了我们众多的求解方法[6]. 然而本书未假定读者具有量子力学的详尽知识.

补充边界条件式 (9.4), 则式 (9.9) 就完全确定了统计权重 $G_N(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{r})$. 在某些情况下, 应当直接求解式 (9.9). 然而, 在另外许多情况下, 利用**本征函数展开**却是更有意义的, 现在讲述本征函数展开.

我们引入一个与式 (9.9) 右端相应的线性算符

$$\mathfrak{H} = -\frac{a^2}{6}\nabla^2 + \frac{U(\boldsymbol{r})}{T} \tag{9.11}$$

接下来我们引入一组本征函数集合 $u_1(\boldsymbol{r}), u_2(\boldsymbol{r}), \cdots, u_k(\boldsymbol{r})\cdots$①, 它们满足 $\mathfrak{H}u_k$ 与 u_k 成正比

[249]
$$\mathfrak{H}u_k(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_k u_k(\boldsymbol{r}) \tag{9.12}$$

数 ε_k 是形成一个系列, 从所谓基态的最小值 ε_0 开始. 可以证明 u_k 值满足两个重要关系[6]

$$\int u_k^{\bigstar}(\boldsymbol{r})u_l(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \delta_{kl} \quad \text{(正交性)} \tag{9.13}$$

$$\sum_k u_k^{\bigstar}(\boldsymbol{r}')u_k(\boldsymbol{r}) = \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \quad \text{(完备性)} \tag{9.14}$$

$G_N(\boldsymbol{r}', \boldsymbol{r})$ 的显式是本征函数 u_k 的展开:

$$G_N(\boldsymbol{r}', \boldsymbol{r}) = a^3 \sum_k u_k^{\bigstar}(\boldsymbol{r}')u_k(\boldsymbol{r})\exp(-N\varepsilon_k) \tag{9.15}$$

读者可以检验这个 G_N 满足微分方程 [式 (9.9)]. 它同样也服从边界条件式 (9.4), 这可以从式 (9.14) 的完备性看出来. 因此, 它确是我们的解.

权重 $G_N(\boldsymbol{r}', \boldsymbol{r})$ 的一个基本性质 (对外力作用下的理想链而言) 是**合成定律**, 我们将此写为

$$G_N(\boldsymbol{r}', \boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{s}} G_{N'}(\boldsymbol{r}', \boldsymbol{s})G_{N-N'}(\boldsymbol{s}, \boldsymbol{r}) \tag{9.16}$$

物理上意味着我们可把链分为具有一定连接点 $\boldsymbol{s}$ 的两个连续段 (N') 和 $(N-N')$. 接着计算从 $\boldsymbol{r}'$ 到 $\boldsymbol{s}$ 的第一段以及从 $\boldsymbol{s}$ 到 $\boldsymbol{r}$ 的第二段的权重. 这两个权重的乘积对连结点 s 一切可能的位置求和② 得出 $G_N(\boldsymbol{r}', \boldsymbol{r})$. [在式 (9.5) 中我们已经使用了式 (9.16), 那里我们把 $N+1$ 个单体的链分成 N 个和 1 个单体的链.]

合成定律 [式 (9.16)] 对于无相互作用链很特别. 假若 N' 和 $N-N'$ 之间具有相互作用, 则权重不能分解因子为两项. 在技术上, 利用 u_k 值的正交性的本征函数展开 [式 (9.15)], 我们可以验证式 (9.16).

在某种意义上, 式 (9.15) 解决了我们的问题. 假若看外界势场 $U(\boldsymbol{r})$ 中的**单链**, 我们通过直接计算首先导出本征函数 $u_k(\boldsymbol{r})$, 然后就可以构造 $G_N(\boldsymbol{r}', \boldsymbol{r})$,

[250] 并推导出我们感兴趣的任何物理性质. 假若希望知道某点 $\boldsymbol{s}$ 的浓度 $c(\boldsymbol{s})$, 我们

① 有可能限制函数 u_k 为实函, 但有时允许它们为复数更为方便——正如在许多波动问题中 $\exp(\mathrm{i}kx)$ 比 $\cos(kx)$ 更方便一样.

② 连续极限下写成 $\sum_{\boldsymbol{s}} \to \frac{1}{a^3}\int \mathrm{d}\boldsymbol{s}$.

就看从任意点 $\boldsymbol{r}'$ 出发到达点 $\boldsymbol{s}$, 接着伸展到任意点 $\boldsymbol{r}$, 这样一条链的统计权重

$$\Phi(\boldsymbol{s}) = a^3 c(\boldsymbol{s}) = \frac{\sum\limits_{\boldsymbol{r}'}\sum\limits_{\boldsymbol{r}}\sum\limits_{N'=0}^{N} G_{N'}(\boldsymbol{r}', \boldsymbol{s}) G_{N-N'}(\boldsymbol{s}, \boldsymbol{r})}{\sum\limits_{\boldsymbol{r}'}\sum\limits_{\boldsymbol{r}} G_N(\boldsymbol{r}', \boldsymbol{r})} \tag{9.17}$$

式 (9.17) 的分母是所有权重的和, 保证了归一化. 假若有许多独立链处在同样的外界势场 $U(\boldsymbol{r})$ 中, 我们就简单地用链的总数乘上式 (9.17).

9.2.2 基态占优势的情况

本征函数展开 [式 (9.15)] 含因子 $\exp(-\varepsilon_k N)$, 它趋于给基态波函数 $u_0(\boldsymbol{r})$ 以极大权重, 基态 $\varepsilon_k = \varepsilon_0$ 是极小值. 对于一定情况, 展开式中仅保留 $k = 0$ 这一项就足够了, 因此我们说基态是占优势的. 我们给相应的本征函数起一个特别的名字 $u_0(\boldsymbol{r}) = \psi(\boldsymbol{r})$. 在式 (9.15) 中假若我们仅保留 $\psi(\boldsymbol{r})$, 并利用式 (9.17), 我们得到极端的公式:

$$c(\boldsymbol{s}) = N\,|\psi(\boldsymbol{s})|^2 \tag{9.18}$$

注意 c 正比于 ψ 的**平方**; 这是因为链的**两段**会聚于点 s, 每段有一个因子 ψ. 对于单链问题有 $\int c(\boldsymbol{s})\mathrm{d}\boldsymbol{s} = N$, 因此式 (9.18) 的归一性容易验证.

当然, 截尾的正确性是有限的. 必须检查 $\varepsilon_k - \varepsilon_0$ 间隔是否足够大使得基态占优势, 答案可能同样依赖于具体计算特定的量. 下面给出基态优势可被验证的几个例子.

习题 1 在两个强烈排斥的壁 (距离 $D < R_0$) 之间有一条理想链受限, 试计算: 1) 熵减少; 2) 浓度分布 (E. Cassasa)[7].

解答: 置壁于 $x = 0$ 和 $x = D$, 本征函数 u_k 在两壁必为零. 两壁之间满足 $\varepsilon_k u_k = (-a^2/6)\nabla^2 u_k$. 基态简单就是

$$\psi = u_0 = \text{const} \cdot \sin\left(\frac{\pi x}{D}\right) \tag{9.19}$$

[251]

相应的本征值为

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{6}\left(\frac{\pi a}{D}\right)^2 \tag{9.20}$$

统计权重的主因子是 $\exp(-\varepsilon_0 N)$, 给出熵减少为

$$\Delta S = -\frac{\pi^2}{6}\frac{R_0^2}{D^2} \tag{9.21}$$

与式 (1.12) 的标度形式一致.

从式 (9.18) 推导得到浓度分布

$$c = \text{const} \cdot \sin^2\left(\frac{\pi x}{D}\right) \tag{9.22}$$

在两壁附近以平方式减小至零 (见图 9.1).

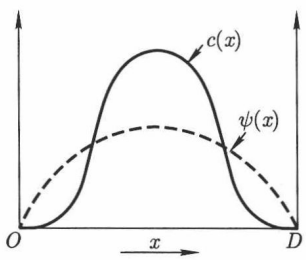


图 9.1 受限于二排斥壁之间理想链的基态本征函数 $\psi(x)$ 和浓度分布 $c(x)$

假若针对这两个具体问题 (ΔS 和 $c(x)$), 我们考察基态占优势的正确性, 就会发现基态附近存在一个状态族, 其本征函数的一般结构为

$$u_{n,q}(xyz) = (\text{const}) \sin\left(\frac{\pi n x}{D}\right) \exp[\mathrm{i}(q_y y + q_z z)] \tag{9.23}$$

[252] 式中 $n = 1, 2, 3$, 等. 本征值是:

$$\varepsilon_{n,q} = \frac{a^2}{6}\left[\left(\frac{\pi}{D}\right)^2 n^2 + q^2\right] \tag{9.24}$$

于是, 在 $q = 0$ 附近存在许多本征态 ($u_{1,q}$), 其本征值接近 ε_0; 它们对于 $G_N(\boldsymbol{r}', \boldsymbol{r})$ 的完全计算也许是重要的, 但幸运的是它们对 ΔS 和 $c(x)$ 并不重要. 这里决定性的是 $n = 1$ 与较高的 n 之间的本征值间隔. 基态占优势假设 (对于 ΔS 或 c) 产生的误差数量级为

$$\exp[-N(\varepsilon_{10} - \varepsilon_{00})] \sim \exp\left[-(\text{const})\frac{R_0^2}{D^2}\right] \tag{9.25}$$

假若 $R_0 \gg D$, 则其值很小.

习题 2 一条理想链微弱地吸附于平整表面上. 试求自由能的增加和浓度分布.

解答: 此链所处的势场形式如图 9.2, 假定相互作用范围 b 很小 (数量级 a). 在此区域之外基态波函数服从简单的方程

$$-\frac{a^2}{6}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} = \varepsilon_0 \psi \tag{9.26}$$

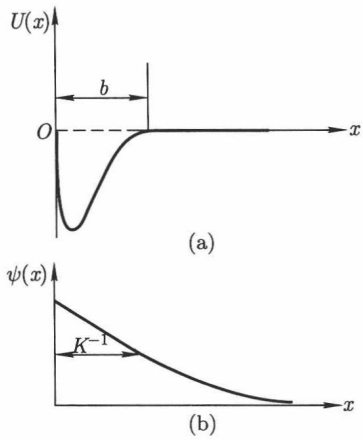


图 9.2 吸附平面的势场 (a) 和理想链的基态波函数 (b)

势场的效应基本上是利用边界条件 [2]

$$\frac{1}{\psi}\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\Big|_{x\cong 0} = -\kappa \tag{9.27}$$

当吸引为主时, 式中的 κ 是正参量. 对于给定的势场形状, 通过在吸引区域求解本征方程可以明确地计算 κ. [这一部分计算在连续近似下不能完成, 因为表面附近势场的空间变化很快, 回到式 (9.5).] 我们主要对小 $\kappa(\kappa a \ll 1)$ 的情形感兴趣, 这定义了弱吸附. 于是, 在吸附壁以外 ψ 的解为

$$\psi = (\text{const})\exp(-\kappa x) \quad (x > b) \tag{9.28}$$ [253]

具有本征值

$$\varepsilon_0 = -\frac{a^2}{6}\kappa^2 \tag{9.29}$$

我们得出结论: 1) 浓度呈指数减小 $\exp(-2\kappa x)$; 2) 由于吸附产生的 (每链) 自由能的变化为

$$\Delta F = -T\frac{Na^2}{6}\kappa^2 \tag{9.30}$$

在本例中我们可以检验, 当 $\kappa R_0 \ll 1$ 时, 即链受限厚度远小于其自然尺寸, 基态占优势假设是正确的. 注意对于理想链 ΔF 的结果与我们第 1 章的标度讨论一致, 那里我们求得在厚度为 $D = \kappa^{-1}$ 中的限制, 并将自由能写作定域化贡献与吸引贡献之和 [254]

$$\frac{\Delta F}{T} = \frac{R_0^2}{D^2} - N\delta\frac{a}{D}$$

($T\delta$ 是指向表面的有效吸引.) 对 ΔF 求极小得 $D \cong a\delta^{-1}$ 或 $\delta \cong \kappa a$. 这给出 δ 的微观意义; 从表面附近基态波函数的以及所得 κ 的精确计算, 我们可以计算 δ .

9.2.3 基态占优势的自洽性[8]

只要基态占优势成立, 就有可能大幅度地简化本章引言概述的自洽程序. 根本上讲, 我们所有的就是正比于 $|\psi|^2$ 的浓度. 本节我们把 ψ 另作归一化, 用下式代替式 (9.18)

$$c = |\psi|^2 \tag{9.31}$$

则自洽势能为

$$U(\boldsymbol{r}) = Tvc(\boldsymbol{r}) = Tv|\psi(\boldsymbol{r})|^2 \tag{9.32}$$

考虑下列积分

$$I = \int \left\{ \frac{a^2}{6}|\nabla\psi|^2 + \frac{1}{2}v|\psi|^4 \right\} \mathrm{d}\boldsymbol{r} = F/T \tag{9.33}$$

物理上它含一个熵项 $(\nabla\psi)^2$ 和一个相互作用项, 可以解释为自由能 F (除以 T). 我们要求对 ψ 所有变分 I 取极小, 而保持单体总数为常数

$$N_{\mathrm{tot}} = \int |\psi|^2 \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{9.34}$$

后一条件通过拉格朗日乘子包含进去, 可以写出变分 δI 和 δN_{tot} 由下式相联系

[255]

$$\delta I = \varepsilon \delta N_{\mathrm{tot}} \tag{9.35}$$

对于在每一点上 ψ 的任意变分 $\delta\psi(\boldsymbol{r})$ 写出 δI 和 δN_{tot}, 我们得到

$$\varepsilon\psi = -\frac{a^2}{6}\nabla^2\psi + v|\psi|^2\psi \tag{9.36}$$

这正好就是本征值方程式 (9.15), 但具有利用势能的自洽条件 [式 (9.20)].

这样求解程序就简单多了. 我们试图求解非线性方程 [式 (9.36)], 假若成功, 我们就知道了自洽势能.

习题 1 试求良溶剂中排斥壁附近亚浓溶液的密度分布 (使用自洽场近似).

解答: 假若壁定位于 $x = 0, \psi(x)$ 的边界条件则是

$$\begin{aligned} \psi(0) &= 0 \\ \psi(x \to \infty) &= c^{1/2} \end{aligned} \tag{9.37}$$

式中 c 是本体浓度. 我们令 $\psi = c^{1/2} f(x)$, 式 (9.36) 则变为

$$\frac{a^2}{6}\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}x^2} = -\varepsilon f + vcf^3 \tag{9.38}$$

远离此壁必有 $f = 1$ 和 $\mathrm{d}^2 f/\mathrm{d}x^2 = 0$. 这表明

$$\varepsilon = vc \tag{9.39}$$

然后, 我们将式 (9.38) 两端乘上 $\mathrm{d}f/\mathrm{d}x$ 并积分, 得

$$\frac{a^2}{12}\left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}\right)^2 = \frac{vc}{4}(f^4 - 2f^2 + 1) \tag{9.40}$$

式中选择最后一项常数以保证当 $f = 1$ 时 $\mathrm{d}f/\mathrm{d}x = 0$. 两端都正好是平方项, 这使我们得到简单的形式

$$\frac{\mathrm{d}x}{\xi} = \frac{\mathrm{d}f}{1 - f^2} \tag{9.41}$$ [256]

式中

$$\xi = \frac{a}{\sqrt{3vc}} \tag{9.42}$$

是 (这里在自洽场近似下计算的) 关联长度.

式 (9.41) 容易积分, 得到

$$f(x) = \tanh\left(\frac{x}{\xi}\right) \tag{9.43}$$

我们得出结论:

(i) 存在一个厚度为 ξ 的耗尽层, 浓度分布为

$$c(x) = c\tanh^2\left(\frac{x}{\xi}\right) \tag{9.44}$$

(ii) 第一层的浓度为

$$c_1(a) = c\frac{a^2}{\xi^2} \sim c^2 \tag{9.45}$$

(iii) 界面能为

$$\gamma = T\int\left(\frac{a^2}{6}(\nabla\psi)^2 + \frac{1}{2}v|\psi|^4\right)\mathrm{d}x \cong cT\frac{a^2}{\xi} \cong c^{3/2} \tag{9.46}$$

实际上所有这些结果都是错误的. 在 ξ、$c(a)$ 和 γ 中, c 的正确的幂已在第 3 章讨论过, 与此不同.

习题 2 在自洽场近似下, 试求良溶剂中弱吸附壁附近链的浓度分布 $c(x)$. (Jones 和 Richmond [9])

解答: 与前面有关吸附的习题的区别是现在单体间有了排斥. 自洽势能
[257] 如图 9.3(a) 所示, 短程吸引部分保持不变, 但离开壁一定距离则由于有限链浓度而产生排斥部分. 非线性方程 [式 (9.36)] 变成

$$\frac{a^2}{6}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} = -\varepsilon\psi + v\psi^3 \tag{9.47}$$

而短程吸引效应 ($x < b$) 又可用边界条件 [式 (9.27)] 代替.

假若固定本体浓度 $c(x \to \infty) = c$, 这表明 $\varepsilon = vc$. 然后, 我们转用约化变量 ($\psi = c^{1/2}f$), 并求得与前面习题同样的 f 的方程 [式 (9.38) 和 (9.40)]. 然而, 有一个根本的差别. 现在有 $f > 1$, 其解是双曲余切 (而不是双曲正切)——一种 x 的递减函数.

[258]
$$f = \operatorname{cotanh}\left(\frac{x + x_0}{\xi}\right) \tag{9.48}$$

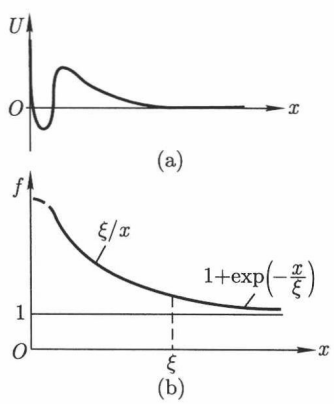


图 9.3　弱吸附壁附近的自洽势场 (a) 和约化波函数 (b)

这里我们保留了积分常数 x_0 用以满足吸附平面的边界条件 ($f'/f = -\kappa$). 这给出

$$\frac{-1 + f^2(0)}{f(0)} = \kappa\xi \quad \left(f(0) = \operatorname{cotanh}\frac{x_0}{\xi}\right) \tag{9.49}$$

有两个简单区域:

(i) 假若 $\kappa\xi$ 很小, 则 $f(0)$ 不是远大于 1, 而 $f(x) - 1$ 基本上是在长度 ξ 内以指数弛豫的. 这个极限对应于具有大 c 的本体溶液, 吸附壁对此仅给了一个微扰.

(ii) 假若 $\kappa\xi$ 很大 (低浓度), 则壁的效应较为引人瞩目, $f(0)$ 远大于 1 . 在距离小于 ξ 的 x 处, 衰减相对较慢

$$f(x) = \frac{\kappa\xi}{1 + \kappa x} \tag{9.50}$$

在 $\kappa^{-1} < x < \xi$ 的范围内, 有 $f(x) \sim 1/x$. 然而, 这个自洽结果再一次错了; 正确的标度形式是 $f(x) \sim x^{-\beta/\nu}$, 这里 β 和 ν 是指数 (下一章定义), 在三维情况下 $\beta/\nu \sim 1/2$①.

除去这些标度调整之外, 上述讨论还有严重的物理局限——即假设壁吸引 (以 κ 来度量) 不依赖于表面浓度. 在现实中, 第一层开始填充后, κ 的有效值应当减小

$$\kappa_{\text{eff}} = \kappa[1 - (\text{const})\psi^2(0)] \tag{9.51}$$

这导致更加复杂的自洽方程.

9.3 浓密链的无规相近似

我们希望计算强相互作用高分子链浓密混合物的所有关联函数. 这似乎是一项令人生畏的任务, 但进一步考察可见并非是不能解决的. 我们对高分子熔体中发现的某些简化 (第 2 章) 这里仍然有用——即链是近理想的. [259]

这允许我们利用 "无规相近似" (Random Phase Approximation, RPA) 的简单方案. 这个名字是 Bohm, Pines 和 Nozières[4] 在研究金属中电子问题时引入的. 然而, 在某种意义上其主要概念, 例如 Debye-Hückel 的电解质理论中, 却较早就出现了[10]. 第一次应用于高分子是出自 S. F. Edwards[11]. 基本思想如下.

所计算的应当是响应函数 $S(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')$. 在点 $(\boldsymbol{r}')$ 施加一个弱微扰势能 W, 查看不同点 $(\boldsymbol{r})$ 产生的浓度变化 $\delta\Phi$. 可以证明, 除去归一化因子, $S(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')$ 与关联函数 $\langle \delta\Phi(\boldsymbol{r}')\delta\Phi(\boldsymbol{r})\rangle$ 是等价的. 因此, 对 S 的计算可以得到这种关联.

为了计算响应 S 函数, 我们把每一条链处理为理想的, 但受到势能的作用. 势能包含两部分, 其一是外界势场 $W(\boldsymbol{r}')$, 另一部分是内部的自洽场, 那是周围链的作用效果, 它包含 $\delta\Phi$ 的线性项. 在许多情况下, 两部分有很强的相互抵消的趋向; 我们将此称为屏蔽. 最后我们得出 S 的自洽预示, 对于浓密链相当准确. 因此, RPA 是对关联的**自洽场计算**.

9.3.1 响应函数的定义

作为一个例子, 我们选择链的一个浓密体系, 填充 Flory-Huggins 点格的所有格座. 每链有一系列单体 $(1, 2, \cdots, n, \cdots, N)$, 它们化学上都是全同的. 然而, 既然现在对散射实验感兴趣, 其中某些单元是作过标记的, 我们分别处理不同的单体. 例如, 我们引入一个 (无量纲的) 浓度 $\Phi_n(\boldsymbol{r})$, 它给出在格座 $\boldsymbol{r}$ 上

① 同样也要注意, 在正确的标度方法中浓度分布 $c(x)$ 并**不**与 $f^2 = x^{-2\beta/\nu}$ 成正比. 保证 $c(\xi) \cong c_{\text{Bulk}}$ 的正确定律是 $c(x) \sim x^{-4/3}$.

行 n 的单体平均数. 在一个填充点格中, Φ_n 的平均值是 $\Phi/N = 1/N$, 但相对这个平均值可能有局部偏差 $\delta\Phi_n$.

现在我们对不同格座 $(\boldsymbol{r}')$ 施加一组弱微扰势能; 我们假定, 它们不仅依赖于格座而且依赖于探测此势能的单体的指标 n; 于是, 微扰用 N 个函数 $W_1(\boldsymbol{r}')\cdots W_n(\boldsymbol{r}')\cdots W_N(\boldsymbol{r}')$ 来表征. 我们要问, 微扰 $W_m(\boldsymbol{r}')$ 诱致的在另一点 $\boldsymbol{r}$ 的平均变化 $\delta\Phi_n$ 是多少? 对于小 W_s, 此响应必为 W_m 的线性函数. 最一般的形式是

[260]

$$\delta\Phi_n(\boldsymbol{r}) = -\frac{1}{T}\sum_{\boldsymbol{r}'}\sum_{m} S_{nm}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')W_m(\boldsymbol{r}') \tag{9.52}$$

我们将 $S_{nm}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ 称为**响应函数**. 式 (9.52) 选用负号是自然的, 正的 (排斥) 势能趋于耗散浓度. 因子 $1/T$ 使得 S 成为无量纲的.

在具有平移不变性的本体体系中, 函数 $S_{nm}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ 仅依赖于相对距离 $\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'$. 于是, 对感兴趣的所有的量引入傅里叶变换极为方便:

$$\begin{aligned} W_n(\boldsymbol{q}) &= \sum_{\boldsymbol{r}'} W_n(\boldsymbol{r}')\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}') \\ &= \frac{1}{a^3}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}' W(\boldsymbol{r}')\exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}') \\ S_{nm}(\boldsymbol{q}) &= \sum_{\boldsymbol{r}'} S_{nm}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{q})\cdot(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}) \quad \text{等等} \end{aligned} \tag{9.53}$$

傅里叶变换的合成定理给出式 (9.52) 的一个简单形式

$$\delta\Phi_n(\boldsymbol{q}) = -\frac{1}{T}\sum_{m_l} S_{nm}(\boldsymbol{q})W_m(\boldsymbol{q}) \tag{9.54}$$

定义响应函数之后, 现在讨论它们与关联函数之间的联系. 这包含在 Yvon 的经典定理中[12]. 用我们的符号, 写作

$$\langle\delta\Phi_n(\boldsymbol{r})\delta\Phi_m(\boldsymbol{r}')\rangle = S_{nm}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') \tag{9.55}$$

式中左端是平衡态的关联函数, 平衡态的定义是没有任何微扰势能. 式 (9.52) 中蕴涵的唯一假定是量子效应可被忽略. 这对我们所研究的体系完全正确. (这里提到的量子效应溯源至不确定性原理; 不可能准确地使一个原子或单体准确定域. 在我们的例子中, 产生的 "零点运动" 比热运动小得多, 从而可被忽略).

9.3.2 无相互作用链的响应函数

我们首先定义链无相互作用体系的响应函数 (点格可以随机填充, 因此每格座允许装填一个以上单体). 稍后我们再引入相互作用. 考虑一条理想链,

求关联

$$\langle \delta\Phi_n(0)\delta\Phi_m(\boldsymbol{r})\rangle_{\text{ideal}} = S^0_{nm}(\boldsymbol{r}) \tag{9.56}$$ [261]

其傅里叶变换可表示成

$$S^0_{nm}(q) = \langle \exp[\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r}_n - \boldsymbol{r}_m)]\rangle_{\text{ideal}}$$

式中平均是对理想链的全部构象求取的. 我们知道, (对于大 $n-m$) 间隔 $\boldsymbol{r}_n-\boldsymbol{r}_m$ 具有高斯分布. 对任意高斯变量 x, 我们可以利用定理

$$\langle \exp(\mathrm{i}qx)\rangle = \exp\left(-\frac{1}{2}q^2\langle x^2\rangle\right) \tag{9.57}$$

在我们的例子中, 矢量 $\boldsymbol{r}_n - \boldsymbol{r}_m$ 的一个分量的方均值是

$$\langle (x_n - x_m)^2\rangle = \frac{1}{3}|n-m|a^2 \tag{9.58}$$

从而无相互作用响应函数 (对于 $qa<1$) 是

$$S^0_{nm}(q) = \exp[-|n-m|q^2a^2/6] \tag{9.59}$$

在此, 我们可以注意与第 1 章引入的 Debey 散射函数 $g_{\mathrm{D}}(q)$ 的联系. 当我们假定所有的单体具有相等的散射幅值时, 则出现此函数. 按照第 1 章的归一化, 这个函数是

$$g_{\mathrm{D}}(q) = N^{-1}\sum_{nm} S^0_{nm}(q) \tag{9.60}$$

$$= \frac{2}{u}\left[1 - \frac{1}{u}(1-\exp(-u))\right] \tag{9.61}$$

式中 $u = Nq^2a^2/6$. 容易检验, 式 (9.60) 给出的函数 $g_{\mathrm{D}}(q)$ 具有第 1 章描述的极限行为.

我们同样还发现, 考虑响应 S_{nm} 对一个指标求和是很有用的, 定义

$$S^0_n(q) = \sum_m S^0_{nm}(q) = \frac{6}{q^2a^2}\left\{2 - \exp\left[-n\frac{q^2a^2}{6}\right] - \exp\left[-(N-n)\frac{q^2a^2}{6}\right]\right\} \tag{9.62}$$

物理上 S^0_n 描述第 n 个单体对微扰的反应, 此微扰等同地作用于理想链所有的单体上. [262]

现在我们已经列出了全部工具. 下一个问题是从理想链进入强相互作用链.

9.3.3 响应的自洽计算

现在我们回到浓密链体系的问题, 其中弱微扰 $W_m(\boldsymbol{r}')$ 施于全部格座. 我们假设可写出 $\delta\Phi_n(\boldsymbol{r})$ 作为理想链的响应, 这些链不仅经受外场 W 作用, 而且经受自洽场 U 的作用 ($\delta\Phi$ 的线性函数).

对于亚浓溶液我们可写出

$$U(\boldsymbol{r}') = Tv\delta c(\boldsymbol{r}') = Tva^{-3}\sum_n \delta\Phi_n(\boldsymbol{r}') \tag{9.63}$$

然而, RPA 应用的主要领域并不是亚浓区域 (在此区域每一链滴内不能接受理想链图景), 而是熔体区域, 其中总浓度是固定的

$$\sum_n \delta\Phi_n(\boldsymbol{r}') \equiv 0 \tag{9.64}$$

将确定 U 来保持式 (9.64) 同一性.

让我们首先详细陈述我们的假设, 把 $\delta\Phi_n$ 写作 W_m 的函数

$$\delta\Phi_n(\boldsymbol{r}) = -\frac{1}{T}\sum_m\sum_{\boldsymbol{r}'} S^0_{nm}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')[W_m(\boldsymbol{r}') + U(\boldsymbol{r}')] \tag{9.65}$$

或利用傅里叶变换

$$\delta\Phi_n(\boldsymbol{q}) = -\frac{1}{T}\sum_m S^0(\boldsymbol{q})[W_m(\boldsymbol{q}) + U(\boldsymbol{q})] \tag{9.66}$$

注意自洽势能 U **对于所有的** n **是相同的** [正如亚浓溶液的式 (9.63) 一样], 这一点至关重要. 这表示所有单体的化学同一性, 大大地简化了我们的自洽问题. 仅有一个未知函数 U, 我们可以从恒定总浓度条件式 (9.64) 明确地求出它. 将式 (9.64) 代入式 (9.66), 我们得到:

[263]

$$U(\boldsymbol{q})\sum_{nm} S^0_{nm}(\boldsymbol{q}) = -\sum_{nm} S^0_{nm}(\boldsymbol{q})W_m(\boldsymbol{q}) \tag{9.67}$$

或利用前面引入的符号:

$$U(\boldsymbol{q}) = -\frac{1}{Ng_{\mathrm{D}}(\boldsymbol{q})}\sum_m S^0_m(\boldsymbol{q})W_m(\boldsymbol{q}) \tag{9.68}$$

最后, 假若利用式 (9.66) 中的自洽势能, 我们得到响应函数的显式

$$\begin{aligned}\delta\Phi_n(\boldsymbol{q}) &= -\frac{1}{T}\sum_m S_{nm}(\boldsymbol{q})W_m(\boldsymbol{q})\\ S_{nm}(\boldsymbol{q}) &= S^0_{nm}(\boldsymbol{q}) - \frac{S^0_n(\boldsymbol{q})S^0_m(\boldsymbol{q})}{Ng_{\mathrm{D}}(\boldsymbol{q})}\end{aligned} \tag{9.69}$$

式 (9.69) 是对于浓密链体系 RPA 的主要结果[13]. 它允许对部分标记链散射作详细计算. 假若第 n 个单体的散射振幅为 α_n , 波矢 $\boldsymbol{q}$ 的散射强度有如下形式

$$I(\boldsymbol{q}) = \text{const} \sum_{nm} \alpha_n \alpha_m S_{nm}(\boldsymbol{q}) \tag{9.70}$$

我们在第 2 章讨论过 $I(\boldsymbol{q})$. 这里, 我们只要简单地注意, 对于 $q \to 0$, $I(q)$ 总是为零: 对于 $q = 0$, 有 $S_{nm} = 1$, 并且有 $S_n = S_m = g_{\mathrm{D}} = N$. 物理上这表明在大尺度上浓度 Φ_n 不能涨落, 因为这些浓度正比于总浓度

$$\Phi_n \to \frac{\Phi}{N} = \frac{1}{N} = \text{const} \quad (q \to 0)$$

然而, 对于较大的 q 我们确实获得某些散射, 因为虽然总浓度 Φ 是常数, 我们可能还有局部涨落, 特定指标 n 的单体在一个小区域中变得较多.

对部分标记聚苯乙烯 (相对分子质量 $\sim 10^5$) 的定量实验由 Cotton 及其同事实现[14]. 他们证明, 式 (9.69) 和式 (9.70) 与数据相当精确地吻合, 没有使用可调参量 (见图 9.4).

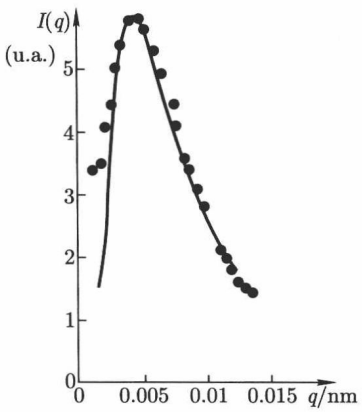


图 9.4 聚苯乙烯 H—聚苯乙烯 D—聚苯乙烯 H 三嵌段共聚物熔体的小角中子散射 (这里 D 表示氘). 每一嵌段的相对分子质量为 13 000. 散射矢量是 $q = 4\pi/\lambda \sin\theta/2$. 图中点为任意单位给出的散射强度 $I(q)$. 连续曲线是 Cotton 等通过式 (9.69) 和 (9.70) 对此计算给出的预示. 唯一的可调参量是链的无扰尺寸 R_0 , 或等价地, 是其回转半径 R_{g} : 曲线对应于 $R_{\mathrm{g}} = 5.6$ nm. 对于含有少量标记链的 PS 熔体, 另外所作中子研究得到 R 的期望值是 6 nm. 参见 F. Boue *et al.*, *Neutron Inelastic Scattering* 1977, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1978

参考文献

[264]

[1] S. F. Edwards, *Proc. Phys. Soc.* (*London*) **85**, 613 (1965).

[2] P. G. de Gennes, *Rep. Prog. Phys.* **32**, 187 (1969).

[3] F. Wiegel, *Phys. Rep.* **16**, 59 (1975). K. Freed, *J. Chem. Phys.* **55**, 3910 (1971). H. Gilys, K.Freed, *J. Phys.* (*Paris*) *Lett.* **A7L**, 116 (1974).

[4] D. Pines, *Elementary Excitations in Solids,* W. A. Benjamin, New York, 1963.

[5] R. P. Feynman, R. Leighton, M. Sands, *Feynman Lectures on Physics*, Vol.III, Addison-Wesley, New York, 1963.

[6] P. Morse, H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics,* McGraw-Hill, 1953.

[7] 参见第 1 章参考文献 [4, 5].

[8] M. Moore, *J. Phys.* (*Paris*) **A10**, 305 (1977).

[9] I. S. Jones, P. Richmond, *J. C. S., Faraday Trans. II* **73**, 1062 (1977).

[10] R. Robinson, R. Stokes, *Electrolyte Solutions*, 2nd ed., Butterworths, London, 1959.

[11] S. F. Edwards, *Proc. Phys. Soc.* (*London*) **88**, 265 (1966).

[12] J. Yvon, *Les Corrélations et l'Entropie en Mécanique Statistique Classique,* Dunod, Paris, 1965.

[13] P. G. de Gennes, *J. Phys.* (*Paris*) **31**, 235 (1970).

[14] F. Boue *et al.*, *Neutron Inelastic Scattering 1977*, Vol. I, p. 563, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1978.

第 10 章

高分子统计学与临界现象之间的关系 [265]

10.1 临界点的基本特征

10.1.1 大关联区域

线形柔性高分子的统计学与临界现象的各种特性之间有很强的类比性. 为清楚起见, 首先讲述铁磁相变点的某些基本问题——铁磁体是达到我们目的的最好范例. 更详尽的介绍见 H. E. Stanley 的经典参考书[1].

从宏观的观点来看, 铁磁体用**磁化强度** $\boldsymbol{M}$ (magnetization) 来表征. 这是一个具有 n 个独立分量的矢量. 常见的情况是 $n=3$, 但其他 n 值也很重要. 例如, 假若磁矩必须平行于一条轴 (单轴铁磁体), 则有 $n=1$. 假若磁矩受限于 "易磁化面", 则必须置 $n=2$. 平均磁化强度 $\boldsymbol{M}$ 是温度 τ 和磁场强度 $\boldsymbol{H}$ 的函数 (我们用 τ 表示磁性体系的温度. 当我们将此与高分子问题联系时, 高分子体系的温度 T 并**不**等于 τ.) 在零场情况下, 我们可以猜测, 磁矩 "向上" 和 "向下" 的机会是相等的, 由于有这种对称性, 磁化强度必为零. 在高温下这是正确的, 但低温下情况不同. 自由能 F 作为 M 的函数而作图有两个等价的极小值 (图 10.1), 体系将达到二者之一. 于是, 我们测量到有限平均磁场强度 [266] $M_0(\tau)$, M_0 对 (τ_c) 的曲线如图 10.2 所示.

临界温度 τ_c (首先由 P. Curie 研究) 划分为两个区域. 下述讨论只考虑 τ_c 的近邻, 其理由如下. 考虑温度 $\tau=\tau_c(1+\varepsilon), \varepsilon$ 为一个小正数. 既然在 τ_c 之上, 则平均 M 为零. 但是, 我们来看 $M(\boldsymbol{r})$ 的局域分布 (以中子散射技术是可行的[2]), 我们发现对于小的 ε 存在一些区域, 其中 M 并不平均为零. 这些区域的特征尺寸称为关联长度 ξ, 它服从如下形式的标度律

$$\xi \cong a|\varepsilon|^{-\nu} \quad (\varepsilon \to 0) \tag{10.1}$$

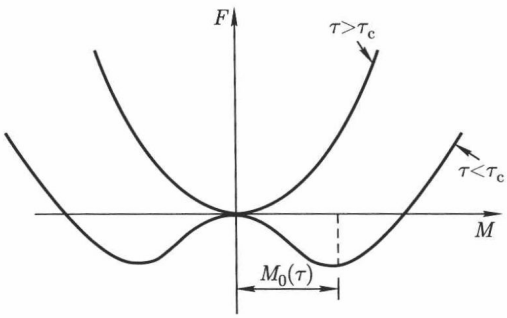


图 10.1 铁磁体自由能 F 与磁场强度 M 的关系 (注意低于临界温度 τ_c 时, F 有两个极小值)

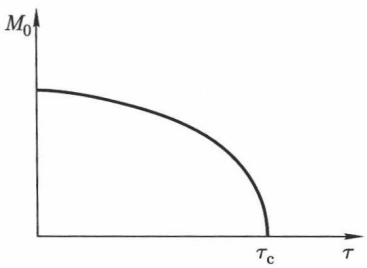


图 10.2 零场磁化强度 M_0 对温度 τ 的依赖性

式中 a 是相邻原子之间的距离, ν 是一定的 "临界指数". 基本特性是当 ε 很小时, 则 ξ 远大于 a. 在固体中 ξ 可达的典型值为几十 nm. 关联区域远大于晶格单元, 晶格结构的全部细节, 例如耦合等等, 变为无关紧要. 我们达到很**普适的**一个区域, 这里只留下两个基本参量; 一个是维度 (d); 另一个是等价分量数 (n). 结果表明全部临界指数如 ν 一样仅依赖于 d 和 n.

[267] 这种对普适性的趋向与我们在第 1 章发现的大 N 高分子链的趋向相同, 那里一些定律变为普适的, 与单体结构的细节无关. 事实上, 假若我们考虑良溶剂中的单链问题, 这种类比性就很强. 前面我们得到 Flory 半径 R_F, 其值的范围同样也是几十 nm, 标度形式为

$$R_F \cong aN^{\nu} \quad (N \to \infty) \tag{10.2}$$

与式 (10.1) 比较, 我们注意 N^{-1} 与 ε 之间的对应关系. 为达到高度的普适性, 我们要求 $\varepsilon \to 0$ 或 $N \to \infty$. 这个对应关系可以用一个准确的定理来印证 (后面讨论).

10.1.2 铁磁体的临界指数

首先让我们考虑相变的高温一侧, 确定出象征初现铁磁序的主要效应. 第一种方法是对体系施加一小磁场 H, 并测量 H 诱致的平均磁化强度 M. 对于小 H 必有 $M = \chi_M H$, 式中 χ_M 称为磁化率 (不要与 Flory 相互作用参数混淆). χ_M 依赖于温度, 并且当 $\varepsilon = (\tau - \tau_c)/\tau$ 很小时发散:

$$\chi_M = \chi_0 |\varepsilon|^{-\gamma} \tag{10.3}$$

第二种方法, 前面已经提及中子散射, 它是一种更为局域的探测方法, 它对用指数 ν [式 (10.1)] 表示的关联区域的尺寸 ξ 很敏感.

第三种方法基于比热容 C. 在某些铁磁体中发现 C (零场比热容) 的奇异性, 可以表示为

$$C = C_0 |\varepsilon|^{-\alpha} \quad (\varepsilon \to 0) \tag{10.4}$$

式中 α 是 (小) 指数.

现在讨论低温一侧 ($\varepsilon < 0$). 对于关联长度、比热容等, 我们再次发现奇异性和具有**同样**值的指数 α、ν 等. [虽然如同式 (10.4) 中那样的前因子 C_0 在低于 τ_c 并不相同.] 另一有趣的指数是从零场磁化定律 (图 10.2) 得到的. 对于小 ε, 有

$$M_0(\tau) = M_1 |\varepsilon|^{\beta} \tag{10.5}$$ [268]

10.1.3 指数之间的关系

前面似乎罗列出了为数甚多的神奇指数. 然而, 它们之间存在有关系, 仅有两个指数是独立的. 这些关系是

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad \text{(Widom)} \tag{10.6}$$

$$\alpha = 2 - \nu d \quad \text{(Kadanoff)} \tag{10.7}$$

Widom 关系可将自由能 $F(M, \tau, H)$ (每个原子) 联系于一种简单标度结构

$$\begin{aligned} F(M, \tau, H) &= F_0 + \Gamma(M) - MH \\ \Gamma(M) &= \varepsilon^{2-\alpha} f_F \left(\frac{M}{|\varepsilon|^{\beta}} \right) \end{aligned} \tag{10.8}$$

式 (10.8) 中第一项 F_0 在 $\tau = \tau_c$ 是常规的, 对我们的目的不重要. 第二项 $\Gamma(M)$ 如图 10.1 所示. 当温度低于 τ_c 时, 它在 $M = M_0 \sim \varepsilon^{\beta}$ 处给出一个极小值. 这迫使函数 f_F 仅仅依赖于 M/M_0. 对高于 τ_c 时给出比热容的正确奇点, f_F 前面的因子 $\varepsilon^{2-\alpha}$ 是必要的. 这里 $M = 0$, f_F 则是常数. 假若我们将 F 对

温度微分两次, 我们首先得到熵, 然后得到比热容; 比热容的行为必然如同式 (10.4). 式 (10.8) 的第三项就是磁矩与磁场的耦合.

假若再次选择 $\varepsilon > 0$ 并且 H 很小, 可望平衡态的 M 很小, 于是我们可以将 $f_{\mathrm{F}}(x)$ 展开为 $x = M/M_0$ 的幂. 图 10.1 中很清楚, $f_{\mathrm{F}}(x)$ 是 x 的偶函数, 展开式以 x^2 项开始

$$F = F(x=0) + (\text{const})\varepsilon^{2-\alpha}\left(\frac{M^2}{\varepsilon^{2\beta}}\right) - MH$$

对 M 变分求极小得磁化率

$$\frac{M}{H} = \text{const} \cdot \varepsilon^{2\beta+\alpha-2}$$

与指数 γ [式 (10.3)] 的定义比较, 就导出了 Widom 关系 [式 (10.6)].

[269] Kadanoff 关系 [式 (10.7)] 较为复杂 (在 $d = 3$ 情况下甚至需要某种小修正). 但按下述程序我们可以看出点眉目. 在 τ_{c} 附近, 代替考虑单独的原子磁矩, 选择尺寸为 ξ 的连续区域作为基本单元更为实际. 在那样一种区域中关联很强, 唯一的独立变量是区域的总磁矩. 假若计算这些区域的配分函数和自由能 ΔF, 我们可望 ΔF 是广延的, 即正比于每单位体积的区域数目, (在 d 维情况下) 此数目为

$$\frac{1}{\xi^d} = \varepsilon^{\nu d}$$

于是, 我们导出 $\Delta F(M=0)$ 正比于 $\varepsilon^{\nu d}$. 与式 (10.8) 比较, 我们得到 Kadanoff 关系 [式 (10.7)].

我们的标度关系表述严格说是唯象的. 各种高等教材中可以找到一个基于重正化群思想的更根本的方法[3].

10.1.4 关联函数

前面我们已经引入了居里点附近关联区域的概念, 现在作更精确的讨论. 我们选择温度 τ 略高于 τ_{c}, 不存在任何外场. 采用涉及相距为 r 的两点上局域测定的磁化强度 M 的下列热平均, 可以给出关联性质的良好度量:

$$\langle \boldsymbol{M}(0) \cdot \boldsymbol{M}(\boldsymbol{r}) \rangle = \text{关联函数}$$

对这些关联已经积累了大量信息理论和实验的资料, 下面将加以总结.

空间标度

温度接近居里点的关联可写作

$$\langle \boldsymbol{M}(0) \cdot \boldsymbol{M}(\boldsymbol{r}) \rangle = \frac{1}{r^{d-2+\eta}} f_M\left(\frac{r}{\xi}\right) \tag{10.9}$$

式中 η 是另一个临界指数, 首先由 Fisher 引入 [4], ξ 是关联长度, f_M 是无量纲的函数, 它满足:

$$f(0)=1$$
$$f(x)\cong x^{\eta}\exp(-x)\quad (x\gg 1) \tag{270}$$

$x\gg 1$ 的极限对应于小关联区域 (小 ξ); 在此区域中, 简单的 Ornstein-Zernike 图景变得正确,[1] 关联的空间衰减 (对于 $d=3$) 的形式为 $1/r\exp(-r/\xi)$. $x=0$ 的极限对应于 $\tau=\tau_{\mathrm{c}}(\xi$ 无限大); 在 $\tau=\tau_{\mathrm{c}}$, 关联缓慢衰减如同幂律 $r^{(-d-2+\eta)}$. 这就回到了 "与比热容的联系" 那一节中的小 x 区域.

与磁化率的联系

利用联系关联函数空间积分与磁化率的普遍热力学定律, 指数 η 可以同其他指数联系起来 [1]

$$\tau\chi_M=n^{-1}\int\langle \boldsymbol{M}(0)\cdot\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r})\rangle \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{10.10}$$

利用式 (10.9) 并换用无量纲变量 r/ξ, 给出

$$\chi_M\sim\xi^{2-\eta}$$
$$\varepsilon^{-\gamma}\sim\varepsilon^{-\nu(2-\eta)}$$

所以有

$$\gamma=\nu(2-\eta) \tag{10.11}$$

对所有的三维体系而言, 实际上 γ 仅稍大于 2ν, 而 η 很小.

与比热容的联系[5]

假若我们选择相距 $r=a$ 的两个邻近点, 可望关联 $\langle M(0)M(a)\rangle$ 是决定磁序耦合能的量度. 此能量必含数量级为 $\varepsilon^{1-\alpha}$ 的项, 因为它的微分给出比热容 ($\sim\varepsilon^{-\alpha}$). 所以必有

$$\langle M(0)M(a)\rangle=\langle M(0)M(a)\rangle_{\tau=\tau_{\mathrm{c}}}-\mathrm{const}\cdot\varepsilon^{1-\alpha} \tag{10.12}$$

与式 (10.9) 比较可知, 函数 $f(x)$ 的小 x 的行为必按定律

$$1-f(x)\cong x^{(1-\alpha)/\nu} \tag{271}$$

当转用于高分子问题时, 这个性质是很有用的.

10.1.5 n 矢量模型

现在我们对一个特殊的模型, 即 n 矢量模型, 详细讲述原子磁矩或 "自旋" S_i 的体系. 假定磁性原子定位于周期性晶格上, 每一磁性原子 (i) 载有一个自旋 $\boldsymbol{S}_i$; 这是一个具有 n 个分量 $S_{i1}, S_{i2}, \cdots, S_{in}$ 的矢量. 在我们的考虑中, 忽略一切量子效应; 分量 $S_{i\alpha}$ 就是一个数. 有一个约束——即每一自旋的总长度 S 是固定不变的. 选择如下归一化条件

$$S^2 \equiv \sum_{\alpha=1}^{n} S_{i\alpha}^2 = n \tag{10.13}$$

相邻自旋是耦合的, 并且当它们平行时其能量为极小值. 耦合能或 "哈密顿量" $\mathfrak{H}$, 具有如下形式

$$\mathfrak{H} = -\sum_{i>j} K_{ij} \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j - \sum_i \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{S}_i \tag{10.14}$$

常数 K_{ij} 是正的, 对于最近邻配对 (ij), $K_{ij} = K$, 而 i 和 j 的其他一切选择 K_{ij} 均为零. 式 (10.14) 包含了描述外场 $\boldsymbol{H}$ 的项 $(-\boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{S}_i)$. 此自旋体系的配分函数是

$$Z = \prod_i \int \mathrm{d}\Omega_i \exp(-\mathfrak{H}/\tau) \tag{10.15}$$

式中 $\int \mathrm{d}\Omega_i$ 表示对自旋 $\boldsymbol{S}_i$ 一切允许的取向积分. (例如, 当 $n = 3, \delta\Omega_i = \sin\theta_i \mathrm{d}\theta_i \mathrm{d}\varphi_i$, 式中的 θ_i 和 φ_i 是自旋 $\boldsymbol{S}_i$ 的极角.)

传统的做法是将配分函数展开为每对偶合能 K_{ij} 的幂

$$\exp(-K_{ij}(\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j))/\tau = 1 - \frac{K_{ij}}{\tau}(\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j) + \frac{1}{2}\left(\frac{K_{ij}}{\tau}\right)^2 (\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j)^2 + \cdots \tag{10.16}$$

[272] 通常, 将这样的展开式代入式 (10.15) 去求 Z 时, 结果导致复杂的结构. 然而, 有一种情况——即我们取 $n = 0$ 的极限, 结构会变得简单. 因为我们对 n 的定义暗示它为正整数, 所以这是非常形式化的步骤. 然而, 这一步骤可以完成, 而且是有用的. 我们将会看到, 当 $n = 0$ 时, 展开式 [式 (10.16)] 导致 Flory-Huggins 点格上的自避链问题.

10.2 单链问题

10.2.1 $n = 0$ 的极限

我们从 n 维空间矢量取向的纯粹几何讨论开始, 并如此来陈述, 使 n 不是正整数时计算仍有意义. 我们的方法沿用 G. Sarma 文献 [6] 的附录.

取向平均

让我们首先定义每一自旋对所有取向 (等权重) 的平均. 这类比于对立体角求积分 (对于 $n=3$). 我们用记号 $\langle\ \ \rangle_0$ 表示这种平均.

脚标 (0) 强调了这类平均 (全部状态是等权重的) 与热平均 [玻尔兹曼指数 $\exp(-\mathfrak{H}/T)$ 权重] 的区别; 热平均写作 $\langle\ \ \rangle$ (无脚标). 对于自旋的任意函数 $G(\boldsymbol{S}_1\cdots\boldsymbol{S}_i\cdots)$, 两类平均的关系是

$$\langle G\rangle=\frac{\langle\exp(-\mathfrak{H}/\tau)G\rangle_0}{\langle\exp(-\mathfrak{H}/\tau)\rangle_0} \tag{10.17}$$

由式 (10.15), 配分函数为

$$Z=\Omega\langle\exp(-\mathfrak{H}/\tau)\rangle_0 \tag{10.18}$$

式中 $\Omega=\Pi_i\int \mathrm{d}\Omega_i$ 是自旋相空间总体积, 一个并不重要的因子.

矩定理

让我们现在将注意力集中于矢量 $\boldsymbol{S}_i$ 之一 (为了简化把它叫做 $\boldsymbol{S}$). 假若按式 (10.14) 把配分函数 Z 作展开, 并利用平均规则 [式 (10.18)], 我们就得考虑如下平均 [273]

$$\langle S_\alpha\rangle_0$$
$$\langle S_\alpha S_\beta\rangle_0$$
$$\langle S_\alpha S_\beta S_\gamma\rangle_0\quad \text{等等}$$

式中 α,β 等等是分量脚标. 我们现在证明当 $n=0$ 时, 仅有一类平均不为零——即二次项

$$\langle S_\alpha S_\beta\rangle_0=\delta_{\alpha\beta} \tag{10.19}$$

式 (10.19) 并不令人吃惊; 所有的对角项必定相等, 而且它们的和等于 n, 这一点可以从式 (10.13) 的归一化条件看出. 由于对称性, 非对角项为零.

真正令人惊讶的是我们查看高阶磁矩, 并发现它们全部为零, 即

$$\langle S_\alpha^4\rangle_0=0 \tag{10.20}$$

很清楚, 这将对所有热力学计算带来巨大的简化.

证明如下. 从 n 的 (正) 整数值以及与式 (10.13) 一致的自旋长度归一化开始. 我们引入变量 S_α 的 "特征函数" $f(\boldsymbol{k})$; 这是矢量 $\boldsymbol{k}$ 的函数, 也具有 n 个分量 $\boldsymbol{k}_\alpha$, 定义为

$$f(\boldsymbol{k})=\langle\exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{S})\rangle_0 \tag{10.21}$$

$\boldsymbol{S}$ 随机取向分布的全部磁矩都可从这个函数中求取出来. 例如, 二次矩是

$$\langle S_\alpha S_\beta\rangle_0 = \left(-\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial k_\alpha}\right)\left(-\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial k_\beta}\right) f(\boldsymbol{k})\big|_{k=0} \tag{10.22}$$

类似的公式对于所有的磁矩成立. 现在让我们建立 $f(\boldsymbol{k})$ 的显式. 很明显, f 只依赖于 $\boldsymbol{k}$ 的长度, 因为它表示对所有 (等权重) 取向的平均. 假若我们从式 (10.21) 的定义出发, 并在 $\boldsymbol{k}$ 空间微分两次, 得

[274]

$$\nabla^2 f = \sum_\alpha \frac{\partial^2 f}{\partial k_\alpha^2} = -\sum_\alpha \langle S_\alpha^2 \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{S})\rangle_0 \tag{10.23}$$

再联系归一化条件 [式 (10.13)], 给出

$$\nabla^2 f = -nf \tag{10.24}$$

因为 f 函数仅依赖于 k , 现在利用 $|\boldsymbol{k}| = k$ 作为变量很方便. 对那样一个函数 $k\mathrm{d}k = \sum_\alpha k_\alpha \mathrm{d}k_\alpha$, 可写出

$$\frac{\partial f}{\partial k_\alpha} = \frac{k_\alpha}{k}\frac{\partial f}{\partial k}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial k_\alpha^2} = \frac{1}{k}\frac{\partial f}{\partial k} + \frac{k_\alpha^2}{k}\frac{\partial}{\partial k}\left(\frac{1}{k}\frac{\partial f}{\partial k}\right)$$

$$\sum_\alpha \frac{\partial^2}{\partial k_\alpha^2} = \frac{n}{k}\frac{\partial f}{\partial k} + k\frac{\partial}{\partial k}\left(\frac{1}{k}\frac{\partial f}{\partial k}\right) = \left(\frac{n-1}{k}\right)\frac{\partial f}{\partial k} + \frac{\partial^2 f}{\partial k^2}$$

将此代入式 (10.22), 我们得到 $f(k)$ 的最终公式

$$\frac{\partial^2 f}{\partial k^2} + \left(\frac{n-1}{k}\right)\frac{\partial f}{\partial k} + nf = 0 \tag{10.25}$$

补充 k=0 的边界条件

$$f(k=0) = 1$$

$$\frac{\partial f}{\partial k}(k=0) = 0 \tag{10.26}$$

第二个条件表示 $f(k)$ 是偶函数, 并且小 k 时是正则的.

式 (10.25) 和 (10.26) 中重要的是, 它们对 n 的一切值 (不必为正整数) 仍然成立. 从此出发我们可以建立适于任意 n 的一个函数 $f(k)$. 这个函数体现出以 n=1,2 等而闻名的标准形式至更一般的 n 值的解析连续性.

下面我们特别注意 $n = 0$ 的特例, 这对于达到我们的目的是有意义的选择. 式 (10.25) 变为

$$\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}k^2} - \frac{1}{k}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}k} = 0$$

并且其解 [满足式 (10.26) 的边界条件] 是抛物型的 [275]

$$f(k) = 1 - \frac{1}{2}k^2 \tag{10.27}$$

不存在高于 k^2 的幂. 假若我们回到磁矩方程 [例如式 (10.22)], 这就暗示, 包括 S 的 3、4 等个分量所有的矩必为零. 这就是我们证明如式 (10.20) 那样一些公式的思路.

10.2.2 在自避环上展开的磁配分函数

现在我们回到配分函数 Z, 更准确地说, 回到零外场的情形. 我们可以重写式 (10.13) 和 (10.16) 为下列形式

$$\frac{Z}{\Omega} = \left\langle \prod_{i>j} \exp\left(\frac{K_{ij}}{\tau} \sum_{\alpha} S_{i\alpha} S_{j\alpha} \right) \right\rangle_0 \tag{10.28}$$

$$= \left\langle \prod_{i>j} \left[1 + \frac{K_{ij}}{\tau} \sum_{\alpha} S_{i\alpha} S_{j\alpha} + \frac{1}{2} \left(\frac{K_{ij}}{\tau} \right)^2 \sum_{\beta} S_{\beta i} S_{\beta j} \right] \right\rangle_0 \tag{10.29}$$

由于矩定理, 指数展开式中的全部高次项变为零, 这是基本特点. Z/Ω 的展开项可用点格上的图来表示. 每一最近邻的环节 K_{ij} 与一条连续的线相联系. 每一格座 i 必与两自旋分量 $S_{i\alpha}S_{i\alpha}$ 联系 (以获得非零平均). 这些规则意味着唯一允许的图是**闭合环**, 如图 10.3 所示. 这种环绝不能相交. 假若在格座 i 相交了的话, 这就暗示按矩定理平均值 $\langle S_i^4 \rangle_0$ 为零. 至此, 我们开始看到磁性与自避链的联系. [276]

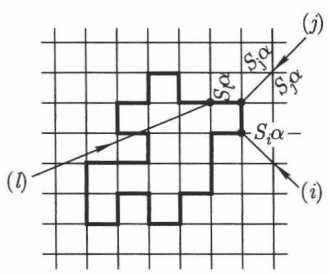
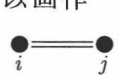


图 10.3 磁配分函数的自避环

首先让我们解决涉及配分函数的某些技术要点. 展开式中的二次项 $(K_{ij}/\tau)^2$ 简单地对应于最小环, 可以画作



注意每个环在其全部格座上出现的分量指标 α 有单一的值. 这来自式 (10.19), 意思是在一个格点上的两个因子 S_i 涉及同样的分量.

当我们对一个环的分量指标 α 求和时, 得

$$(K/\tau)^N n$$

式中 N 是环中的键数目, n 是分量指标. 因为在我们讨论的情况下 $n=0$, 全部环的贡献最终为零, 我们可写出

$$\frac{Z}{\Omega} \equiv 1 \quad (n=0) \tag{10.30}$$

于是, 作过这些努力之后, 我们得到配分函数的一个平凡结果. 然而, 我们已经有了进展, 现在可以进入更有意义的主题, 譬如关联函数.

10.2.3 自旋关联和单链问题

考虑零场自旋–自旋关联函数:

$$\langle S_{il} S_{jl} \rangle$$

[这里我们选择了一个分量 (l)]. 除归一化条件之外, 这与式 (10.9) 引入的磁化关联函数 $\langle \boldsymbol{M}(0) \cdot \boldsymbol{M}(\boldsymbol{r}) \rangle$ 相同; 两点 (i) 和 (j) 间距离是 $\boldsymbol{r}_{ij} = \boldsymbol{r}$. 应用平均规则 [式 (10.17)], 我们得到

$$\langle S_{il} S_{jl} \rangle = \frac{\langle \exp(-\mathfrak{H}/\tau) S_{il} S_{jl} \rangle_0}{\langle \exp(-\mathfrak{H}/\tau) \rangle_0} \tag{10.31}$$

[277] 注意式 (10.31) 的分母等于 1 [见式 (10.30)]. 接着展开分子的指数式. 对于 $n=0$, 作出贡献唯一的图又是自避路径, 但这里因为式 (10.31) 含两个额外的自旋因子 $S_i S_j$, 它们不是闭合环. 事实上, 我们得到的就是一个连接格座 i 与 j 的所有自避行走之和 (图 10.4). 假若行走包括 N 步, 对式 (10.31) 的最终贡献就是

$$(K/\tau)^N$$

沿行走的所有分量指标 α 一定等于选择值 $(\alpha = 1)$. 不存在对 α 的求和.

最后, 我们得到基本定理

$$\langle S_{il} S_{jl} \rangle \big|_{n=0} = \sum_N \mathfrak{R}_N(ij) \left(\frac{K}{\tau} \right)^N \tag{10.32}$$

式中 $\mathfrak{R}_N(ij)$ 是点格上连接点 (i) 与 (j) 的 N 步自避行走的数目 (第 1 章讨论过). 式 (10.32) 是联系链和磁体之间的基本公式. 下面介绍一些应用.

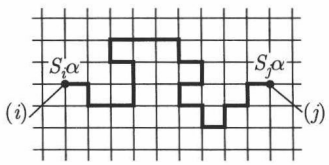


图 10.4 连接格座 i 和 j 的自避行走

10.2.4 自避行走 (SAW) 的性质

行走总数

从点 (i) 出发的 N 步 SAW 的总数是

$$\mathfrak{R}_{N(\text{total})} = \sum_j \mathfrak{R}_N(ij) \tag{10.33}$$

$\mathfrak{R}_N$ 的渐进形式由式 (1.21) 给出: $\mathfrak{R}_N \cong \overline{z}^N N^{\gamma-1}$. 我们现在验证这与磁化率指数 χ 的定义 [式 (10.3)] 相符. 磁化率 χ_M 用式 (10.10) 可表述为磁关联, 或用自旋 $(\boldsymbol{S}_i)$ 的一个分量 (S_{i1}) 的关联表述为 [278]

$$\begin{aligned}\chi_M &= \frac{1}{\tau}\sum_j \langle S_{il}S_{jl}\rangle \qquad (10.34)\\ &= \frac{1}{\tau}\sum_N \mathfrak{R}_{N(\text{total})}\left(\frac{K}{\tau}\right)^N\\ &\cong \frac{1}{\tau}\sum_N \left(\frac{K\overline{z}}{\tau}\right)^N N^{\gamma-1} \qquad (10.35)\end{aligned}$$

这个级数收敛于大 τ, 当 τ 达到临界值 τ_c 时则发散

$$\tau_c = K\overline{z} \tag{10.36}$$

假若我们考虑温度 τ 稍微高于 τ_c, 可写出

$$\begin{aligned}\tau &= \tau_c(1+\varepsilon) \cong \tau_c \exp(\varepsilon)\\ \chi_M &\cong \frac{1}{\tau_c}\sum_N \exp(-N\varepsilon)N^{\gamma-1}\end{aligned} \tag{10.37}$$

用积分 $\int_0^\infty \mathrm{d}N$ 代替求和, 我们得到

$$\chi_M \cong \frac{1}{\tau_c}\varepsilon^{-\gamma} \tag{10.38}$$

与磁化率奇异性的定义 [式 (10.3)] 吻合.

N 和 ε 是共轭变量

讨论过相变点, 我们回到一般的关联 $\langle S_{il}S_{jl}\rangle$, 并将它 (对小 ε) 重写为如下形式

[279]

$$\langle S_{il}S_{jl}\rangle = \sum_N \exp(-N\varepsilon)\mathfrak{R}_N(ij) \tag{10.39}$$

于是, 路径数 $\mathfrak{R}_N(ij)$ 与磁关联的关系是拉普拉斯变换型的. 我们可以说 N 和 ε 是共轭变量. 这是我们在 10.1.1 节讲述的精确形式, 那里小 ε 对应于大 N.

自避行走的标度律

现在, 10.1.4 节讨论过的磁关联的一切性质在自避行走中都有了对应. 第一个也是最重要的是, 式 (10.9) 中有一个关联长度 $\xi \sim \varepsilon^{-\gamma}$ 存在. 与 ξ 相应的是自避行走的范围 $R_{\mathrm{F}}(N) \sim N^{\nu}$. 对应于存在一个单特征长度的空间标度律是式 (1.24)

$$\frac{\mathfrak{R}_N(ij)}{\mathfrak{R}_N(tot)} = p(r) = \frac{1}{R_{\mathrm{F}}^d}\varphi_p\left(\frac{r}{R_{\mathrm{F}}}\right) \quad (r_{ij}\equiv r) \tag{10.40}$$

大 r 的渐进形式

关联在远距离下的极限行为是 Ornstein-Zernike 形式 (10.1.4 节引入). 作拉普拉斯变换 [式 (10.39)] 的逆, 则可能求出式 (10.40) 中 $\mathfrak{R}_N$ 或 φ_p 的大 r 渐进式. 结果是[7]:

$$\varphi_p \sim \exp -\left(\frac{r}{R_p}\right)^{1/(1-\nu)} \tag{10.41}$$

(式中略去了指数前的一切幂律). 式 (10.41) 已在第 1 章证明过, 当时用的是较简单的 Pincus 推理. 因此, 这里我们不给出完全的拉普拉斯变换计算.

返回原点的自避行走

第 1 章我们引入了 $(N+1)$ 步闭合多边形的数目并指出它等于 z (一个格座的近邻数) 乘以 $\mathfrak{R}_N(a)$. 我们已在式 (1.28) 中告知

$$\mathfrak{R}_N(a) \cong N^{-\nu d} = N^{-2+\alpha} \tag{10.42}$$

[280] $\mathfrak{R}_N(a)$ 的磁性类比是最近邻自旋间的关联函数, 与每格座的平均能量 E 直接联系. 从耦合的定义 [式 (10.14)] 可写出

$$E = -\frac{1}{2}zK\langle \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_{jk}\rangle \tag{10.43}$$

i 和 j 是最近邻; 因子表示 $z/2$ 每一对仅计数一次.

现在让我们验证式 (10.42) 与能量 E 的标度性质一致. 从式 (10.32) 的基本定理有

$$\begin{aligned} E &= -\frac{1}{2}zK\sum_N \exp(-N\varepsilon)\mathfrak{R}_N a \\ &\cong -K\sum_N \exp(-N\varepsilon)N^{-2+\alpha} \end{aligned} \tag{10.44}$$

我们将式 (10.44) 分为两部分

$$E(\varepsilon) = E(0) + \sum_N [1-\exp(-\varepsilon N)]\, N^{-2+\alpha} \tag{10.45}$$

或用积分代替最后一项求和

$$E = E(0) + \int_0^\infty \mathrm{d}N[1-\exp(-\varepsilon N)]N^{-2+\alpha} \tag{10.46}$$

$E(0)$ 是一个有限数, 对于 $N\to\infty$ 或 $N\to 0$, 第二项积分都没有奇点. 于是, 我们可以令 $\varepsilon N = t$, 并写出

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty \mathrm{d}N N^{-2+\alpha}[1-\exp(-\varepsilon N)] \\ &= \varepsilon^{1-\alpha}\int_0^\infty \mathrm{d}t t^{-2+\alpha}[1-\exp(-t)] \cong \varepsilon^{1-\alpha} \end{aligned}$$

这样一来, 我们得到与式 (10.12) 等价的一个方程

$$E(\varepsilon) = E(0) - \mathrm{const}\cdot\varepsilon^{1-\alpha} \tag{10.47}$$

这就完成了证明; α 确为式 (10.4) 定义的比热容指数.

小结

当我们形式上令 $n=0$ 时, 点格上自避行走的一切性质都可以与具有 n 个分量的磁化强度的铁磁体的自旋关联联系起来. 这就建立起自避行走指数与临界指数之间的联系. [281]

$d=4$ 之上, 两组指数都变简单了. 于是我们有 $\nu = 1/2$ 和 $\gamma = 1$. 对于相变, 这称为平均场行为. 对于自避行走, 这对应于理想链行为.

高分子体系的温度 T 并不关联于磁体系的温度 τ, 但 $(\tau-\tau_\mathrm{c})/\tau_\mathrm{c} = \varepsilon$ 是聚合度 N 的共轭变量.

10.3 良溶剂中的多链

10.3.1 des Cloizeaux 技巧

Des Cloizeaux 第一个注意到, 涉及相互回避多链的某些问题也有其对应的磁体类比[8]. 所用技巧是, 沿一个方向 (如 $\alpha = 1$) 对自旋体系施加一个磁场 H, 将配分函数展开为 H 的幂. 零次项是平凡的, $Z(H = 0) = \Omega$ [式 (10.30)]. 展开全部玻尔兹曼指数式为 K/τ 和 H/τ 的幂, 可以产生高次项:

$$\frac{Z(H)}{Z(0)} = \left\langle \prod_i \left(1 + \frac{H}{\tau} S_{il} + \cdots\right) \prod_{i>j} \left(1 + \frac{K_{ij}}{\tau}\right) \sum_\alpha S_{i\alpha} S_{j\alpha} \right\rangle_0 \tag{10.48}$$

展开必须使每一格座 (i) 与二次矩 $S_{i\alpha}^2$ 相联系. 因此, H 的奇数次幂去掉了, 我们保留了正比于 $(H/\tau)^{2p} (p = 1, 2, \cdots)$ 的图. 在这样的图中, 我们有 p 条长度为 $N_1 \cdots N_p$ 的自避 (且互避) 链. 链节的总数为 $N_\mathrm{t} = N_1 + \cdots + N_p$. 图 10.5 所示为 $p = 4$ 的例子.

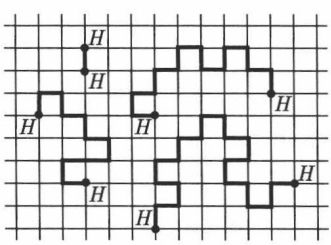


图 10.5 Flory-Huggins 格子上的 $p = 4$ 条高分子链

最后, 我们可以写出

$$\frac{Z(H)}{Z(0)} = 1 + \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{N_\mathrm{t}=0}^{\infty} \left(\frac{H}{\tau}\right)^{2p} \left(\frac{K}{\tau}\right)^{N_\mathrm{t}} \mathfrak{G}(p, N_\mathrm{t}) \tag{10.49}$$

[282] 式中 $\mathfrak{G}(p, N_\mathrm{t})$ 是把总长度为 N_t 的 p 条高分子链放在 Flory-Huggins 点格上的方式总数, 每一格座最多被占据一次. 因此, 我们可以认为 $\Xi = Z(H)/Z(0)$ 是互避链体系的巨配分函数. 对每一条链我们有因子 $(H/\tau)^2$, 对每一单体有因子 K/τ.

注意在这个体系中链是多分散的, 但它们的平均聚合度 $\overline{N}$ 将由适当选择 K 和 τ 来确定. 让我们引入 (每格座) 单体浓度 Φ 和高分子浓度 Φ_p (链数目

除以格座数). 利用浓度和逸度之间的标准关系, 我们有

$$2\Phi_{\mathrm{p}}+\Phi=\frac{1}{Q}\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln(1/\tau)} \tag{10.50}$$

$$2\Phi_{\mathrm{p}}=\frac{1}{Q}\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln(H^2)} \tag{10.51}$$

(式中 Q 是 Flory-Huggins 点格上的格座总数).

我们必须假定 $\overline{N}$ 的固定值:

$$\overline{N}=\frac{\Phi}{\Phi_{\mathrm{p}}} \tag{10.52}$$

[注意实际上 $\overline{N}$ 很大, 可以用式 (10.50) 中的 Φ 代替 $\Phi+2\Phi_{\mathrm{p}}$].

待从计算中推导的一个典型的热力学量是渗透压 Π (除以高分子的温度 T). 一个普遍的热力学定理把 Π 和巨配分函数联系起来

$$\frac{\Pi}{T}=\frac{1}{V}\ln \Xi \tag{10.53}$$

式中 $V=Qa^d$ 是总体积.

现在让我们回到问题的磁性方面. 如同式 (10.8) 中那样引入 (每格座) 自 [283]
由能

$$F(M)=F_0+\Gamma(M)-MH \quad (\text{按惯例有 } \Gamma(0)=0)$$

当把上式对 M 求极小, 我们得到平衡磁化强度的显式

$$\frac{\partial \Gamma(M)}{\partial M}=H \tag{10.54}$$

假若我们把 $M=M(H)$ 所得的值代入 $F(M)$, 将得到共轭势能 $G(H)=F[M(H)]$. 正是这一势能与配分函数 $Z(H)$ 相关

$$-\tau \ln\left(\frac{Z(H)}{Z(0)}\right)=Q[G(H)-G(0)] \tag{10.55}$$

最后, 我们可写出

$$\frac{1}{Q}\ln \Xi=-\frac{1}{\tau}\left[\Gamma-M\frac{\partial \Gamma}{\partial M}\right]_{M=M(H)} \tag{10.56}$$

至此, 我们已经用磁性参量 (H,τ) 表示出高分子的全部量 $(\Phi,\Phi_{\mathrm{p}},\Pi)$. 随后, 我们写出 $\tau=\tau_{\mathrm{c}}(1+\varepsilon)$, 并注意在 $\varepsilon=0$ 附近 $\partial\Gamma/\partial\varepsilon$ 比 Γ 奇异性更强; 这个结果使我们能够将式 (10.50) 和 (10.51) 约化为简单的形式. 我们首先写出

$$-2\Phi_{\mathrm{p}}=H\frac{\partial F}{\partial H}[M(H)]=H\left[\frac{\partial F}{\partial M}\frac{\partial M}{\partial H}+\frac{\partial F}{\partial H}\right]$$

然后, 我们注意在 $M = M_{\mathrm{eq}}(H)$ 处有 $\partial F/\partial M = 0$, 同样注意 $\partial F/\partial H$ 就是 $-M$. 于是得到

$$\Phi = \frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon} \tag{10.57}$$

$$\Phi_{\mathrm{p}} = \frac{1}{2} M \frac{\partial \Gamma}{\partial M} \tag{10.58}$$

下节我们把求 Γ 的 Widom 标度形式代入这些方程.

[284]

10.3.2 交叠浓度 Φ^* 和相关的标度律

我们利用 Widom 标度形式 [式 (10.6) 和 (10.8)] 以求高分子公式 [式 (10.57)、(10.58) 和 (10.52)] 中的 $\Gamma(M, \tau)$. 这给出

$$\Phi = \varepsilon^{\nu d - 1} f_{\Phi}(x) \tag{10.59}$$

$$\Phi_{\mathrm{p}} = \varepsilon^{\nu d} f_{\mathrm{p}}(x) \tag{10.60}$$

式中 $\nu d \equiv 2 - \alpha$, x 是无量纲参数, 正比于 $M/|\varepsilon|^{\beta}$. 当 ε 取负值时 ($\tau < \tau_{\mathrm{c}}$), x 的一个方便的定义是

$$x = \frac{M(\tau, H)}{M(\tau, 0)} \tag{10.61}$$

对于高分子问题, 我们可以通过式 (10.52) 把 x 与链长 $\overline{N}$ 联系起来; 这给出

$$\frac{f_{\Phi}(x)}{f_{\mathrm{p}}(x)} = \overline{N}\varepsilon \tag{10.62}$$

于是 x 仅仅是 $\overline{N}\varepsilon = y$ 的函数. 假若引入交叠浓度 Φ^* 我们就可以给出 y 的简单意义

$$\Phi^* = \frac{\overline{N} a^d}{R_{\mathrm{F}}^d} = \overline{N}^{1-\nu d} \tag{10.63}$$

那么

$$\frac{\Phi}{\Phi^*} = (\overline{N}\varepsilon)^{\nu d - 1} f_{\Phi}(x) = y^{\nu d - 1} f_{\Phi}(x) \tag{10.64}$$

仅为 y 的函数. 因此, x (或 y) 的任何函数都可以认为是 Φ/Φ^* 的函数. 让我们把这个结果用于渗透压 Π. 由式 (10.53) 和 (10.56) 给出 Π:

$$\frac{\Pi a^d}{T} = \varepsilon^{\nu d} f_{\pi}(x) \tag{10.65}$$

$$= \Phi_{\mathrm{p}} \frac{f_{\pi}(x)}{f_{\mathrm{p}}(x)}$$

[285]

$$= \Phi_{\mathrm{p}} f_{\mathrm{D}}\left(\frac{\Phi}{\Phi^*}\right) \tag{10.66}$$

式中 f_{D} 是另一个无量纲标度函数. 式 (10.66) 就是基本的 des Cloizeaux 结果, 它表明 Π 等于其理想气体的值 ($\Phi_{\mathrm{p}} T/a^d$) 乘上一个无量纲函数 Φ/Φ^*.

10.3.3 稀溶液和亚浓溶液的交叠

我们知道, $\Phi < \Phi^*$ 的溶液 (稀溶液) 与 $\Phi > \Phi^*$ 的溶液 (亚浓溶液) 很不相同. 这一点怎样表现在磁性类比中的呢?

考虑磁性问题的温度对磁化强度的相图 (τ, M), 如图 10.6 所示. 这个相图的可及区域受限于 "共存曲线" —— 即零场 $M(\tau, 0)$ 自发磁化曲线. 固定链长, 式 (10.52) 或 (10.63) 给出 M 与 τ 之间的一种关系; 对于某一给定的 $\overline{N}$, 允许的点都在一条确定的曲线上, 我们称之为**等容线** (图中的虚线).

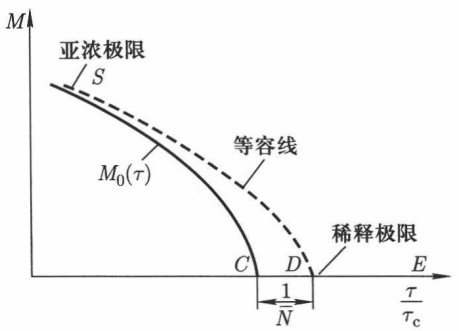


图 10.6 磁化强度对温度曲线

先考虑稀释极限. 很清楚, 从巨配分函数的结构 [式 (10.49)] 来看, 这对应于 $H \to 0$ 的情形, 因此二链、三链等的权重远小于单链的权重. 从我们对单链问题的讨论可见, 稀释极限也必然对应于 $\tau > \tau_c$. 条件 $\tau > \tau_c$ 和 $H = 0$ 对应 [286]
于图中的 CE 线. 等容线与 CE 相交于某一点 D. 从单链的结果来看, 我们预期距离 CD (正比于 ε) 应该正比于 $\overline{N}^{-1}$.

现在我们进入另一个极端 ($\Phi \gg \Phi^*$). 在此极限下, 全部热力学量都趋向变得不依赖于 $\overline{N}$. 因此, 计算中我们可令 $\overline{N} = \infty$ 或 $\Phi_p = 0$. 回头看式 (10.58), 那里 $\Phi_p = 1/2\ MH$, 我们看到这再次可取 $H \to 0$ 而得到. 因此等容线变得很接近共存线. 这个极限对应于图中标为 S 的区域.

这一亚浓极限下的代数中蕴涵着许多有意义的特性, 读者可通过链滴 (第 3 章) 直观理解此极限.

(i) 链滴的尺寸是 $\xi \cong \varepsilon^{-\nu} a$.

(ii) 每个链滴的单体数为 g , 因此 $g^{\nu} a = \xi$, 这表明 $g = \varepsilon^{-1}$. 于是, 稀释极限下 ε 与 N 之间的关系变为亚浓溶液的 ε 与 g 之间的关系.

(iii) 参量 $y = N\varepsilon$ 是每条链的链滴数.

10.3.4 溶液中的关联性

对于完全关联 $\langle \Phi(0)\Phi(\boldsymbol{r})\rangle$ 不存在简单的磁性类比. 然而, 正如 des Cloizeaux 所证明的, 最容易处理的目标是每条链**端点**间的关联[8].

假若全部端点都作了标记, 对应的关联函数又与自旋分量 S_1 **平行**于磁场的自旋 – 自旋关联联系起来. 假若仅有**一条**链两端作标记, 则相应的关联函数可以同磁场 H 的**横向**分量 S_2 的自旋–自旋关联相关. 当然, 想到在一个分量数 $n = 0$ 的矢量体系中讨论纵向和横向关联, 可能会使读者不寒而栗. 但是, 可以使这些概念有一定意义. 事实上, 亚浓区域中链末端距半径 $R_2(\Phi)$ 的最初计算 [式 (3.33)] 就基于这些横向关联. 然而, 基于链滴的直接讨论 (第 3 章给出) 却简单得多.

10.3.5 目前的扩展

良溶剂中的改进

des Cloizeaux 计算的主要影响是证明简单标度律对高分子溶液确实成立.
[287] 已经指出, 主要局限性与所讨论的链集合的多分散性相关. 可以肯定, 我们能使平均 $\overline{N}$ 固定且不依赖于浓度, 但是这个模型 N 值的分布却不固定, 而且对一切浓度分布并不保持同样形状.

(i) 对某些性质 (特别对 $\Phi \sim \Phi^*$ 的区域) 这是个严重的缺陷. 对 $\Phi \lesssim \Phi^*$ 区域中单分散性链的直接计算已克服了这个困难, 但很复杂[9].

(ii) 在亚浓区域中, 以一个链滴的尺度 (不依赖于 $\overline{N}$) 测度的一切性质都可以从 des Cloizeaux 方法来正确导出. 例如, 渗透压的数值系数可以与一般 n 的磁自由能的已知数值近似联系起来, 只须取极限 $n = 0$.

不良溶剂

在 Θ 点附近, 对高分子溶液还存在一个磁性类比——即所谓的 "三相点"[10]. 从这一观察可以说明, 对于单链在 $T = \Theta$, 除了某些对数修正之外, 平均场理论对单链是近似正确 (第 6 章作了解释). 假若我们使温度低于 $T = \Theta$, 并研究互溶临界点, 因为固有的多分散性严重扰乱了相应图像, 所以 des Cloizeaux 的方法是无济于事的.

壁效应

我们已经讨论过近壁、孔中等溶液的某些标度性质. 所有的这些问题都有相应的其磁性类比, 但是这些磁性问题的现状不很先进, 这个类比帮不了我们多少忙.

10.3.6 何谓序参量

在磁体问题中, 非零磁化强度 $\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r})$ 的出现标志着序的初现, 我们称之为相变序参量.

更一般地说来, 序参量是表明临界点附近的发散涨落 (和发散磁化率) 的量①. 实际上, 对于给定物理相变不容易找到序参量. 一个经典例子是超导电 [288]
性, 其序参量是电子对的波函数. 为了理解这一点已经花了 50 年.

当我们把高分子溶液同磁体相比较时, 出现一个类似的困难. 形式上, 序参量是自旋分量数 $n=0$ 的一个自旋体系的磁化强度. 这无济于事. 一个基于 S. F. Edwards 思想的更具体的表述如下: 高分子溶液的序参量 $\psi(\boldsymbol{r})$ 类似于量子力学的**产生** (或湮没) 算符[11]. 因子 $\psi(\boldsymbol{r})$ 对应于一条链的**起始** (或终止)②.

我们可以通过两个方法来理解这个表述. 在高分子溶液的巨配分函数 $\Xi = Z(H)/Z(O)$ 中, 我们看到每条链 (有两个端点) 与一个因子 H^2 相关, 这里 H 与序参量 ψ 共轭. 这表明每一端有一个因子 H; 因此端点浓度必正比于 ψ.

第 4 章讨论了基态占优势的自洽场方法的一个特别的极限. 于是, 我们引入一个基态波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$, 具有下述性质:

(i) 因为仅涉及一个对 r' 积分的权重因子 $G_N(\boldsymbol{r}\boldsymbol{r}')$, 链端点浓度正比于 $\psi(\boldsymbol{r})$;

(ii) 因为涉及两个权重因子 $G(\boldsymbol{r}_1\boldsymbol{r})$ 和 $G(\boldsymbol{r}\boldsymbol{r}_2)$, 所以单体浓度正比于 $|\psi|^2$. 这些性质在图 10.7 中表示.

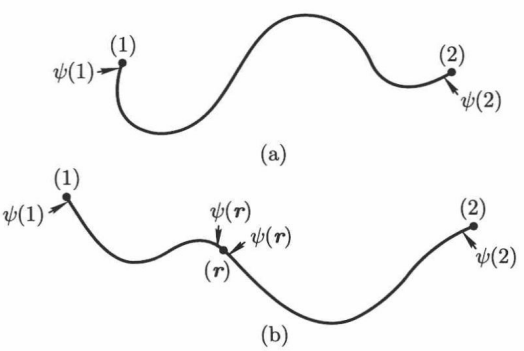


图 10.7

(a) 两端点位于点 (1) 和 (2) 的一条链的统计权重正比于 $\psi(1)$, $\psi(2)$, 这里 $\psi(\boldsymbol{r})$ 是链 "引发子" 或 "终止子". (b) 通过点 $\boldsymbol{r}$ 交叉的一条链的统计权重含权重 $\psi(1)$, $\psi(\boldsymbol{r})$ 和 $\psi(\boldsymbol{r})$, $\psi(2)$. 对端点 (1) 和 (2) 的积分给出点 $\boldsymbol{r}$ 的浓度正比于 $|\psi(\boldsymbol{r})|^2$

① 关于此特性可以存在多于一个物理可观测量. 例如, 在磁体中磁化强度和能量二者均有发散涨落 (分别相应于 χ 和 C 的发散). 于是, 序参量的可观测伴随着**最强**发散性 (对于磁居里点 χ 与 C 更为发散).

② 记号 (ψ) 比 ($\boldsymbol{M}$) 好, 因为它与波函数类似.

用自洽场讨论从式 (9.33) 中得到的自由能泛函 $F[\psi(\boldsymbol{r})]$, 与磁体系自由能的 (朗道) 平均场近似相符合 (对此有许多优秀的综述 [1]).

于是, 在某些场合, 将序参量想象为一条链的 "引发子"(或 "终止子") 是有用的. (在我们的情形中两个端点是等价的, 我们对区分两个端点不感兴趣.) 然而, 这个观点忽略了与 $\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r})$ 的多分量特性相关的某些重要方面. 例如, 我们 (由一定的关联) 已经看到, 它帮助区分与施加外场 $\boldsymbol{H}$ 平行或垂直的 $\boldsymbol{M}$ 分量. (十分奇怪, 当我们令 $n=0$ 时, 这种区分还保留有意义.) 这些分量的表征必须叠加到 "引发子" 的表征上去.

记住这些限定, 就可以说, 对定性地理解序参量我们已经达到了一定水平, 但我们的进展之慢真令人吃惊.

[289]

参考文献

[1] H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press, London, 1972.

[2] P. G. de Gennes, *Magnetism*, G. Rado and H. Suhl, Eds., Vol. III, p.115, Academic Press, New York, 1963.

[3] G. Toulouse, P. Pfeuty, *Introduction au Groupe de Renormalisation*, Presses Universitaires de Grenoble, Grenoble, 1974. *Critical Phenomena,* J. Brey and R. Jones, Eds., Springer-Verlag, New York, 1976.

[4] M. Fisher, *Rep. Prog. Phys.* **30**, 615 (1967).

[5] M. Fisher, *Critical Phenomena*, M. Green and J. Sengers, Eds., p.108, NBS Misc. Pub. No. 273, Washington, D. C., 1966. M. Fisher, A. Aharony, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 1238 (1973).

[6] M. Daoud *et al.*, *Macromolecules* **8**, 804 (1975). 对于不同的表述参见: P. G. de Gennes, *Phys. Lett.* **A38**, 339 (1972). V. Emery, *Phys. Rev.* **B11**, 239 (1975). D. Jasnow, M. Fisher, *Phys. Rev.* **B13**, 1112 (1976).

[7] 参见第 1 章参考文献 [14, 15].

[8] J. des Cloizeaux, *J. Phys.* (*Paris*) **36**, 281 (1975).

[9] 参见第 3 章参考文献 [5].

[10] P. G. de Gennes, *J. Phys.* (*Paris*) *Lett.* **36L**, 55 (1975).

[11] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, Vol. II, Dunod, Paris, 1957.

第 11 章

重正化群思想简介

[290]

11.1 化学序列上的选择抽取

我们这里的目标是对 K. Wilson 开创的计算技术获得一些了解[1], 并不卷入场论的复杂纷繁. 十分幸运, 这一点对于高分子是可能的. 本章的正文讲解方法的原理, 但并不准备让读者去完成任何复杂的计算. 有某些优秀的教程和综述 [2] 可以帮助读者达到后一目的.

11.1.1 良溶剂中的单链

我们从任意 d 维空间中一条含 N 个单体的线形链开始, 每一单体尺寸为 a (利用理想链半径 R_0, 通过 $a = R_0 N^{-1/2}$ 来定义这个尺寸). 用排除体积参数 v 来表示单体间相互作用:

$$v = a^d(1 - 2\chi) > 0 \tag{11.1}$$

在连续表述中, 我们说对于局域浓度分布 $c(\boldsymbol{r})$ 排斥能为

$$F_{\text{rep}} = \frac{1}{2} Tv \int c^2(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{11.2}$$

假若我们更喜欢用两单体间的对相互作用 U_{nm} 来阐述问题, 就可以将此写成一种点排斥 [291]

$$U_{nm} = Tv\delta(\boldsymbol{r}_{nm}) \tag{11.3}$$

参数 a, v 和 N 是单链问题的基本参数. 代替排除体积 v, 有时更方便的是引入一个无量纲的耦合常数

$$u = \frac{v}{a^d} = 1 - 2\chi > 0 \tag{11.4}$$

11.1.2　单体编组成为子单元

对令人生畏的具有排斥相互作用 [式 (11.3)] 的链构象问题, 我们不直接着手, 而是较为谨慎地开始, 将 g 个相继的单体编组为子单元, 如图 11.1 所示. 我们可以选取自己希望的数目 g. 对某些问题不妨取相当大的 $g(g=10)$ 较为方便, 而对另一些问题取 $g=2$ 就足够了.

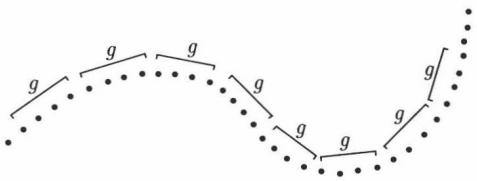


图 11.1　将 g 个相继的单体编组为子单元

于是, 我们定义了 N/g 个相继的子单元. 想法是去计算子单元的尺寸 a_1 和排除体积参数 v_1, 这需要直接的计算.

(i) 要确定 a_1, 必须考虑一个子单元内部的一切相互作用.

(ii) 要确定 v_1, 必须考虑两个子单元 (化学序列上相隔很远) 之间的全部相互作用. 这已概括于图 11.2, 图中的实线是链, 虚线表示相互作用.

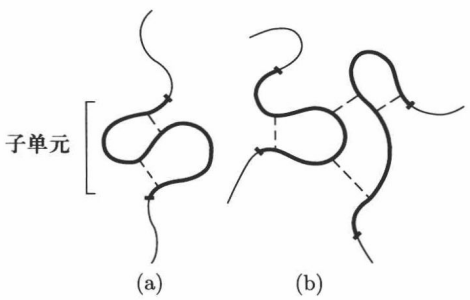


图 11.2
(a) 计算一个子单元尺寸的原理, 考虑子单元内的一切相互作用; (b) 计算两个子单元之间的有效相互作用

让我们来描述新尺寸参数的结构. 假若我们论及理想线团, 就容易得到 $a_1=g^{1/2}a$. 但是, 相互作用趋于使子单元溶胀. 这种溶胀用因子 $1+h$ 表示, 这里 h 依赖于 g 和无量纲的耦合常数 u, 即

[292]

$$a_1 = ag^{1/2}[1+h(g,u)] \tag{11.5}$$

现在来考虑新的排除体积参数. 假若线团是近理想的, 子单元–子单元相互作用将 g^2 倍于单体–单体相互作用 (因为存在 g^2 个可能的相互作用对). 然而,

这个估计过高. 假若排斥很强, 两个子单元不会很好地相互贯穿, 相互作用对的数目小于 g^2. 因此, 我们必有

$$v_1 = vg^2[1 - l(g,u)] \tag{11.6}$$

式中 l 是另一个校正因子. 引入约化耦合常数 $u_1 = v_1/a_1^d$, 我们有

$$\begin{aligned} u_1 &= ug^{2-d/2}\frac{1-l}{(1+h)^d} \\ &= ug^{2-d/2}[1-k(g,u)] \end{aligned} \tag{11.7}$$

式中我们引入了记号

$$k = 1 - \frac{1-l}{(1+h)^d} \tag{11.8}$$

函数 h 和 k 的数值计算是艰苦的, 但切实可行. 基本点是计算所考虑的空间区域 (如图 11.2 所示) 与子单元尺寸是可比拟的, 因此远小于链尺寸. 最差的部分是 v_1 的计算, 但这是涉及至多 $(2g)$ 个单体的问题, 能够在电脑上精确计算. 可以设计求 h 和 k 的其他近似方法, 稍后我们引录其中之一. [293]

11.1.3 迭代过程

将单体分组为子单元的思想是高分子物理学的经典思想. 但是, 除有极少例外, 高分子理论家通常仅一次性地完成这种操作, 以处理几种单体的某些非普适特性[3].

重正化群的基本思想是**重复**一种操作: 在下一次迭代, 我们有 g^2 个单体的子单元, 尺寸为 a_2 且约化耦合常数为 u_2 , 等等. 按照这种方式, 我们生成一个系列

$$\begin{matrix} a \\ u \end{matrix} \to \begin{matrix} a_1 \\ u_1 \end{matrix} \to \begin{matrix} a_2 \\ u_2 \end{matrix} \to \cdots \to \begin{matrix} a_n \\ u_n \end{matrix}$$

这个系列中的任意一对 (a_m, u_m) 表示该单链问题的一个可能的表达式.

用箭头表示的相继的操作可以与数学上的群联系起来, 称为**重正化群** (因为我们不能定义唯一的逆向操作, 所以实际上是半群).

相继的步骤与下面的公式相关

$$a_m = a_{m-1}g^{1/2}[1 + h(u_{m-1})] \tag{11.9}$$

$$u_m = u_{m-1}g^{2-d/2}[1 - k(u_{m-1})] \tag{11.10}$$

(在这些公式中, 为了强调主要特征, 没有明确地提及 h 和 k 对 g 的依赖关系).

乍看起来, 我们所做的一切就是用一系列等价的未解问题 (第 m 个问题基于 a_m, u_m 和 N/g_m) 来代替原始的未解问题 (涉及 a, u 和 N). 然而, 稍后会明白, 我们已经获得了进展.

11.1.4 不动点的存在

当上述过程迭代得足够长的时候 (m 很大), 子单元很大, 我们从稀溶液的
[294] 性质知道, 两个子单元的行为如同**不可贯穿的球体**①. 这表明排除体积 v_m 必须像子单元体积 a_m^d 那样标度, 或等价地说来, 约化耦合常数趋于一个有限的极限:

$$u_m = \frac{v_m}{a_m^d} \to u^* = \text{const} \tag{11.11}$$

当 $m \to \infty$ 时, 数 $u_1 \cdots u_m$ 的系列逼近一个不动点 u^*.

u^* 的值从式 (11.10) 获得, 并且是下列方程的根

$$g^{2-d/2}[1 - k(u^*)] = 1 \tag{11.12}$$

在绝大多数实际情况下, 很快达到此不动点. 例如, 以 $g = 3$ 和 $m = 4$ 我们已处理了含 $3^4 \sim 100$ 个单体的子单元, 对此, 硬球极限通常很好成立.

11.1.5 链尺寸的标度律

"不动点定理" [式 (11.11)] 是基本的. 因为当 u_m 达到其极限值 u^* 时, a_m 与 a_{m-1} 之间的关系 [式 (11.9)] 变成一个简单的几何级数

$$a_m = a_{m-1} g^{1/2}[1 + h(u^*)] = \mu a_{m-1} \tag{11.13}$$

(式中 μ 是一个已知常数), 在这些大尺度上一切性质都变成 "自相似" 的. 假若我们考虑一个具体的可观测量, 比如链的方均根末端半径 R, 这个词的意义就会更清楚了. 在初始问题中, 我们期望 R 为以下形式

$$R = af(N, u) \tag{11.14a}$$

式中函数 f 是**先验**未知的. 但是, 让我们使用第 m 次的迭代写出 R, 采用**同样的**函数 f 则必有

$$R = a_m f\left(\frac{N}{g^m}, u_m\right) = a_{m-1} f\left(\frac{N}{g^{m-1}}, u_{m-1}\right) \tag{11.14b}$$

让我们在高 m 区域 (其中 $u_m \cong u^*$) 运用此等式, 于是可以从 f 的变量中消去 u, 得到条件

[295]
$$\frac{f\left(\dfrac{N}{g^{m-1}}\right)}{f\left(\dfrac{N}{g^m}\right)} = \frac{a_m}{a_{m-1}} = \mu \tag{11.15}$$

① 对于维度 $d \ll 4$, 此表述成立. $d \gg 4$ 的情形以后讨论.

式中我们利用了定义 μ 的式 (11.13). 这将使 f 有幂律结构:

$$f(N) = \text{const} \cdot N^{\nu} \tag{11.16}$$

于是, 我们在式 (11.16) 中**证明**了指数 ν 的存在. 而且, 我们有一个 ν 的明确值, 从式 (11.15) 中导出

$$\begin{aligned} g^{\nu} &= \mu \\ \nu &= \frac{\ln \mu}{\ln g} \end{aligned} \tag{11.17}$$

这里我们看到, 与较经典的方法例如微扰计算 (第 1.2 节) 相比, 重正化群具有巨大的优越性. 即使仅有函数 h 和 k 的 (由此而得到 u^* 和 μ 的) 近似计算, 我们也得到了指数 ν 的一个非平凡的预示.

11.1.6 单链的自由能

我们现在阐明, 重正化群变换是如何能够应用于链统计权重 (或自由能) 的讨论. 我们的讨论纯粹是定性的, 但是它对式 (1.21) 提出的 "放大因子" 的起源可能给出某种解释.

对于具有无量纲参数 u 的 N 个单体的一条链, 让我们令 $F(N,u)$ 为它的自由能. 然后, 我们将这些单体结合为有 g 个成员的子单元. 我们从 N 个独立矢量 $\boldsymbol{r}_1 \cdots \boldsymbol{r}_N$ 开始, 以 N/g 个定义子单元重心的独立矢量 $\boldsymbol{r}'_1 \cdots \boldsymbol{r}'_{N/g}$ 结束. 原始配分函数形如

$$\exp\left[-\frac{F(N,u)}{T}\right] = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \cdots \mathrm{d}\boldsymbol{r}_N \exp[-\mathfrak{H}_u(\boldsymbol{r}_1 \cdots \boldsymbol{r}_N)]$$

$\mathfrak{H}_u$ 是所有单体之间的原始相互作用能. 将体系约化为子单元的时候, 我们对每一子单元的 $g-1$ 个坐标积分. 积分的结果是引入一个我们称为 $\exp(-\Delta F/T)$ 的因子

$$\begin{aligned} \exp\left[-\frac{F(N,u)}{T}\right] &= \exp\left(-\frac{\Delta F}{T}\right) \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'_1 \cdots \mathrm{d}\boldsymbol{r}'_{N/g} \exp[-\mathfrak{H}_{u_1}(\boldsymbol{r}'_1 \cdots \boldsymbol{r}'_{N/g})] \\ &= \exp\left(-\frac{\Delta F}{T}\right) \exp\left[-\frac{1}{T} F\left(\frac{N}{g}, u_1\right)\right] \end{aligned} \tag{296}$$

或用自由能表示

$$F(N,u) = \Delta F(N,u) + F\left(\frac{N}{g}, u_1\right)$$

ΔF 的结构是什么? 对于一条理想链, 我们应当从不同的子单元得到有可加和性的贡献, 其中每一项贡献正比于积分变量的数目 $g-1$:

$$\frac{1}{T}\Delta F_{\text{ideal}} = A_0 \frac{N}{g}(g-1)$$

式中 $\exp(-A_0)$ 应当是一个单体的配分函数. 当我们转而考虑相互作用时, 就出现两个效应:

(i) A_0 是重正化的 $A_0 \to A(u)$.

(ii) 存在端点效应. 链中第一个和最末一个子单元感受到较小的排斥, 因为它们只与一侧的化学序列相互作用. 这减去一个不依赖于 N 的贡献, 我们将把它称为 $B(u)$

$$\frac{1}{T}\Delta F = \frac{N}{g}(g-1)A(u) - B(u) \tag{11.18}$$

(注意当 $u=0$ 时 B 为零).

现在让我们对式 (11.18) 进行迭代; 得到

$$F(N,u) = F\left(\frac{N}{g^m}, u_m\right) + (g-1)\Big\{\frac{N}{g}A(u_1) + \frac{N}{g^2}A(u_2) + \cdots \frac{N}{g^m}A(u_{m-1})\Big\} - \{B(u) + B(u_1) + \cdots + B(u_{m-1})\}$$

如果我们假定, 一旦完成了几次迭代后 u_m 就等于 u^*, 则求和可以简化. (差值 $u_m - u^*$ 将以快速收敛求和的形式而引入修正, 此差值并不大). 于是

[297]

$$\frac{1}{T}F(N,u^*) = \frac{1}{T}F\left(\frac{N}{g^m}, u^*\right)\frac{N}{g}(g-1)\left(1 + \frac{1}{g} + \cdots + \frac{1}{g^{m-1}}\right) + mB(u^*)$$

(对于大 m, 此几何级数合计为 $g(g-1)$). 现在选择 m 值, 使得 $g^m = N$. 于是, 我们有 $m = \ln N/\ln g$ 并且

$$\frac{1}{T}F(N,u^*) = \frac{1}{T}F(1,u^*) + NA(u^*,g) - [B(u^*)/\ln g]\ln N$$

第一项 $F(1,u^*)$ 是常数. 回到 $\Xi = \exp(-F/T)$, 我们可见 Ξ 正好具有式 (1.21) 所述的形式; 它含一个因子 $N^{\gamma-1}$, 并有

$$\gamma - 1 = \frac{B(u^*)}{\ln g} \tag{11.19}$$

我们现在看到, 这个因子反映出一条开链中一定的**端点效应**. 这种观察很有意义, 因为它解释了当我们讨论闭合多边形时 [式 (1.28)] 为何不出现放大因子. 闭合多边形没有端点!

对 ζ 参数的一点注记. 第 1 章我们引入了一个无量纲参数 $\zeta \cong va^{-d}N^{2-d/2}$, 并表述了以下性质 [式 (1.42)]: 一条高斯链 (无扰尺寸 $R_0 = N^{1/2}a$) 受到单体间的点排斥 $[Tv\delta(\boldsymbol{r}_{ij})]$, 而以因子 R/R_0 溶胀, 此因子仅仅是 ζ 的函数. 这个表述的一种证明利用了与上述不甚相同的选择抽取 (decimation) 过程, 是由 Kosmas 和 Freed 所作①. 由于它极其简单, 我们引录于此.

① M. Kosmas, K. Freed, *J. Chem. Phys.* **69**, 3647(1978).

利用连续记号, 我们写出权重因子 $\mathfrak{H}_u/T$

$$\frac{\mathfrak{H}_u}{T}=\frac{3}{2a^2}\int_0^N \mathrm{d}n\left(\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}n}\right)^2+\frac{1}{2}\iint^N \mathrm{d}n\mathrm{d}m v a^{-d}\delta(\boldsymbol{r}_n-\boldsymbol{r}_m)$$

式中第一项表示理想弹簧, 第二项表示相互作用. 接下来换用新变量 $n_1=n/g$, 一步一步地完成**单独**的一次选择抽取. 随后我们发现, 假若变 N 为 N/g, 并且变 r_n 为 $g^{1/2}r_n$, 则 $\mathfrak{H}_u$ 可以保持同样的结构. 于是, 唯一的新效应是 $u=va^{-d}$ 变为 $ug^{2-d/2}$. 因此, 假若我们考虑无量纲的配分函数 Ξ/Ξ_0 (这里 Ξ_0 应该对应于理想链), 就可以写出

$$\Xi/\Xi_0=f(N,u)=f\left(\frac{N}{g},ug^{2-d/2}\right) \tag{298}$$

于是我们可以选择 $g=Nk$, 这里 k 是不依赖于 N 的常数 (远小于 1, 以保证子单元数目 $N/g=k^{-1}$ 足够大, 从而满足连续定义). 我们得到

$$\Xi/\Xi_0=f(k,k^{2-d/2}uN^{2-d/2})=f(k,k^{2-d/2}\zeta)$$

并作出结论: Ξ/Ξ_0 仅仅是 ζ 的函数. 对于溶胀系数 R/R_0 , 可以作同样的讨论. 然而, 应当提醒读者, 这个定理具有很强的局限性, 只能用于特殊的模型: 高斯链加上点状对相互作用.

假若我们考虑真实链, 许多另外的特性将在原始哈密顿中显示出来, 例如瞬时链刚度、三体相互作用等. 我们必须作选择抽取直到一个点, 在此一切无关的特性都被消去. 但是, 此时耦合常数 u 同样已经改变了, 并且将接近不动点值 u^*. 因此, 对于真实链, ζ 定理无非是声明 R/R_0 仅仅是 $u^*N^{2-d/2}$ (即是 N) 的函数, 并不十分有用.

11.1.7 接近四维的计算

实际上, 计算重正化群方程 [式 (11.9)、(11.10)] 中的 h 和 k 有两种主要方法: 1) 小 g 下的直接数值计算; 2) 维度 (d) "稍低于 4" ($d=4-\varepsilon$) 的微扰计算[①].

我们简略讨论第二种近似. 至关紧要的观察是, 对于 $d>4$, **不动点值 u^* 等于零**. 这从式 (11.10) 清楚地看出, 因为

$$\frac{u_m}{u_{m-1}}\leqslant g^{2-d/2}$$

并且当 $d>4$, 右端小于 1. 这就表明, 对于稍小于 $4(d=4-\varepsilon)$, 不动点值 u^* 很小. 这一猜想可由自洽讨论来证实. 假定 u 很小, 我们可以用微扰方法计算出 [299]

① 非整数维度 d 可由整数 d 的公式的连续近似来推想. 例如, Flory 近似公式 $\nu=3/(d+2)$ 对于非整数 d 保持有意义.

校正 $h(u)$ 和 $k(u)$. 取一阶近似, 它们与 u 呈线性. 不动点方程给出

$$1-k(u^*)=g^{d/2-2}=g^{-\varepsilon/2}\cong 1-\varepsilon/2\ln g$$

因此 $k(u^*)$ (和 u^* 本身也) 正比于 ε, 我们的小 u 假定得到了验证. 沿着这条思路的微扰计算已经完成 [4]. 它们在三维情况下 ($\varepsilon=1$) 给出了相当好的结果.

我们的全部论证都基于物理上分组成为子单元. 这是为了讲授的方便, 但有一定缺陷. 例如, 假若通过化学序列上分得很开的子单元相互作用来定义新的耦合常数 u, 如图 11.2(b), **相邻**子单元的相互作用 (图 11.3) 就没有适当地考虑进去. 不是对单体序列 $1,2,\cdots,n,\cdots,N$ 进行操作, 而是对 n 的傅里叶变换操作, 可以修正这一缺陷. 此操作步骤的细节参见 Wilson 和 Kogut 的相关讨论[1].

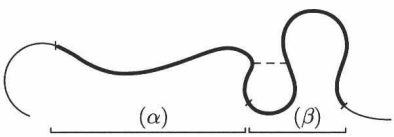


图 11.3 化学序列上两个**相继**的子单元之间的相互作用. 将此图与图 11.2(b) 比较, 后者表示**非相继**子单元之间的相互作用, 注意二者的差别

11.2 应用

11.2.1 聚电解质

在自然界中, 以及在需要高分子–水体系的许多工业应用中, 带有可电离基团 (例如 SO_3^- 或 CO_2^-) 的链都是常见的. 对每一离子化基团 (例如 SO_3^-) 缔合有一反电离子 (例如 K^+), 后者在周围水中相当自由地运动. 这些 "聚电解质" 的一般性综述列于参考文献 [5]. 离子化基团间的库仑排斥效应很强并很复杂. 从标度的观点来看, 聚电解质溶液的性质尚不能完全理解[6]. 这里我们限于注意一个已解决的问题——即聚电解质**单链**, 加上在溶液中非常自由分散的反电离子.

[300]

我们将会看到, 因为聚电解质是非常伸展的, 从而导致交叠浓度 c^* 很低 (Φ^* 数量级是 N^{-2}, 而不是中性链的 $N^{-4/5}$), 所以单链的这些假设是很受限制的. 浓度 $c<c^*$ 的实验通常并不切实可行.

散布反电离子的假设 (忽略屏蔽) 同样也是很微妙的. Manning[7] 和 Oosawa[5] 证明, 仅当沿链的电荷密度低于一定阈值时, 这个假设才是正确的.

假若 e 为电子电荷, a 为完全拉伸链每个单体的长度, (对于单价离子) 我们必须有

$$\frac{e^2}{\varepsilon aT} < 1 \tag{11.20}$$

式中 ε 是水的介电常数.

假若不等式 [式 (11.20)] 得不到满足, 则反电离子 "凝聚" 在链上, 从而减小了电荷密度, 使其回到阈值. 可忽略屏蔽假设的另一限制是由水自身所含的剩余离子导致的. 假若我们使用纯水 (完全无盐) 作溶剂, 由于自发分解仍有一定数目的 H^+ 和 OH^- 离子. 这些离子给出一个大而有限的 Debye 屏蔽长度 κ^{-1} (微米范围). 仅当链长远小于 κ^{-1} 时我们的假定才成立.

在理论上消除了这些困难之后, 我们要问: d 维空间中一条 (N 个单体的) 带电链的构象是什么? 相距为 r_{nm} 的单体 (n) 和 (m) 之间的相互作用有一般的库仑形式

$$V(r_{nm}) = k_d \frac{e^2}{\varepsilon r_{nm}^{d-2}} \tag{11.21}$$

式中 k_d 是数值常数①

对于 $d=3, V(r)$ 是通常的 $1/r$ 型相互作用. 对于更普遍的维度, 式 (11.21) 保证 V 满足泊松方程

$$\nabla^2 V = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon}\delta(\boldsymbol{r}) \tag{11.22}$$

[301]

我们通常用无量纲耦合常数 u 表示相互作用的强度 V, 前者可由相邻格座之间的库仑排斥 $V(a)$ 与热能 T 的比较而得到

$$u = k_d \frac{e^2}{\varepsilon a^{d-2} T} \tag{11.23}$$

于是, 具有静电排斥的一条单链的原始问题完全通过 a, u 和 N 来定义.

与上述问题相关, 我们可以联系到另一个问题: 沿化学序列把单体分组成长度为 $g, g^2, \cdots, g^m$ 的子单元. 单元尺寸为 $a_1 \cdots a_m$ 的方程仍将具有式 (11.5)、(11.9) 的结构 (尽管校正函数 $h(g,u)$ 的精确结构当然不同).

这里特别的是耦合常数 $u_1 \cdots u_m$ 的公式. g 个单元的电荷**正好**精确等于一个单元的电荷的 g 倍. 这就暗示, 没有其他的未知函数进入 u_m 的公式. 式 (11.10) 由下式取代

$$u_m = u_{m-1} g^2 \left(\frac{a_{m-1}}{a_m}\right)^{d-2} \tag{11.24}$$

$$= u_{m-1} g^{3-d/2} [1 + h(u_{m-1})]^{2-d} \tag{11.25}$$

① k_d 与半径为 r 的 d 维球的面积 A_d 相关: $k_d = 4\pi/(d-2)r^{d-1}/A_d$. 可以运用高斯定理于式 (11.22) 验证这个公式.

针对与弱耦合 ($u_m \to 0$) 和强耦合 ($u_m \gg 1$) 对应的两种基本极限, 我们可以得出 u_{m-1} 和 u_m 之间的显式关系.

在弱耦合中, 链是近理想的 ($h \to 0$)

$$\frac{u_m}{u_{m-1}} = g^{3-d/2} \quad (u_{m-1} \ll 1) \tag{11.26}$$

在强耦合中, 链是完全伸展的, 并且

$$\frac{a_m}{a_{m-1}} = g \tag{11.27}$$

将此代入式 (11.24), 我们发现

[302]

$$\frac{u_m}{u_{m-1}} = g^{4-d} \quad (u_{m-1} \gg 1) \tag{11.28}$$

从这两个极限性质 [式 (11.26) 和 (11.28)] 可以得出 u_m 对 u_{m-1} 的一般结构 (图 11.4). 我们发现依赖于维度 d 的三种情况: $d > 6$, $4 < d < 6$ 和 $d < 4$.

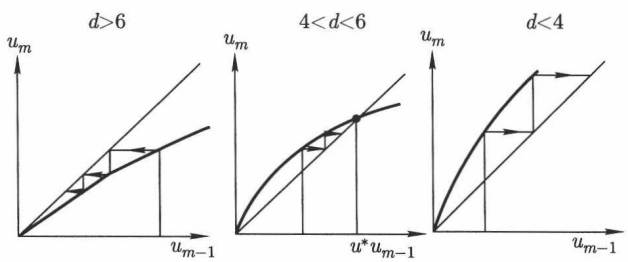


图 11.4 u_m 对 u_{m-1} 的一般结构与空间维度 d 的关系

对于 $d > 6$, u_m 对 u_{m-1} 的作图总是低于第一象限平分线. 于是, 假若我们进行连续迭代, 如图所示, 则发现不动点为 $u^* = 0$. 物理上这表明长链是理想的.

对于 $4 < d < 6$, u_m 对 u_{m-1} 的作图必与第一象限平分线相交, 因为在原点处的斜率 [式 (11.26)] 大于 1, 同时无限远处斜率 [式 (11.28)] 小于 1. 连续迭代导致一个有限不动点值

$$\lim_{m \to \infty} u_m = u^* \tag{11.29}$$

回到式 (11.24), 我们则发现长度 a_m 在不动点极限下的行为

$$\frac{a_m}{a_{m-1}} = g^{2/(d-2)} \tag{11.30}$$

于是, 利用式 (11.14—11.17) 的详细讨论, 我们可以推导出链尺寸. 这里我们采用一个简化的方法, 此法常用于这类问题. 对于我们的原始问题, 选择 $u = u^*$,

这可改进收敛并简化讨论. 于是尺寸系列 $a_1,\cdots,a_m$ 是一个几何级数 $a_m \cong ag^{2m/(d-2)}$. 我们现在选择 m, 使得在第 m 步一个子单元跨越整个链 ($g^m = N$). 于是, 链尺寸是

$$R = a_m \cong aN^{2/(d-2)} \tag{303}$$

并且我们发现指数 [8]

$$\nu = \frac{2}{d-2} \tag{11.31}$$

这个结果最初是由较复杂的微扰计算在 d=6 附近得到, 但它在 $4 < d < 6$ 整个范围内也成立.

对于 $d < 4$ 迭代导致 $u_m \to \infty$, 即趋于刚性链行为. 特别把它应用于 $d = 3$ 的实际情形, 聚电介质单链 (不存在所有的盐类等) 应当是完全伸直的.

有一种情况是特别有意义的. 假若我们有很弱的电荷密度 (N_c 个单体有一个离子化基团, $N_c \gg 1$), 第一次迭代将对应于弱耦合极限; 链行为仅在大尺度上像一根棒. 对应的图像见于图 11.5.

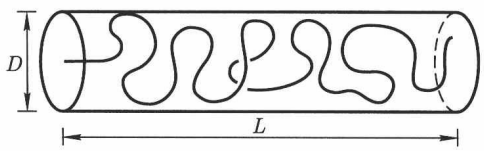


图 11.5　在大尺度上链行为像一根棒

有效棒的直径 D 可以如下估算. 在小于 D 的尺度 r, 链是理想的. 因此, 总尺寸 D 的横截面上包含的单体数目为

$$g_D \cong (D/a)^2 \tag{11.32}$$

其电荷为 $g_D/N_c e$, 对应的库仑能为

$$V_D \cong \left(\frac{g_D e}{N_c}\right)^2 \frac{1}{\varepsilon D} \tag{11.33}$$

$$\cong \frac{e^2}{\varepsilon a}\left(\frac{D}{a}\right)^3 N_c^{-2} \tag{11.34}$$

假若 D 是交叠尺寸, 用尺寸为 D 的链滴构造的无量纲耦合常数的数量级为 1, 或 V_D 与 T 可比较. 这就给出

$$\frac{D}{a} \cong N_c^{2/3}\left(\frac{e^2}{\varepsilon a T}\right)^{-1/3} \tag{11.35}$$

[304]

链的总体尺寸为

$$R_{/\!/} \cong \frac{N}{g_D} D \tag{11.36}$$

这一讨论还可以通过更为详尽的重正化群计算[①] 加以精炼, 但它清楚表明沿其长度带有少量几个电荷的链进行衍射研究的意义. 假若链不很长, 我们就可以得出 $g_D = N$. 低于这一点, 我们又回到了理想链, 库仑效应仅有弱扰动.

11.2.2 单链的塌缩

两个耦合常数

在 4.3.2 节中, 我们对补偿温度 Θ 附近的单链性质作了粗略讨论, 我们看到链是近理想的, 但三体相互作用引入了一些微妙的校正. 现在, 我们将用选择抽取方法回到这个问题. 我们的出发点是式 (3.9) 表示的一组相互作用:

(i) 对相互作用 $1/2\ vTc^2$;

(ii) 三体相互作用 $1/6\ w^2Tc^3$. (11.37)

式中 c 是在此链中的**局域**浓度. 第 4 章已经指出, 我们对排除体积 v 为小值感兴趣, 于是 c^3 项不能略去. 然而, 因为 $c \sim N^{-1/2}$ 很小, 所以高阶项 $(c^4, \cdots)$ 仍可忽略. 因此, 我们必须引入**两个**无量纲耦合常数

$$\begin{aligned} u &= \frac{v}{a^3} = 1 - 2\chi \\ t &= \frac{w^2}{a^6} \end{aligned} \tag{11.38}$$

链行为的三种类型

接下来我们构造与 g 个元素的子单元中单体相联系的重正化群, 并进行迭代过程

[305]

$$\begin{pmatrix} u \\ t \\ a \end{pmatrix} \to \begin{pmatrix} u_1 \\ t_1 \\ a_1 \end{pmatrix} \cdots \to \begin{pmatrix} u_m \\ t_m \\ a_m \end{pmatrix} \tag{11.39}$$

将 u 和 t 相继出现的值表示在一种二维相图中 (图 11.6). 每一步用一个点表示, 相继各步定义一条 "径迹". (这里我们在 g 接近于 1 的极限下画出径迹——即它们几乎是连续的.)

图 11.6 是专门为三维情况而绘制的. 正如 4.3.2 节所解释, $d = 3$ 值很特殊. 有两类径迹: 1) 向不动点 $(u = u^*, t = 0)$ 收敛的径迹; 2) 趋于大的负 u 值的径迹. 这两组 "凹盆状 (basin)" 径迹被一条分界线隔开, 与某些相变问题类似, 通常称此线为 "三相临界线" (tricritical line)[2,9].

① 反离子的屏蔽效应同样也应当考虑.

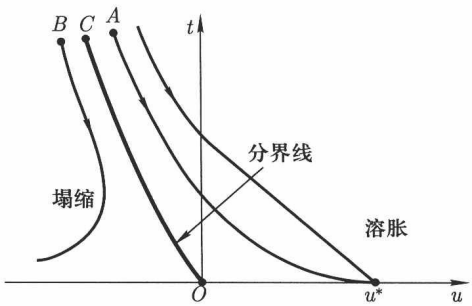


图 11.6　连续迭代在 (u,t) 平面上的径迹

物理解释如下. 假若从第一个凹盆中相应于点 A 的 u 和 t 值开始, 注意越来越大的子单元, 我们发现子单元像硬球一样互相排斥 $(u_m \to u^*)$ 并且用 t 表示的三体相互作用变得无关紧要 $(t_m \to 0)$. 这表明在大尺度上我们的链将是溶胀的, 并且行为如同良溶剂. 另一方面, 假若我们从另一个凹盆的点 B 开始, 则趋于越来越大的负 u 值 (吸引), 这意味着对于大 N (多次迭代) 我们趋于塌缩情形.

重正化 Θ 温度

假若我们选择对应于点 C (在分界线上) 的初始条件, 迭代导致一种既不是溶胀又不是塌缩的普适行为, 我们称之为**准理想行为**. 注意分界线上的任意 [306]
点 C 具有 u 参数的非零值 $[u = u_d(t)]$, **准理想行为并不与 $u = 0$ 相关**.

实际上, 对于给定的三体相互作用参数 w^2 (或 t), 我们必须区分两个温度: 1) 使 $u = 1 - 2\chi$ 为零的温度, 我们可称为裸 Θ 温度; 2) 在分界线上 $u = u_d(t)$ 的值所对应的温度, 在此温度下一条长链是准理想的. 我们将这一温度 $\widetilde{\Theta}(t)$ 称为重正化 Θ 点. 补偿点的绝大多数经验定义都是基于 $\widetilde{\Theta}$ 的. 例如, 可以从链尺寸 R 接近理想值的要求来定义 $\widetilde{\Theta}$.

$$\lim_{N\to\infty}[R^2/N] = \text{const} \tag{11.40}$$

还可以提出 $\widetilde{\Theta}$ 的另一个实用定义. 我们可以把两个很大的线团之间的第二位力系数为零的温度称为 $\widetilde{\Theta}$. 十分幸运, 这两个定义是**一致**的. 当我们处在分界线上, 参量 u_m (在第 m 次迭代) 给出两个子单元之间的位力系数 (无量纲单位). 因为分界线在 O 终止, 那里 $u = 0$, 当子单元足够大时这个系数为零. 在高分子文献中 (主要在平均场水平上写成的) 基本上不区分 Θ 和 $\widetilde{\Theta}$.

补偿点的链行为

现在我们扼要说明, 在不动点 O 附近 (u_m, t_m, a_m) 与 $(u_{m-1}, t_{m-1}, a_{m-1})$ 之间关系的结构. 在此区域 u 和 t 很小, 从而可以使用微扰计算. 第一个基本

结果涉及尺寸, 对此我们有

$$a_m = g^{1/2} a_{m-1}[1 + k_u u_{m-1} + k_t t_{m-1} + O(u^2, t^2, ut)] \tag{11.41}$$

当 $g \gg 1$ 时, 式 (11.41) 容易理解 (在此情况下子单元本身就是一个小线团). 因子 $g^{1/2}$ 对应于理想链行为. u 的校正可以从式 (1.42) 表示的微扰计算中导出. 运用于三体相互作用的类似微扰处理导致第二项校正 $k_t t$. 常数 k_u 和 k_t 依赖于 g 的选定值.

式 (11.41) 运用于 (u,t) 平面上点 O 的整个近邻. 我们现在集中注意分界
[307] 线 $u = u_d(t)$. 这条线上的链必定保持为理想链. 这说明与 u 和 t 呈线性的校正相互抵消. 因此, 分界线的斜率由下式确定

$$u_d(t) = -\frac{k_t}{k_u} t \tag{11.42}$$

于是, 在式 (11.41) 中唯一保留下来的校正是 u 或 t 的二次项. 我们用沿分界线到原点的距离 $\rho = \sqrt{u^2 + t^2}$ 作为这里的参数, 写出

$$\frac{a_m}{g^{1/2} a_{m-1}} - 1 = \text{const} \cdot \rho_{m-1}^2 \tag{11.43}$$

现在让我们回到分界线上 t_m(或 ρ_m , 它正比于 t_m) 的公式. 在此线上, 我们有

$$t_m = t_{m-1} - k t_{m-1}^2 \tag{11.44}$$

在三维情况下右端第一项 t_{m-1} 有**正好等于** 1 的系数. 这可从三体相互作用 [式 (11.37)] 子单元重组中看出

$$\begin{aligned} \frac{1}{6} T w^2 c^3 &\equiv \frac{1}{6} T t a^6 c^3 \\ &= \frac{1}{6} T t (g^{1/2} a)^6 \left(\frac{c}{g}\right)^3 \end{aligned} \tag{11.45}$$

正如式 (11.44) (k 是正常数) 中所表明, 对这个结果的一切校正都来自高阶相互作用效应, 其数量级为 ρ^2 (或 t^2). 式 (11.44) 的基本特征是, 它并**不**给出 t_m 向着不动点值的指数收敛, 而仅仅是慢收敛①.

在 g 稍稍大于 1 的极限下容易求得 t_m (或 ρ_m) 的渐进定律, 这里 t_m 和 t_{m-1} 很接近, 而且 m 可以处理为连续指标. 因此, 代替式 (11.44) 我们有

$$\frac{\partial t_m}{\partial m} = -k t_m^2 \tag{11.46}$$

[308] 积分得到

① 对于 d 小于 3, O 附近存在两个不动点. 其一表示高斯链, 另一个表示 $\tilde{\Theta}$ 条件下的链. 当 $d = 3$ 时两个点合二为一, 这种汇合是式 (11.44) 中发现慢收敛的来源, 用重正化语言称之为**边缘行为**.

$$t_m = \frac{k}{m + m_0} \tag{11.47}$$

式中 m_0 是积分常数, 与 t 的初值相关

$$m_0 = \frac{k}{t_0} \tag{11.48}$$

前面已经解释过, 在分界线上到原点的距离 ρ 正比于 t. 对大 m, 二者标度都如同 $1/m$. 假若我们将此代入尺寸公式 [式 (11.43)], 则得到

$$\frac{a_m}{g^{1/2} a_{m-1}} = 1 + k' m^{-2} \tag{11.49}$$

或者引入 $b_m = g^{-m/2} a_m$, 在连续极限下得

$$\frac{1}{b_m} \frac{\partial b_m}{\partial m} = k' m^{-2} \tag{11.50}$$

积分得到

$$\begin{aligned} b_m &= b \exp\left(\frac{k'}{m}\right) \cong b\left(1 + \frac{k'}{m}\right) \\ a_m &= g^{m/2} a \left(1 + \frac{k'}{m}\right) \end{aligned} \tag{11.51}$$

现在我们可以这样选择 m, 使得 $g^m = N$ (即一个子单元与整条链重合), 得到尺寸:

$$R^2 = N a^2 \left[1 + \frac{37}{363 \ln N}\right] \quad (N \to \infty) \tag{11.52}$$

在这一最终结果中, 我们已经代入了 M. Stephen 完整的计算 [10] 导出的数值系数. (注意最后结果消去了 g, 链的性质与子单元的选择无关.)

主要结论是, 至少对于链尺寸而言, 准理想行为与理想行为没有很大的不同. 仅仅有一些正比于 $1/\ln N$ 的修正, 而实践上或许不可观测. 然而, 可以显 [309]
示出存在有某些其他效应, 有些将在下面讨论.

补偿点的邻近: 准理想链滴

现在我们考虑不精确等于补偿温度 $\widetilde{\Theta}$ 的一个温度. 在图 (11.6) 中的 (u, t) 平面上, 这表示我们从没有刚好在分界线上的某一点 (u_0, t_0) 出发. 为了简化, 我们忽略 Θ 与 $\widetilde{\Theta}$ 之间的区别; 这相应于一条**垂直**的分界隔线. 于是, 我们有

$$\left.\begin{aligned} u_0 &\sim \frac{T - \Theta}{\Theta} \\ t_0 &\sim \frac{w^2}{a^6} \sim 1 \end{aligned}\right\} \tag{11.53}$$

假若我们选择小的正值 u_0, 大尺度上长链将表现出排除体积效应. 另一方面, 在小尺度上链仍是准理想的. 我们这里的主要目的是求出这两个尺度之间的

边界 r_{B}. 我们也可用链滴的语言来说, 每一个链滴含 g_{B} 个单体, 并具有尺寸 r_{B} . 每一个链滴是准理想的, 但是链滴的珠链是一种溶胀的珠链, 具有排除体积效应. 注意 r_{B} 与 g_{B} 之间的关系必定为式 (11.52) 的类型; 我们在此方程中看到尺寸校正是可忽略的, 因此可以写出

$$a^{-2}(r_{\mathrm{B}})^2 = g_{\mathrm{B}} \tag{11.54}$$

假若我们从 $u_0 < 0$ 出发, 又将出现一个类似的问题. 这样我们可以重新定义链滴, 其尺寸为 r_{B}, 单体数为 g_{B} . 每一链滴仍然是准理想的, 但链滴的珠链是塌缩结构——链滴以一定填充密度填充可以达到的空间.

为了确定链滴尺寸, 我们构造一个 u 的重正化群方程. 量 u 是到分界线的距离的度量 (因为我们忽略了差值 $\Theta - \widetilde{\Theta}$). 这个公式具有下列形式

$$u_m = g^{1/2}u_{m-1} - cu_{m-1}t_{m-1} + O(u^2) \tag{11.55}$$

[310] 第一项 $g^{1/2}$ 对应于理想链 [如式 (11.10)], 并导致 u 的指数增加. 但是, 这种增加被第二项缓解了, 这一点将有某种重要性①. 注意 c **不是**浓度, 而是一个依赖于 g 的数值常数. 对式 (11.55) 迭代, 我们可写出

$$u_m = g^{m/2}u_0[1 - \widetilde{c}t_0][1 - \widetilde{c}t_1]\cdots[1 - \widetilde{c}t_{m-1}] \tag{11.56}$$

式中 $\widetilde{c} = cg^{-1/2}$. 假定此时刻我们很接近分界线, 且 t_m 仍然由式 (11.47) 给出. 对于大 m, 我们写出

$$1 - \widetilde{c}t_m = 1 - \widetilde{c}k/m = 1 - p/m \cong \exp(-p/m) \tag{11.57}$$

式中我们引入了一个重要的数值参数 $p = \widetilde{c}k$. $\widetilde{c}$ 和 k 的一个完整的计算表明, p 不依赖于 g[11], 且是一个纯粹的几何常数

$$p = \frac{4}{11} \tag{11.58}$$

回到式 (11.55), 我们有

$$\begin{aligned} u_m &\cong g^{m/2}u_0 \exp\left(-\int_1^m \frac{p}{m'}\mathrm{d}m'\right) = g^{m/2}u_0 \exp(-p\ln m) \\ &\cong g^{m/2}\frac{1}{m^p}u_0 \end{aligned} \tag{11.59}$$

因此, 在分界线附近 u_m 的增加稍慢于 $g^{m/2}$. 这表示出关联效应: 一个子单元中的单体数目是 $G = g^m$; 在理想链极限下, 对两个子单元之间一切可能的相

① 注意式 (11.55) 中不存在 t^2 项. 如果从分隔线出发 ($u = 0$), 就永不离开它.

互作用对计数, 就会得到它们之间的耦合 $u = G^2/G^{3/2}u_0 = G^{1/2}u_0$. 然而, 因为有 t 所表示的三体相互作用, 子单元彼此不会自由地相互贯穿, 这降低了 u 的有效值.

现在我们回到求另一个耦合常数 t 的公式. 我们曾经把在分界线上的耦合常数 t 写为式 (11.44) 的形式. 现在我们必须把式 (11.44) 扩展到分界线的邻近 (按惯例, 到 $u \neq 0$). 于是, 公式的形式为

$$\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}m} = -kt^2 + lu^2 + sut + \cdots \tag{11.60}$$ [311]

不存在 u 的线性项. 两点相互作用不能产生一阶的三点相互作用. 占优势的新修正将是 u^2 项 (因为 u 指数增大, 同时 t 减小). 常数 l 和 s 依赖于 g. 现在我们仅保留 k 和 l 项, 并估计 l 项对 $t(m)$ 的贡献, 我们称为 $\delta t(m)$

$$\begin{aligned}\delta t(m) &= l\int_{-\infty}^{m} u_{m'}\mathrm{d}m' \cong u_0^2\int_{-\infty}^{m} g^{m'}\frac{\mathrm{d}m'}{(m')^{2p}} \\ &\cong u_0^2 g^m \frac{1}{(\ln g)m^{2p}} \cong u_0^2\frac{g^m}{m^{2p}}\end{aligned} \tag{11.61}$$

为了积分, 我们用了 $g^{m'}$ 的变化比 $1/m'$ 快得多的事实, 并用 m^{-2p} 代换 $(m')^{-2p}$. 我们还得比较 $\delta t(m)$ 与 t 在分界线上之值 [式 (11.47)]

$$t \cong \frac{t_0}{m} \quad (m \gg 1) \tag{11.62}$$

从式 (11.61) 和 (11.62) 我们发现, 只要满足下列不等式, 则 δt 是可忽略的.

$$\begin{aligned}u_0^2 g^m/m^{2p} &< t_0 m^{-1} \\ u_0^2 &< t_0 g^{-m}/m^{1-2p}\end{aligned} \tag{11.63}$$

现在让我们把每子单元的单体数目 $G = g^m$ 作为变量. 不等式 (11.63) 可以变换成

$$G < u_0^{-2}/\left|\ln u_0\right|^{1-2p} \tag{11.64}$$

用链滴尺寸 g_B 的语言来说, 这必等价于 $G < g_\mathrm{B}$. 因此:

$$g_\mathrm{B} = u_0^{-2}/\left|\ln u_0\right|^{1-2p} = u_0^{-2}/\left|\ln u_0\right|^{3/11} \tag{11.65}$$

只要 G 小于 g_B, u_0 的效应 (即偏离 Θ 条件) 就是可忽略的. 因此, 式 (11.65) 是链滴尺寸的基本公式. 相关公式最初是由 Riedel 和 Wegner[12], Abrahams 和 Stephen[13], 以及 Wohrer[11] 导出的 (与三相临界点联系, 用了很不相同的语言). 注意假若我们略去弱对数因子 $\left|\ln u_0\right|^{3/11}$, 式 (11.65) 与第 4 章式 (4.53) 讨论过的 r_B (或 g_B) 的初步估算一致, 那里 $v/a^3 = u_0$. 对许多实验来说, 这个初步的估算就足够了. [312]

$T = \widetilde{\Theta}$ 附近的物理性质

对于与三相临界相变 (tricritical phase transition) 有关的问题, 这些微妙的对数效应的实际后果已经详细讨论过[11−13].

高分子方面的理解是不完善的 [14−16]. 最近本书作者提出了一个基于上述链滴概念的定性的相变图像[17]. 其思想是首先估计**链滴之间**的相互作用常数 u 和 t. 利用对应于链滴尺寸的 m 数值 ($g^m = g_{\mathrm{B}}$), 从式 (9.59) 和式 (11.62) 求得它们. 知道了链滴之间的相互作用 u_{B} 和 t_{B}, 我们就可以简单地计算由许多链滴构成的链的尺寸 R. 对大于链滴尺寸的尺度, 链滴的行为可以由 Flory 定理来预言. 例如, 高于 Θ 点时, t_{B} 变为无关紧要, 将 Flory 的式 (1.38) 应用于尺寸为 r_{B} 而排除体积为 $u_{\mathrm{B}} r_{\mathrm{B}}^3$ 的 N/g_{B} 个链滴, 我们可以求得 R. 由于式 (11.65) 中的对数因子, 在尺寸 R 中也出现对数因子. 然而, 这些因子在任何实际的实验中似乎都极难观察到. 另一个有意义的性质是**比热容**. M. Moore[14] 提出一种异常地正比于 $\ln \Theta/\Delta T$ 的比热容. 文献 [17] 中提出了一个稍微不同的结构: **每一个链滴**的自由能的奇异部分就简单为 T . 于是, 对于整条链给出自由能为 $F_{\mathrm{tot}} = NT/g_{\mathrm{B}}$, 从式 (11.65) 得到正比于 $(\ln \Theta/\Delta T)^{3/11}$ 的比热容. 峰值应当对应于 $g_{\mathrm{B}} = N$, 其数量级为 $(\ln N)^{3/11}$.

在写作此书的时候, 这些性质的主要信息来自点格上单链的数值研究[15]. 认为此链是自避的, 但加了位于相邻格座上单体中间的吸引相互作用. 这给出 Θ 点和比热容的极大值 (对于 $T \to \Theta$), 后者可能很好表示为 N 的对数[16]. 但是, 在分析中还不曾料到分数幂 $(\ln N)^{3/11}$ 的可能性.

从实验的观点来看, 对极其稀释链的热测量是不实际的. 可以做到的是用紫外光谱研究单体间的**接触数** N_{c}. N_{c} 基本上正比于 $\partial F_{\mathrm{tot}}/\partial u_0$. 导数 $\partial N_{\mathrm{c}}/\partial T$ 应该显示在 $T = \Theta$ 附近出现一种有趣的异常.

[313] 小结

单链在补偿点 $\widetilde{\Theta}$ 上具有准理想行为. 尺寸 R 的标度如 $N^{1/2}$, 对关联函数 $g(r)$ 按 $1/r$ 减少 (对于 $r \ll R$). 但是即使在 $T = \widetilde{\Theta}$, 三体排斥相互作用依然有效, 其效应 (三维情况下) 是引入单体之间的关联. 两个 (或三个) 单体之间接触的概率以一定的对数因子减小. 在对局域性质 (例如比热容) 敏感的某种测量中, 以及或许在一定的光学性质中, 这些因子可能显示出来.

11.2.3 亚浓溶液和链滴

重正化群可以应用于多链问题. 这里我们以良溶剂中的亚浓溶液为例, 令 $d = 3$. 表征溶液的无量纲参数为 a 和 u, 而体积分数 $\Phi = ca^3$. 在每一条链上, 我们重组单体为相继的子单元, 每一个子单元由 g 个单体构成. 我们得到一组

新值 a_1, u_1 以及在体积 a_1^3 中的子单元数目, 即

$$\Phi_1 = \frac{c}{g} a_1^3 \tag{11.66}$$

接下来把这个过程迭代 m 次. 由此得到的 Φ_m 将被定义为体积 a_m^3 (ca_m^3) 中的平均单体数与一个子单元的单体数 g^m 之比. 当 Φ_m 小于 1 时, 我们实质上是在处理单链问题. 当 $\Phi_m > 1$, 则链间效应变得占主导地位.

连续迭代也可以表示成 (u, Φ) 平面 (图 11.7) 上的径迹. 对于 $\Phi = 0$, u 轴上的各点向着单链不动点 u^* 呈指数收敛. 对于小而非零的初值 Φ, 开初的几次迭代正如单链对于 u 的迭代那样变化很大, 但这里 Φ 增加. 假若 Φ_m 仍然小于 1 (单链行为), 而进一步的迭代将修正这个图像, 于是我们可能逼近 $u_m = u^*$. 当 Φ_m 数量级变为 1, 则我们开始涉及浓密体系, 第 2 章的 Flory 定理对此成立; 有效迭代减少, u 值从接近 u^* 陡降至零附近. 假若我们在 $\Phi_m = 1$ 和 $u_m \sim u^*$ 的水平上停止迭代, 则到了等价于第 3 章中 "链滴" 的子单元. 于是, 链滴的概念能够与重正化群径迹相关. 这里所讨论的例子是有点平凡, 但对于如受限链那种更复杂的体系, 类似的计算将是有意义的. [314]

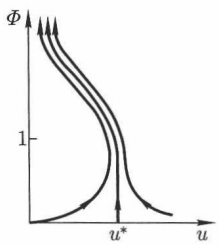


图 11.7 连续迭代在 (u, Φ) 平面上的径迹

参考文献

[1] K. Wilson, J. Kogut, *Phys. Rep.* **12C**, 77 (1974).

[2] S. K. Ma, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 589 (1973). S. K. Ma, *Modern Theory of Critical Phenomena*, W. A. Benjamin, New York, 1976.

[3] 与重正化群过程相近的思想可见于 Z. Alexandrowicz, *J. Chem. Phys.* **49**, 1599 (1968).

[4] M. Gabay, A. Garel, *J. Phys.* (*Paris*) *Lett.* **392**, 123 (1978). Y. Ooro (未发表).

[5] F. Oosawa,*Polyelectrolytes*, Marcel Dekker, New York, 1971. E. Selegny, M. Mandel, U. Strauss, *Polyelectrolytes*, Reidel, Dordrecht, 1974.

[6] P. G. de Gennes *et al.*, *J. Phys.* (*Paris*) **37**, 1461 (1976).

[7] G. Manning, *J. Chem. Phys.* **51**, 924, 934, 3249 (1969).

[8] P. Pfeuty, R. Velasco, P. G. de Gennes, *J. Phys.* (*Paris*) *Lett.* **38L**, 5 (1977).

[9] 参见第 10 章参考文献 [10].

[10] M. Stephen, *Phys. Lett.* **53A**, 363 (1975).

[11] 这些计算的最为详尽的参考文献是 M. Wohrer, 博士论文, Paris, 1976. 索取地址: CEA Saclay, Orme du Merisier, BP No. 2, 91 Gif s/ Yvette, France.

[12] E. Riedel, F. Wegner, *Phys. Rev.* **B7**, 248 (1973).

[13] E. Abrahams, M. Stephen, J. P. Straley, *Phys.Rev.* **B12**, 256 (1975).

[14] 下列文献对于比热容的对数奇异性提出了一个不同的幂: M. A. Moore, *J. Phys.* [315] (*Paris*) **A10**, 305 (1977). 还可参见不同观点: Y. Oono, T. Oyama, *J. Phys. Soc. Japan* **44**, 301(1978).

[15] J. Mazur, F. McCrackin, C. M. Guttman, *Macromolecules* **6**, 859 (1973). D. C. Rapaport, *Macromolecules* **7**, 64 (1974). C. Domb, *Polymer* **15**, 259 (1974).

[16] D. C. Rapaport, *Phys. Lett.* **48A**, 339 (1974). D. C. Rapaport, *J. Phys.* **A10**, 637 (1977).

[17] P. G. de Gennes, *J. Phys.* (*Paris*) *Lett.* **39L**, 299 (1978).

附录

软物质

——1991 年诺贝尔物理学奖讲演稿

P. G. 德热纳

法兰西公学院, 法国, 巴黎

1991 年 12 月 9 日

何为我们所指的软物质? 美国人宁可称为 "复杂流体", 但这是一个相当丑陋的名称, 它易于使青年学生望而生畏. 其实软物质有两个主要特征:

(1) **复杂性**. 从一定原始意义上, 我们可以说, 现代生物学已经由简单模型体系 (细菌) 的研究进入复杂的多细胞组织 (植物、无脊椎动物、有脊椎动物 ……). 类似地, 从 20 世纪上半叶原子物理学的爆炸, 一个自然的副产物就是软物质, 其基础是高分子、表面活性剂、液晶, 同样还有胶体粒子.

(2) **柔性**. 我喜欢通过一个早期的高分子实验对此加以解释, 它起源于亚马孙河流域的印第安人: 他们从三叶胶树上收集树汁, 然后涂到脚上, 令其在短时间内干燥. 您瞧, 他们就有了一双**靴子** (图 A.1)! 从微观的观点看来, 起点



图 A.1　印第安人的靴子[①]

① 原讲稿不包含此图, 它是德热纳亲手绘制的, 摘自 P. G. de Gennes and J. Badoz, Fragile Objects, Copernicus, New York, 1996, p. 4.——译者注

是一组独立的柔性高分子链. 空气中的氧在链间建立了一些 "桥", 这就带来了惊人的变化: 从液体变化为可以承受拉伸的网络结构——现在称之为**橡胶** (法文为 caoutchouc, 直接采用印第安语词的发音). 在此实验中令人吃惊的是这样的事实, 即非常轻微的化学作用都会导致力学性能激烈的变化——这是软物质的典型特征.

当然, 利用另外某些高分子体系, 我们易于建造更刚性的结构. 酶是一个重要实例. 酶有氨基酸很长的序列, 它折叠为紧密的球体. 这些氨基酸中为数不多的几个起关键作用: 它们组成了 "活性位置", 其组建以完成一种特殊形式的催化 (或识别). 一个有趣问题 (多年前由 Jacques Monod 提出) 可叙述如下: 在序列中每一点上有二十种氨基酸可供选择, 希望组建一个受体位置, 这里活性单元应以某种严格方式在空间定位. 我们不能恰好放置这些活性单元, 其原因是: 假若有直接的连接, 各单元就不能实现正确的取向和定位. 因此, 在两个活性单元之间, 我们需要 "间隔基团", 它是一组氨基酸序列, 有足够的变化能力, 允许间隔基团两端活性位置可以很好相对定位. Monod 的问题是: 间隔基团的极小长度是多少?

已经证明[1], 答案是相当明确定义的. 具有魔力的数值在 $13 \sim 14$ 附近. 低于 14 个单元, 您通常不能成功得出所需的构象. 高于 14, 您将有许多可以如此的序列. 讨论是很原始的: 考虑到了排除体积效应, 但是没有清楚认识到稳定酶的另一种要求, 即在内部应选择疏水单元组建, 而外表面必须是亲水的. 然而, 我的猜想是: 这对于魔力数值的改变不会超过 1 个单位. 其实, 当我们观察像肌凝朊这样简单球状蛋白质中间隔单元尺寸时, 可以看到它们离魔力数值都不太远.

现在让我们转到溶液中的柔性高分子, 概述一下它们某些奇特的力学性质. 一个很妙的例子是由 Andrew Keller 和同事[2]完成的四辊实验. 此处, 线团稀溶液承受纯纵向剪切. 假若出口轨迹很好选择 (在出口通道的对轴平面上), 分子将长时间承受应力. 所发现的是: 假若剪切速率 $\dot{\gamma}$ 超过一定阈值 $\dot{\gamma}_c$, 将发生一种突然转变, 介质变成有双折射的. 这就是我已经命名的 "线团–伸直转变"[3]. 当剪切开始使线团打开时, 对于流动的控制就愈强, 于是线团又打得更开 …… 这就导致了一种尖锐的转变. 这里, 我们见到了软物质迷人的另一个方面——在力学和构象之间一种令人惊奇的联系. 其实, Keller 已经证明: (当剪切速率 $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$ 时) 链会很快断裂, 发生在十分接近链中点处——这真是引人注意的结果.

稀线团另一个有趣特点是它们降低湍流损耗的能力. 现今称之为 Toms 效应. 但是, 实际上它是在 Toms 之前由 Karol Mysels[4] 发现的. 我十分高兴, 他今天也在场. 与 M. Tabor 合作, 我们试图提出瀑布状湍流中线团的标度模

型[5], 但我们在力学界的朋友们认为这是不现实的——将来时间会判断什么是正确答案.

对于高分子我已经讲过许多了. 符合逻辑的是同样来讲胶体, 或者按我所喜欢称呼为 "超分散物质". 然而, 我刚就此题目在哥德堡的诺贝尔讨论会上作了另一次讲演, 故将略去这一话题, 尽管在实践上它有巨大的重要性.

让我再转到**表面活性剂**——其分子有两部分: 极性的头是亲水的, 脂肪烃的尾是憎水的. Benjamin Franklin 使用表面活性剂完成过一个美妙的实验: 在 Clapham Common 的一个池塘上, 他倾倒入少量的油酸——这是一种天然表面活性剂, 它趋向于在水-空气界面上形成一层紧密的薄膜. 他测量了覆盖整个池塘所需的油酸体积, 知道了面积, 于是就得出了薄膜的厚度——按我们现在的单位大约是 3 nm. 就我所知, 这是分子尺寸的首次测定. 在今天的时代, 我们溺爱一些极其复杂的玩具, 如核反应堆和同步加速器, 我就特别喜欢向我的学生讲述 Franklin 这种风格的实验.

表面活性剂允许我们保护水的表面, 并能产生美丽的肥皂泡, 会使我们的孩子们十分开心. 对于这些肥皂泡, 我们绝大部分的认知都出自于一个著名的研究集体: Mysels, Shinoda 和 Frankel, 他们就这一题目写过一本书[6]. 不幸, 这本书目前已经很难再找到了——我非常渴望能重印此书.

很久之前, Françoise Brochard, Jean-François Lennon 和我[7]对某些**双层**体系产生了兴趣, 这里我们有两层表面活性剂, 每一层都指向近邻的水中. 与此有关 (虽然更复杂) 的这种类型的体系是红血球. 多年来已经知道, 当在相差下观察时, 这些细胞在**闪烁**——有时候大家相信, 这种闪烁反映出非平衡条件下生命体系的不稳定性. 最终看来, 事情很简单, 不溶性双层最根本的性质是: 在固定表面活性剂数目下它们可使其面积最优化. 于是, 能量对于面积是固定的, 而表面张力趋于零. 这就意味着, 这些发生收缩的细胞或 "小泡" 形状的涨落十分巨大: 这种闪烁正好是非常柔性物体布朗运动的一个实例. Jean-François 完成的工作是测定出闪烁的空间时间关联, 然后证明: 使用无表面张力、而仅有弯曲能量、再加上黏性力的一种模型, 就可以理解这些关联. 这是软物质又一个很好的例子.

实际上, 这是对表面活性剂双层 (由 W. Helfrich 开创), 以及更正式说来对随机表面 (尤其见 D. Nelson) 的许多研究的出发点之一. 这一领域中伟大成就之一是发明了微乳液的 "海绵相"[8,9]. 然而, 总的说来, 更有趣的是向这些人学到了一点, 即在自炫博学的弦论与肥皂的描述之间有一定的交叠!

此刻让我们步入花园的另一个角落——液晶. 这里, 我必须赞颂头两位伟大的先驱: (1) Georges Friedel, 他是精确理解何谓液晶及液晶主要类型的第一个人; (2) Charles Frank, 他 (参考 Ossen 某些早期的工作) 建立了向列相的

弹性理论, 同样还描述了它们为数甚多的拓扑缺陷 (“**位错**”). 此处我只谈论近晶相. Friedel 观察到近晶相一定的缺陷 (“聚焦圆锥”), 他能够证明, 这种结构必须是液态的、等距的、可形变的双层之集合[10]. 按照 100 μm 标尺上的观察, 然后他能够推断出 1 nm 标尺上的正确结构——真是令人惊异的成就.

近晶相很自然带出复杂流体的另一个重要特点——即使在我们今天, 有时也可能**创造出物质的新形式**. 上述的海绵相是一个实例. 另一个引人瞩目的例子是由 R. B. Meyer (约 1975 年在 Orsay) 发明的铁电近晶相. 他设想对于手性分子有一定的分子排列, 它们必定会自动产生带有非零电偶极矩的新相 (即 “C^* 相”). 不到几个月, 我们地区的化学家就合成出正确的分子, 于是第一个铁电液体就诞生了[11]! 当前, 对于显示目的这些材料已经变得非常重要了——它们的转换比我们手表里向列相要快 10^3 倍.

另一个意义远小得多但十分有趣的例子, 是由 M. Veyssié 和 P. Fabre 制备的 “**铁近晶相**”. 起点是一种水基铁流体——即非常细的磁体粒子的悬浮体 (铁流体多年前就已由 R. Rosensweig 所发明, 具有许多惊人的性质). 这里, 所完成的是制备一种 “多层三明治” 结构:

双层|铁流体|双层

一个与此类似的体系, 在磁场 $\boldsymbol{H}$ 作用下, 更欢喜让 $\boldsymbol{H}$ 平行于双层. 于是, (使用偏光显微镜) 去观察 $\boldsymbol{H}$ 垂直于各层的受扰状态的 “三明治” 结构是很有趣的. 当 $\boldsymbol{H}$ 非常小时, 什么也看不到. 但是, 超出很弱的确定阈值 $\boldsymbol{H}_c$ 后, 在视场中生长出像花一样的图形[12]. 我们将此理解为一种两步的过程: (a) 刚超过阈值时, 出现化学波动的不稳定性; (b) 稍后, 出现了聚焦圆锥, 其基本尺寸受原始波动的影响, 但同样也还带有些较小的圆锥 (它们是要准确充满空间所需要的). 这种 “多层三明治” 最终用于检测相当弱的磁场 (约 30 Gs).

请让我继续引述另一种新的 “动物”: 这就是**Janus 微粒**①, 它首次是由 C. Casgrande 和 M. Veyssié 制得的. Janus 神有两副面孔, 而 Janus 微粒也有两面: 一面是非极性的, 而另一面是极性的. 于是, 它们与表面活性剂有一定的共同特点. 但是, 假若我们来讨论由它们制成的薄膜——例如在水–空气界面, 这里也有一点有趣的差别. 传统表面活性剂的紧密薄膜是完全不可穿透的. 另一方面, Janus 微粒的紧密薄膜在粒间总有某些间隙, 允许在两面之间进行化学交换: “皮肤可以呼吸”. 这可能会有某种实用意义.

用于制备 Janus 微粒的第一项技术基于球状粒子, 它有一半嵌入塑料之中, 而在可及的一半进行硅烷化[13]. 这只能生产极微量的材料. 然而, 在

① 音译为杰那斯, 是古罗马神话中看守门户的两面神.——译者注

Goldschmidt[14] 的一个小组研究发明了聪明得多的解决方法: 起点是采集**中空**玻璃球粒 (有商品供应). 将其外表面疏水化, 最后把球粒压碎! 所得的小薄片有一面亲水, 一面憎水. 它们不规则, 但是可以成吨批量生产.

现在我喜欢花几分钟来思考一下软物质研究的风格. 第一个主要特点是有非常简单实验的可能性——符合于 Benjamin Franklin 的精神. 请让我列举两个例子. 头一个涉及**纤维的润湿**. 通常将一根纤维浸入液体然后快速取出, 会出现一串液珠, 于是在一段时间中人们都认为, 绝大多数普通纤维是非润湿性的. F. Brochard 从理论上分析了曲面上的平衡, 并假定对很多实例在纤维上各液滴之间我们应当有一润湿膜. J. M. di Meglio 和 D. Queré 以非常高明的办法[15]确定了薄膜的存在和厚度. 他们创造出一对相邻的液滴 (一大一小), 并证明: 小滴缓慢淌空而进入大滴 (因为毛细现象要求它这样). 测定了这一过程的速度, 他们反过来求出纤维上连接两个液滴的薄膜之厚度: 薄膜上的泊肃叶流动速率对厚度是非常敏感的.

润湿的另一个精细的实验涉及**接触线**——即固体上液滴边缘的**集合模式**. 假若用某些外界作用使接触线畸变, 它将回复到平衡形状, 其弛豫速率依赖于我们所希望研究的畸变的波长. 但是, 我们怎样才能使接触线畸变呢? 我想出一种非常复杂的笨方法, 利用从梳形蒸发金属膜得到的电场, 或者还有另一些更差的办法. 但是, Thierry Ondarcuhu 想出了一种简单方法. (1) 他首先把一大滴液滴置放于固体上制备出无扰的接触线 L; (2) 然后把纤维浸入到同样液体中, 再将它拉出来,(因 Rayleigh 不稳定性) 便得到非常有周期性的液滴串; (3) 把纤维放在固体上, 平行于 L, 在固体上产生了一条液滴线; (4) (将固体倾斜) 推动接触线 L, 直至 L 接触到液滴的那一瞬间, 然后发生并合, 得到了单独一条波动线, 由此可能测定弛豫速度[16].

我已经更强调实验而胜于理论. 当然, 在思考软物质时, 我们需要某种理论. 而且, 事实上软物质和其他领域之间有时出现某些有趣的理论类比. 一个主要的例子应归功于 S. F. Edwards[17]. 他证明在柔性链构象和非相对论粒子轨迹之间有很美妙的对应关系——链的统计权重对应于粒子的传播函数. 在有外势存在情况下, 这两个体系都由完全相同的薛定谔方程所控制! 此观点已经成为高分子统计学随后一切发展的关键.

另一个有趣的类比联系近晶相 A 和超导体, 它是已故的 W. McMillan (我们大家都怀念的伟大科学家) 和我们同时发现的. 后来, T. Lubensky 及其同事[18] 对此进行了艺术家式的开发. 这里, 我们又一次见到物质的一种新形式正被发明! 大家知道, Ⅱ 型超导体在磁场中有量子化涡旋. 这里的类比是我们在其中加入手性溶质的近晶相 A, 手性溶质起磁场的作用. 在某些有利的情况下, 正如 Lubensky 在 1988 年所预示, 这可能产生贯穿有螺旋位错的近晶

相, 即所谓 A* 相, 它只是一年之后才由 Pindak 及同事[19]在实验上发现——真是美妙的成就.

现在请让我结束关于软物质的这种思想感情之旅, 将简要提及我的旅伴. 某些人在半道上相遇, 如 Jean Jacques——液晶的一位伟大发明家, 又如 Karol Mysels——表面活性剂科学中无可争议的大师. 而另一些人伴随我至整个旅程, 如 Henri Benoit 和 Sam Edwards, 他们教导我高分子科学; 又如 Jacques des Cloizeaux 和 Gerard Jannink, 他们就这一题目写出了一本很深入的理论书籍. 最后在旅行伙伴中有一圈内核, 畅游于陆地和海洋的各处, 他们是 Phil Pincus, Shlomo Alexander, Etienne Guyon, Madeleine Veyssié; 最后, 要特别感谢 Françoise Brochard, 她对我的事业至关紧要①.



图 A.2 有关软物质的一幅画

① 这句话德热纳在讲演中是用法语说的, 即 sans laquelle les choses ne seraient que ce qu'elles sont. ——译者注

最后这几行诗不是我的, 而是出自图 A.2 所示的一项软物质实验绘画的作者 Boudin 之手[①]:

"Amusons-nous. Sur la terre et sur l'onde
Malheureux, qui se fait un nom!
Richesse, Honneurs, faux éclat de ce monde,
Tout n'est que boules de savon."

该诗可会意如下:

游戏海洋, 游戏陆上;
不幸啊, 一举天下名扬.
富贵世上, 虚假闪亮;
到头啊, 都是皂泡一场.

今天, 作为结语, 没有比这更加恰如其分了.

参考文献

[1] P. G. de Gennes, in Pvor. 2nd Conf. "Physique théorique et Biologie". Editions CNRS, 1969 (15 Quai A. France 75007 Paris, France).[②]

[2] J. Odell, A. Keller, in *Polymer-flow Interactions* (ed. I. Rabin), AIP, New York, 1985; Av. Keller, J. Odell, Coll. Polym. Sci., **263**, 181 (1985).

[3] P. G. de Gennes, J. Chem. Phys., **60**, 5030 (1974).

[4] 关于历史的评述可参见 K. Mysels, Chem. Eng. Prog., Symposium series, 67, 45, (1971).

[5] M. Tabor, P. G. de Gennes, Europhys. Lett., **2**, 519 (1986). P. G. de Gennes, Physica, **140 A**, 9 (1986).

[6] K. Mysels, K. Shinoda, S. Frankel, *Soap Films*, Pergamon, London (1959).

[7] F. Brochard, J. F. Lennon, J. Physique (Paris), **36**, 1035 (1976).

[8] G. Porte, J. Marignan, P. Bassereau, R. May, J. Physique (Paris), **49**, 511 (1988).

① 按照刘寄星研究员的细心考证, 德热纳这里把这幅雕刻画的作者误认为是 19 世纪法国画家 Eugene Boudin (1826—1898) 了, 其实它是 18 世纪法国画家 Daulle Jean 根据 17 世纪法国画家 François Boucher 的画刻制的, 这幅雕刻画现保存在大英博物馆, Boucher 的原画现已丢失.——译者注

② 非法语读者索取及阅读此文献 [1] 是很困难的. 实际上, 当德热纳在准备此讲演的初稿时, 在此处所列参考文献 [1] 是另一篇, 他当时写到: "关于这一工作最新出版物可参见《Introduction to Polymer Dynamics》, Chap. II, Lezione Lincei, Cambridge U. Press, 1990". 此英文书的中译本即本丛书第六辑 —— 德热纳 P G 著. 高分子动力学导引. 吴大诚, 文婉元, 译. 北京: 高等教育出版社, 2013. 第2章为 "组装折叠多肽链特定受体所需氨基酸的极小数目", 有兴趣进一步了解的读者可参阅. —— 译者注

[9] D. Roux, M. E. Cates, Proceedings of the 4th Nishinomya-Yukawa Symposium, Springer (1992).

[10] G. Friedel, Annales de Physique, **18**, 273 (1922).

[11] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller, J. Physique L., **36**, 69 (1975).

[12] P. Fabre, C. Casagrande, M. Veyssié, V. Cabuil, R. Massart, "Ferrosmectics : A new Magnetic and Mesomorphic Phase", Phys. Rev. Lett., **64**, 539 (1990).

[13] C. Casagrande, M. Veyssié, C. R. Acad. Sci. (Paris), **306** II, 1423 (1988). C. Casagrande, P. Fabre, M. Veyssié, E. Raphael, Europhys. Lett., **9**, 251 (1989).

[14] B. Grüining, U. Goldschmidt, G. Koerner, G. Rössmy, US Patent No 4, 715, 986 (Dec 1987).

[15] J. M. di Meglio, C. R. Acad. Sci. (Paris), **303** II, 437 (1986).

[16] T. Ondarcuhu, M. Veyssié, Nature, **352**, 418 (1991).

[17] S. F. Edwards, Proc. Phys. Sot. (London), **85**, 613 (1965).

[18] S. R. Renn, T. Lubensky, Phys. Rev., **A 38**, 2132 (1988).

[19] J. W. Goodby, M. A. Waugh, S. M. Stein, E. Chin, R. Pindak, J. S. Patel, J. Am. Chem. Soc., **111**, 8119 (1989).

人名索引

索引页码为本书页边方括号中的页码,对应英文原版书的页码

Abrahams, E., 312
Adam, M., 176, 185, 211
Adelman, M., 200
Allen, G., 129
Anderson, E., 227
Astarita, G., 187

Balard, D., 61
Barrett, A. J., 45
Beinert, G., 130
Belkebir-Mrani, A., 130, 157
Benedek, G., 14, 214, 215
Benoît, H., 16, 156
Berry, G., 232, 236
Birshtein, T., 23
Bly, D. D., 20, 52
Boue, F., 13, 62, 263
Brehm, G., 182
Brochard, F., 97, 171, 193, 197, 211
Bryce, T., 133
Bueche, A. M., 197
Bueche, F., 222
Burch, D. J., 78
Burchard, W., 138
Burford, R. J., 41

Casagrande, M., 99
Cassasa, E. F., 35
Cerf, R., 199, 200, 201
Chin, J. C., 51
Chu, B., 121, 213
des Cloizeaux, J., 15, 16, 42, 78, 177, 281, 286
Cotton, J. P., 61, 115, 118, 120

Daoud, M., 50, 79, 81, 82, 85, 91, 118, 176, 272
Daoudi, S., 157, 192, 193
Daune, M., 210, 211
Debye, P., 37, 197
Delsanti, M., 176, 185, 212
Derham, K., 122
Deutch, J., 83
Dev, S., 141
Di Marzio, S., 35
Dobson, G. R., 137, 142
Doi, M., 223, 224, 236
Domb, C., 14, 45, 152

Douglass, D., 227
Dubault, A., 99
Dubois-Violette, E., 179

Edwards, S. F., 14, 43, 57, 73, 85, 122, 136, 222, 223, 224, 245, 259
Egerton, P., 129
Epenbeck, J., 14
Essam, J. W., 138

Farnoux, B., 82, 85, 115
Ferrell, R., 174
Ferry, J., 13, 165, 171, 172, 185, 186, 219, 223, 227
Feshbach, H., 247
Feynman, R. P., 247
Fisch, R., 142
Fisher, M. E., 41, 269, 270
Flory, P., 13, 20, 31, 43, 54, 69, 102, 129, 134, 146, 152, 153
Fournet, G., 109
Fox, T., 232, 236, 237
Frank, F. C., 191
Freed, K., 200
Frisch, H. L., 133
Frisch, K., 133

Gabay, M., 299
Gans, P. J., 39
Garel, A., 299
de Gennes, P. G., 14, 16, 35, 46, 50, 51, 62, 88, 93, 99, 112, 126, 131, 137, 141, 146, 147, 165, 168, 171, 179, 188, 190, 197, 202, 211, 217, 223, 224, 232, 235, 245, 266, 287, 300, 303
Goldsbrough, J., 122
Gordon, M., 122, 137, 138, 141, 142
Graessley, W., 13, 219, 222, 237, 238
Grant, J. W., 222
Greco, R., 223, 227
Green, M., 223
de Groot, S., 193, 194
Guinier, A., 109
Guttman, A., 51
Guttman, C. M., 312

Halperin, B., 240
Harris, A. B., 142, 146, 147
Hermans, J. J., 46, 180
Hervet, H., 229
Herz, J., 130
Hild, G., 130
Hinch, E. J., 191
Hiramatsu, H., 43
Hocker, L., 214
Hoeve, C., 35
Hohenberg, P., 240
Huggins, M., 69

Ishimoto, C., 158
Ishiwata, S., 158

Jacob, M., 210, 211
Jannink, G., 15, 16, 62, 118, 176, 263
Joanny, J. F., 111
Jones, A., 182
Jones, I. S., 256
Judd, M., 141

Kajiwara, K., 138, 141
Kalal, J., 138
Katchalsky, A., 46
Kawasaki, K., 172, 174, 176, 213
Kennedy, J., 138
Kirkpatrick, S., 138
Kirkwood, J., 165, 173, 208

Kirste, R., 61
Klein, J., 226, 235
Klenine, S., 210, 211
Kogut, J., 290, 299
Koningsveld, R., 103
Kramer, O., 223, 227
Kramers, H. A., 187, 199
Krause, S., 100
Krempner, D., 133
Kronberg, B., 99
Kuhn, H., 168, 199
Kuhn, W., 46, 168, 199
Kunzie, D., 46
Kuwahara, N., 121, 213
Kwei, T., 100, 133

Landau, L., 182, 189, 194
Langevin, D., 81
Lao, Q., 213
Last, B., 141, 142
Leger, L., 229
Le Guillou, J. C., 45
Leighton, R., 247
Leray, J., 200
Lifshitz, I., 182, 189, 194
Lovesey, S., 13
Lubensky, T., 87, 151

Ma, S. K., 290, 305
McCall, D., 227
McCrackin, F., 312
McInnes, D., 201
McKenzie, D., 41
Mackley, M., 191
Maconnachie, A., 13
Manning, G., 300
Mark, P., 52
Marruci, G., 237
Marshall, W., 13
Massa, D., 185
Mazur, J., 312
Mazur, P., 193, 194
Messiah, A., 288
Meyehoff, G., 176, 185
Middlemiss, K., 52
Miinomi, M., 223
Moore, M., 41, 78, 254, 312
Morse, P., 247
Munch, J. P., 157, 214

Neira, R., 223, 227
Nicodemo, L., 187
Nierlich, M., 115
Nishi, T., 100

Ohmine, I., 83
Okano, K., 43
Oosawa, F., 299, 300
Orr, W. J., 29
Orwoll, R., 168
Overbeek, J., 46

Paul, D., 141
Peniche-Covacs, C., 141
Peterlin, A., 237
Peyser, P., 35
Pfeuty, P., 46, 146, 269, 303
Pincus, P., 47, 188
Pines, D., 245
Ptitsyn, O., 23

Rapaport, D. C., 312
Rempp, P., 130
Richards, R. W., 13
Richmond, P., 256
Riedel, E., 312

Riseman, J., 174
Robert, R., 100
Robinson, R., 259
Rogovina, L., 135
Rondelez, F., 80, 229
Rouse, P. E., 165
Rubin, M. H., 87
Rubin, R., 35

Sands, M., 247
Sarti, G., 237
Schrag, J., 185
Scott, R. L., 103
Seitz, W. A., 51
Shen, M., 223
Silbergerg, A., 35
Silbey, R., 83
Slonimskii, G., 135
Stainby, G., 133
Stanley, H. E., 110, 112, 121, 265, 270
Stauffer, D., 137, 139
Stephen, M., 217, 308, 312
Stockmayer, W. H., 13, 38, 111, 137, 139, 142, 146, 165, 168, 182
Straley, J., 217
Stokes, R., 259

Tagami, Y., 35
Tanaka, T., 158, 214, 215
Tanford, C., 181, 187
Thouless, D., 141, 142
Titomanlio, G., 237
Tobolsky, A., 223
Torrie, G., 52
Toulouse, G., 146, 269
Toy, L., 223

Vail, J. G., 130
Van Esker, M., 102
Van Hove, L., 177, 239
Varoqui, R., 210, 211
Velasco, R. M., 46, 303
Verdier, P., 168
Vrij, A., 102

Wada, E., 43
Wall, F. T., 14, 39, 51
Walsh, D., 129
Wegner, F., 312
Weill, G., 177
Whittington, S., 51, 52
Wiegel, F., 246
Wilson, K., 290, 299
Windwer, S., 39, 52

Yvon, J., 260

Zimm, B., 165, 171, 181, 185
Zinn Justin, J., 45

中英对照主题索引

索引页码为本书页边方括号中的页码,对应英文原版书的页码

Kuhn 内摩擦理论　Kuhn theorem, for internal friction, 168, 171
Rouse 模型,链动力学的 Rouse 模型　Rouse model, for chain dynamics, 165
SCF 基态占优　dominance, of ground state in SCF
　SCF 基态占优计算　calculations, 250, 254
Zimm 弛豫时间　Zimm relaxation time, 181
Θ 点　theta point
　$T = \Theta$ 时亚浓溶液　semi-dilute solutions at $T = \Theta$, 118
　Θ 点 Flory 图景　Flory picture, 115
　Θ 点的重正化群描述　renormalization group description, 304
　Θ 点时溶剂中高分子混合物　polymer mixture in a Θ solvent, 126
　Θ 点与理想状态的偏差　deviation from ideality at the, 116, 305
　更高阶相互作用的 Θ 点位移　shift due to higher order interactions, 115, 304

A

奥林匹克凝胶　Olympic gels, 132

B

标度律 (动态), 见动态标度律　scaling laws (dynamic), *see* dynamical scaling laws
标记技术　labeling techniques
　标记与未标记链混合物的标记技术　mixtures of labeled and unlabeled chains, 66
　氘化的标记技术　deuteration, 13
　熔体的标记技术　in melts, 62

C

缠结　entanglements

缠结的影响 effects, 219
缠结间距 distance between, 221, 222, 228
沉淀 precipitation
沉淀与凝胶竞争 competition with gelation, 148
溶剂中高分子的沉淀 of polymer in solvent, 121
沉降系数 sedimentation coefficients, 208
弛豫模式 relaxation modes
单链的弛豫模式 for single chain, 165, 171, 178, 179
蛇行链的弛豫模式 for a reptating chain, 225, 226
亚浓溶液的弛豫模式 for semi-dilute solutions, 205

D

第二位力系数 Virial coefficient (2nd)
浓密体系中溶剂的第二位力系数 of the solvent in a concentrated system, 75
线团的第二位力系数 of coils, 77
动态标度律 dynamical scaling laws
单链的动态标度律 for a single chain, 173
内部模式的动态标度律 internal modes, 178
瞬态伸长链的动态标度律 chains in transient elongation, 191
微孔中的链的动态标度律 chains in pores, 193
对关联 pair correlations
Θ 点附近的对关联 near the Θ point, 118
理想链中的对关联 in an ideal chain, 36
凝胶中的对关联 in gels, 153
熔体中关联空穴与对关联 and correlation hole in melts, 63
响应函数与对关联 and response functions, 260
真实链 (良溶剂) 中的对关联 in a real chain (good solvents), 42
自旋体系的对关联 for spin systems, 276
多分散性 polydispersity
Cloizeaux 技巧与多分散性 and the des Cloizeaux trick, 282
多分散性定义 definition, 20
共溶点附近的多分散性效应 effects near a consolute point, 110, 286

E

二维问题 two-dimensional problems
熔体微扰计算的二维问题 perturbation calculations for melts, 60
熔体中关联空位的二维问题 correlation hole in melts, 66
亚浓溶液二维问题 semi-dilute solutions, 96

F

范德瓦尔斯相互作用 van der Waals interactions
范德瓦尔斯相互作用对吸附的影响 effect on adsorption, 52
范德瓦尔斯相互作用与 Flory 参数的符号 and sign of the Flory parameter, 72
放大因子 enhancement factor
放大因子的定义 definition, 39
环形结构放大因子的缺失 absence for ring structures, 41, 295
分凝效应 segregation effects
分凝效应的基本特点 general features, 98, 103
高分子 A 加 B 混合物的分凝效应 in polymer mixtures A plus B, 103
凝胶的分凝效应 in gels, 148
弱分凝效应 cases of weak, 100

G

高分子混合物的相容性, 高分子混合物的部分相容性 compatibility in polymer mixtures, cases of partial, 100
高分子流动效应 flow effects on polymers
横向流动及熔体的高分子流动效应 transverse flows and melts, 237
纵向流动及稀溶液的高分子流动效应 longitudinal flows and dilute solutions, 186, 193
高分子熔体 polymer melts
高分子熔体的无规相计算 random phase calculations for, 262, 263
高分子熔体动态标度律 dynamical scaling laws for, 221, 222
高分子熔体关联空位 correlation hole in, 63
高分子熔体中链的理想行为 ideal behavior of chains, 54
高分子在多孔介质中的行为的动力学效应 porous media, behavior of polymers in dynamical effects, 193
亚浓溶液中高分子在多孔介质中的行为 semi-dilute solution, 88
高斯链, 见理想链 Gaussian chains, *see* ideal chains
共存曲线 coexistence curves, 105, 108, 114, 121, 124
关联, 见对关联 correlations, *see* pair correlations
管道 tube
缠结的有效管道 effective (for entanglements), 224
管道更新 renewal, 235
受限于管道中的链 chains confined in, 34, 49, 88, 193
光散射 light scattering
弹性光散射 elastic, 38

非弹性光散射 inelastic, 13, 38, 177, 180
光子拍频实验, 见光散射 photon beat experiments, *see* light scattering

H

耗尽层 depletion layer
耗尽层的标度预示 scaling predictions for, 86
自洽场模型的耗尽层 in a self-consistent field model, 255
混合物 mixtures
长链与短链混合物 long chain plus short chain, 59
高分子 A 加高分子 B 混合物 polymer A plus polymer B, 103
高分子 A 加高分子 B 与溶剂混合物 polymer A plus polymer B plus solvent, 123
高分子与溶剂混合物 polymer plus solvent, 69

J

交叠浓度阈值 (c^*) overlap threshold (c^*)
良溶剂交叠浓度阈值 for good solvents, 119
受限链交叠浓度阈值 for confined chains, 89
无热溶剂的交叠浓度阈值 for athermal solvents, 76
交联 crosslinking
高分子熔体交联的临界指数 of polymer melts, critical exponents, 146
特殊基体的交联 in special matrices, 131
界面效应 interfacial effects
高分子与不良溶剂的界面效应 polymer plus poor solvent, 123
亚浓溶液与壁的界面效应 semi-dilute solutions plus wall, 86
静态标度律 scaling laws (static)
Θ 区的静态标度律 in the Θ region, 119
静态标度律的符号 notation, 26
两种高分子混合物与溶剂的静态标度律 for two polymers plus solvent, 125, 127
溶胶 – 凝胶转变的静态标度律 for the sol-gel transition, 138, 140
溶胀链的静态标度律 for swollen chains, 39, 43
亚浓溶液的静态标度律 for semi-dilute solutions, 78, 85
聚电解质 polyelectrolytes, 299

K

扩散系数 diffusion coefficient
缠结体系的自扩散系数 self-diffusion in entangled systems, 227
单链扩散系数 for a single chain, 173, 175
各种类型的扩散系数 various types of, 208

共溶临界点附近的扩散系数 near a consolute critical point, 212
管道扩散系数 tube diffusion, 225
凝胶的扩散系数 in gels, 214
亚浓溶液中的合作扩散系数 cooperative, in semi-dilute solutions, 210

L

理想链 ideal chains
理想链的吸附 adsorption of, 35
受限条件下的理想链 under constraints, 33, 34
自由理想链 free, 29, 32
链滴 blobs
Θ 点附近的链滴 near the Θ point, 120, 311
受拉力作用的单链链滴 for a single chain under traction, 47
受限链的链滴 for confined chains, 50
亚浓溶液的链滴 for semi-dilute solutions, 81
链柔性 flexibility of chains
动态柔性 dynamic, 24
静态柔性 static, 21
临界点 critical points
高分子体系的临界点 in polymer systems, 108, 115, 124, 126
临界点的动力学 dynamics at, 212
临界点的涨落 fluctuations, 121
临界指数 critical exponents
磁现象的临界指数 in magnetism, 267
自避行走的临界指数 in self-avoiding walks, 39, 42
硫化, 硫化的临界指数 vulcanization, critical exponents for, 146

N

内摩擦 internal friction
内摩擦的 Cerf 形式 Cerf form for, 198, 199
内摩擦的理论模型 theoretical models, 200
内摩擦的缺点 weakness of, 167
黏度 viscosity
单链黏度的频率依赖性 frequency dependence (single chain), 185
内黏度 internal, 199
熔体黏度 of melts, 222, 236
稀溶液的黏度 of dilute solutions, 38, 183
凝胶的 Flory 理论 Flory theory of gels

凝胶的 Flory 理论判据 critique of, 153, 154
凝胶的 Flory 理论小结 summary, 152
凝胶化 gelation
凝胶化的经典图景 classical picture, 137
凝胶化的逾渗模型 precolation model, 137
凝胶化与硫化 and vulcanization, 146
凝胶化与逾渗 and precipitation, 168
凝胶化现象中的团簇 cluster, in gelation phenomena, 138
纽结 knots
纽结与 Θ 点动力学 and dynamics at the Θ point, 171
纽结与奥林匹克凝胶 and Olympic gels, 132

P

排除体积 excluded volume
单链排除体积的 Flory 计算 Flory calculation for single chain, 43
排除体积的参数及定义 parameter, definition, 50, 73, 290
排除体积的微扰计算 perturbation calculation, 45
排除体积效应的标度律 effects, scaling laws, 39, 42
排除体积与临界现象的关系 relation to critical phenomena, 275

Q

迁移率 mobility
单链迁移率 of a single chain, 176
蛇行链迁移率 of a reptating chain, 227
受限链迁移率 of a confined chain, 197
受限于管道中的链流动性 in a "tube", 225
取向致流效应 backflow effects
单链的取向致流效应 for a single chain, 171, 175
管道中的取向致流效应 in a tube, 194
临界现象中的取向致流效应 in critical phenomena, 240
亚浓溶液中的取向致流效应 in semi-dilute solutions, 208

R

溶剂 solvents
不良溶剂 poor, 113
良溶剂 good, 72
溶剂对凝胶的影响 effect on gelation, 148
无热溶剂 athermal, 72
溶胶–凝胶转变, 见凝胶化 sol-gel transition, *see* gelation

溶液的 Flory-Huggins 理论 Flory-Huggins theory of solutions
Flory-Huggins 理论的相互作用参数 χ interaction parameter χ, 71
Flory-Huggins 理论对高分子共混熔体有效性 validity for mixed polymer melts, 112
Flory-Huggins 理论基本特点 general features, 69, 101
Flory-Huggins 理论判据 critique of, 76, 115

S

熵 entropy
理想链的熵 of ideal chains, 29, 31
良溶剂中真实链的熵 real chains in good solvents, 39
受限真实链的熵 real confined chains, 35, 51
蛇行 reptation
蛇行模型 model, 223
蛇行与管道更新的竞争 competition with tube renewal, 234
蛇行终止时间的计算 calculation of terminal time, 224
支化链的蛇行 for a branched chain, 230
渗透压 osmotic pressures
Flory-Huggins 图景中渗透压 in the Flory-Huggins picture, 74
渗透压位力展开 virial expansion, 77
亚浓溶液中渗透压标度形式 scaling form in semi-dilute solution, 79
受限链 confined chains
良溶剂中的受限链 in good solvents, 49, 193
受限理想链 ideal, 34, 250
四维附近的 ε 展开 epsilon expansion (near four dimension), 298

T

弹性模量 elastic modulus
凝胶的弹性模量 of gels, 140, 156
瞬态网络弹性模量 of transient networks, 221

W

网目尺寸 mesh size,
亚浓溶液的筛网尺寸 in semi-dilute solutions, 80
微扰计算 perturbation calculations
单链的微扰计算 for a single chain, 45
熔体中一条链的微扰计算 for one chain in a melt, 59, 60
四维附近的微扰计算 near four dimensions, 298
无管虹吸 tubeless siphon, 187

无规网络, 无规网络的电学性质 random networks, electrical properties, 141
无规行走 random walks
理想无规行走 ideal, 29
受限几何条件中无规行走 in confined geometries, 34
自避无规行走 self-avoiding, 39

X

吸附 adsorption
理想单链的吸附 of a single ideal chain, 35
吸附的自洽场图景 in a self-consistent field picture, 252, 256
真实链的吸附 of a single real chain, 51
相互作用屏蔽 screening of interactions
高分子熔体的相互作用屏蔽 in polymer melts, 56
相互作用屏蔽的简化方法 simplified approach, 85
相互作用屏蔽的全无规相计算 full random-phase calculation, 262
相图 phase diagrams
高分子 A 加高分子 B 加溶剂相图 polymer plus polymer plus solvent, 124
高分子加高分子相图 polymer plus polymer, 106
高分子加溶剂相图 polymer plus solvent, 108, 114
凝胶化对沉淀的相图 gelation versus precipitation, 148
星形高分子 star-shaped polymers
星形高分子的中子散射 neutron scattering by, 156
星形高分子动力学 dynamics, 230
序参数 ψ order parameter ψ
高分子统计学中的序参数 for polymer statistics, 287
平均场泛函序参数 mean field functional, 254
选择抽取法 decimation method
Θ 点的选择抽取法 at the Θ point, 304
聚电解质的选择抽取法 polyelectrolytes, 299
良溶剂中性链的选择抽取法 for neutral chains in good solvents, 290

Y

哑铃图景 dumbbell picture
单链的哑铃图景 for a single chain, 179
亚浓溶液 semi-dilute solutions
良溶剂与不良溶剂交界处的亚浓溶液 crossover between good and poor solvents, 119
良溶剂中亚浓溶液的标度律 scaling laws in good solvents, 78, 82

亚浓溶液的定义 definition, 78
亚浓溶液中的屏蔽 screening in, 85
亚浓溶液中化学势 chemical potentials, in semi-dilute solutions, 104
亚稳界线 spinodal curve
不良溶液亚稳界线 of solutions in poor solvents, 122
凝胶动力学的亚稳界线 of gels, dynamics, 215
凝胶静力学的亚稳界线 of gels, statics, 158
亚稳界线定义与限制 definition and limitations, 107
液体动力学半径 hydrodynamic radius, 38, 176, 183
荧光探针的假定实验 fluorescent probes, proposed experiments
界面问题的荧光探针的假定实验 for interfacial problems, 88
亚浓溶液的荧光探针的假定实验 in semi-dilute solutions, 83
逾渗 percolation
弹性网络与逾渗 and elastic networks, 141
凝胶化逾渗模型 model for gelation, 137
逾渗指数 exponents, 139

Z

支化高分子 branched polymers
支化高分子的化学方法 chemical pathways for, 129
支化高分子的蛇行 reptation of, 230
支化高分子的树近似 tree approximation for, 137, 142
支化高分子与逾渗 and percolation, 138
终止时间 (力学弛豫) terminal time (for mechanical relaxation)
蛇行模型的终止时间 reptation model, 223
稀释对终止时间的效应 effects of dilution, 227
支化体系的终止时间 for branched systems, 232
终止时间的标度律 scaling laws, 222
终止时间定义 definition, 221
子单元, 见选择抽取法 subunits, *see* decimation method
自避行走, 见无规行走 self-avoiding walks, *see* random walks
自洽计算 self-consistent calculations
单链自洽计算的 Flory 方法 Flory method for single chain, 43
对关联的自洽计算 for pair correlations, 262
基态占优简化情形的自洽计算 simplified situations with ground state dominance, 254
自洽计算的正规原理 formal principles, 245
单链高分子在多孔介质中的行为 single chain, 34, 49

英中对照主题索引

索引页码为本书页边方括号中的页码,对应英文原版书的页码

adsorption 吸附
in a self-consistent field picture, 252, 256 吸附的自洽场图景
of a single ideal chain, 35 理想单链的吸附
of a single real chain, 51 真实链的吸附

backflow effects 取向致流效应
for a single chain, 171, 175 单链的取向致流效应
in a tube, 194 管道中的取向致流效应
in critical phenomena, 240 临界现象中的取向致流效应
in semi-dilute solutions, 208 亚浓溶液中的取向致流效应
blobs 链滴
for a single chain under traction, 47 受拉力作用的单链链滴
for confined chains, 50 受限链的链滴
for semi-dilute solutions, 81 亚浓溶液的链滴
near the Θ point, 120, 311 Θ 点附近的链滴
branched polymers 支化高分子
and percolation, 138 支化高分子与逾渗
chemical pathways for, 129 支化高分子的化学方法
reptation of, 230 支化高分子的蛇行
tree approximation for, 137, 142 支化高分子的树近似

chemical potentials, in semi-dilute solutions, 104 亚浓溶液中化学势
cluster, in gelation phenomena, 138 凝胶化现象中的团簇
coexistence curves, 105, 108, 114, 121, 124 共存曲线

compatibility in polymer mixtures, cases of partial, 100 高分子混合物的相容性, 高分子混合物的部分相容性
confined chains 受限链
ideal, 34, 250 受限理想链
in good solvents, 49, 193 良溶剂中的受限链
correlations, *see* pair correlations 关联, 见对关联
critical exponents 临界指数
in magnetism, 267 磁现象的临界指数
in self-avoiding walks, 39, 42 自避行走的临界指数
critical points 临界点
dynamics at, 212 临界点的动力学
fluctuations, 121 临界点的涨落
in polymer systems, 108, 115, 124, 126 高分子体系的临界点
crosslinking 交联
in special matrices, 131 特殊基体的交联
of polymer melts, critical exponents, 146 高分子熔体交联的临界指数

decimation method 选择抽取法
at the Θ point, 304 Θ 点的选择抽取法
for neutral chains in good solvents, 290 良溶剂中性链的选择抽取法
polyelectrolytes, 299 聚电解质的选择抽取法
depletion layer 耗尽层
in a self-consistent field model, 255 自洽场模型的耗尽层
scaling predictions for, 86 耗尽层的标度预示
diffusion coefficient 扩散系数
cooperative, in semi-dilute solutions, 210 亚浓溶液中的合作扩散系数
for a single chain, 173, 175 单链扩散系数
in gels, 214 凝胶的扩散系数
near a consolute critical point, 212 共溶临界点附近的扩散系数
self-diffusion in entangled systems, 227 缠结体系的自扩散系数
tube diffusion, 225 管道扩散系数
various types of, 208 各种类型的扩散系数
dominance, of ground state in SCF SCF 基态占优
calculations, 250, 254 SCF 基态占优计算
dumbbell picture 哑铃图景
for a single chain, 179 单链的哑铃图景
dynamical scaling laws 动态标度律
chains in pores, 193 微孔中的链的动态标度律

chains in transient elongation, 191 瞬态伸长链的动态标度律
for a single chain, 173 单链的动态标度律
internal modes, 178 内部模式的动态标度律

elastic modulus 弹性模量
of gels, 140, 156 凝胶的弹性模量
of transient networks, 221 瞬态网络弹性模量
enhancement factor 放大因子
absence for ring structures, 41, 295 环形结构放大因子的缺失
definition, 39 放大因子的定义
entanglements 缠结
distance between, 221, 222, 228 缠结间距
effects, 219 缠结的影响
entropy 熵
of ideal chains, 29, 31 理想链的熵
real chains in good solvents, 39 良溶剂中真实链的熵
real confined chains, 35, 51 受限真实链的熵
epsilon expansion (near four dimension), 298 四维附近的 ε 展开
excluded volume 排除体积
effects, scaling laws, 39, 42 排除体积效应的标度律
Flory calculation for single chain, 43 单链排除体积的 Flory 计算
parameter, definition, 50, 73, 290 排除体积的参数及定义
perturbation calculation, 45 排除体积的微扰计算
relation to critical phenomena, 275 排除体积与临界现象的关系

flexibility of chains 链柔性
dynamic, 24 动态柔性
static, 21 静态柔性
Flory theory of gels 凝胶的 Flory 理论
critique of, 153, 154 凝胶的 Flory 理论判据
summary, 152 凝胶的 Flory 理论小结
Flory-Huggins theory of solutions 溶液的 Flory-Huggins 理论
critique of, 76, 115 Flory-Huggins 理论判据
general features, 69, 101 Flory-Huggins 理论基本特点
interaction parameter χ, 71 Flory-Huggins 理论的相互作用参数 χ
validity for mixed polymer melts, 112 Flory-Huggins 理论对高分子共混熔体有效性
flow effects on polymers 高分子流动效应

longitudinal flows and dilute solutions, 186, 193 纵向流动及稀溶液的高分子流动效应
transverse flows and melts, 237 横向流动及熔体的高分子流动效应
fluorescent probes, proposed experiments 荧光探针的假定实验
for interfacial problems, 88 界面问题的荧光探针的假定实验
in semi-dilute solutions, 83 亚浓溶液的荧光探针的假定实验

Gaussian chains, *see* ideal chains 高斯链, 见理想链
gelation 凝胶化
and precipitation, 168 凝胶化与逾渗
and vulcanization, 146 凝胶化与硫化
classical picture, 137 凝胶化的经典图景
precolation model, 137 凝胶化的逾渗模型

hydrodynamic radius, 38, 176, 183 液体动力学半径

ideal chains 理想链
adsorption of, 35 理想链的吸附
free, 29, 32 自由理想链
under constraints, 33, 34 受限条件下的理想链
interfacial effects 界面效应
polymer plus poor solvent, 123 高分子与不良溶剂的界面效应
semi-dilute solutions plus wall, 86 亚浓溶液与壁的界面效应
internal friction 内摩擦
Cerf form for, 198, 199 内摩擦的 Cerf 形式
theoretical models, 200 内摩擦的理论模型
weakness of, 167 内摩擦的缺点

knots 纽结
and dynamics at the Θ point, 171 纽结与 Θ 点动力学
and Olympic gels, 132 纽结与奥林匹克凝胶
Kuhn theorem, for internal friction, 168, 171 Kuhn 内摩擦理论

labeling techniques 标记技术
deuteration, 13 氘化的标记技术
in melts, 62 熔体的标记技术
mixtures of labeled and unlabeled chains, 66 标记与未标记链混合物的标记技术

light scattering 光散射
elastic, 38 弹性光散射
inelastic, 13, 38, 177, 180 非弹性光散射

mesh size, 网目尺寸
in semi-dilute solutions, 80 亚浓溶液的筛网尺寸
mixtures 混合物
long chain plus short chain, 59 长链与短链混合物
polymer A plus polymer B plus solvent, 123 高分子 A 加高分子 B 与溶剂混合物
polymer A plus polymer B, 103 高分子 A 加高分子 B 混合物
polymer plus solvent, 69 高分子与溶剂混合物
mobility 迁移率
in a "tube", 225 受限于管道中的链流动性
of a confined chain, 197 受限链迁移率
of a reptating chain, 227 蛇行链迁移率
of a single chain, 176 单链迁移率

Olympic gels, 132 奥林匹克凝胶
order parameter ψ 序参数 ψ
for polymer statistics, 287 高分子统计学中的序参数
mean field functional, 254 平均场泛函序参数
osmotic pressures 渗透压
in the Flory-Huggins picture, 74 Flory-Huggins 图景中渗透压
scaling form in semi-dilute solution, 79 亚浓溶液中渗透压标度形式
virial expansion, 77 渗透压位力展开
overlap threshold (c^*) 交叠浓度阈值 (c^*)
for athermal solvents, 76 无热溶剂的交叠浓度阈值
for confined chains, 89 受限链交叠浓度阈值
for good solvents, 119 良溶剂交叠浓度阈值

pair correlations 对关联
and correlation hole in melts, 63 熔体中关联空穴与对关联
and response functions, 260 响应函数与对关联
for spin systems, 276 自旋体系的对关联
in a real chain (good solvents), 42 真实链 (良溶剂) 中的对关联
in an ideal chain, 36 理想链中的对关联
in gels, 153 凝胶中的对关联

near the Θ point, 118 Θ 点附近的对关联
percolation 逾渗
and elastic networks, 141 弹性网络与逾渗
exponents, 139 逾渗指数
model for gelation, 137 凝胶化逾渗模型
perturbation calculations 微扰计算
for a single chain, 45 单链的微扰计算
for one chain in a melt, 59, 60 熔体中一条链的微扰计算
near four dimensions, 298 四维附近的微扰计算
phase diagrams 相图
gelation versus precipitation, 148 凝胶化对沉淀的相图
polymer plus polymer plus solvent, 124 高分子 A 加高分子 B 加溶剂相图
polymer plus polymer, 106 高分子加高分子相图
polymer plus solvent, 108, 114 高分子加溶剂相图
photon beat experiments, *see* light scattering 光子拍频实验, 见光散射
polydispersity 多分散性
and the des Cloizeaux trick, 282 Cloizeaux 技巧与多分散性
definition, 20 多分散性定义
effects near a consolute point, 110, 286 共溶点附近的多分散性效应
polyelectrolytes, 299 聚电解质
polymer melts 高分子熔体
correlation hole in, 63 高分子熔体关联空位
dynamical scaling laws for, 221, 222 高分子熔体动态标度律
ideal behavior of chains, 54 高分子熔体中链的理想行为
random phase calculations for, 262, 263 高分子熔体的无规相计算
porous media, behavior of polymers in dynamical effects, 193 高分子在多孔介质中的行为的动力学效应
semi-dilute solution, 88 亚浓溶液中高分子在多孔介质中的行为
precipitation 沉淀
competition with gelation, 148 沉淀与凝胶竞争
of polymer in solvent, 121 溶剂中高分子的沉淀

random networks, electrical properties, 141 无规网络, 无规网络的电学性质
random walks 无规行走
ideal, 29 理想无规行走
in confined geometries, 34 受限几何条件中无规行走
self-avoiding, 39 自避无规行走
relaxation modes 弛豫模式

for a reptating chain, 225, 226 蛇行链的弛豫模式
for semi-dilute solutions, 205 亚浓溶液的弛豫模式
for single chain, 165, 171, 178, 179 单链的弛豫模式
reptation 蛇行
calculation of terminal time, 224 蛇行终止时间的计算
competition with tube renewal, 234 蛇行与管道更新的竞争
for a branched chain, 230 支化链的蛇行
model, 223 蛇行模型
Rouse model, for chain dynamics, 165 Rouse 模型, 链动力学的 Rouse 模型

scaling laws (dynamic), *see* dynamical scaling laws 标度律 (动态), 见动态标度律
scaling laws (static) 静态标度律
for semi-dilute solutions, 78, 85 亚浓溶液的静态标度律
for swollen chains, 39, 43 溶胀链的静态标度律
for the sol-gel transition, 138, 140 溶胶–凝胶转变的静态标度律
for two polymers plus solvent, 125, 127 两种高分子混合物与溶剂的静态标度律
in the Θ region, 119 Θ 区的静态标度律
notation, 26 静态标度律的符号
screening of interactions 相互作用屏蔽
full random-phase calculation, 262 相互作用屏蔽的全无规相计算
in polymer melts, 56 高分子熔体的相互作用屏蔽
simplified approach, 85 相互作用屏蔽的简化方法
sedimentation coefficients, 208 沉降系数
segregation effects 分凝效应
cases of weak, 100 弱分凝效应
general features, 98, 103 分凝效应的基本特点
in gels, 148 凝胶的分凝效应
in polymer mixtures A plus B, 103 高分子 A 加 B 混合物的分凝效应
self-avoiding walks, *see* random walks 自避行走, 见无规行走
self-consistent calculations 自洽计算
Flory method for single chain, 43 单链自洽计算的 Flory 方法
for pair correlations, 262 对关联的自洽计算
formal principles, 245 自洽计算的正规原理
simplified situations with ground state dominance, 254 基态占优简化情形的自洽计算
single chain, 34, 49 单链高分子在多孔介质中的行为
semi-dilute solutions 亚浓溶液

crossover between good and poor solvents, 119 良溶剂与不良溶剂交界处的亚浓溶液
definition, 78 亚浓溶液的定义
scaling laws in good solvents, 78, 82 良溶剂中亚浓溶液的标度律
screening in, 85 亚浓溶液中的屏蔽
sol-gel transition, *see* gelation 溶胶–凝胶转变, 见凝胶化
solvents 溶剂
athermal, 72 无热溶剂
effect on gelation, 148 溶剂对凝胶的影响
good, 72 良溶剂
poor, 113 不良溶剂
spinodal curve 亚稳界线
definition and limitations, 107 亚稳界线定义与限制
of gels, dynamics, 215 凝胶动力学的亚稳界线
of gels, statics, 158 凝胶静力学的亚稳界线
of solutions in poor solvents, 122 不良溶液亚稳界线
star-shaped polymers 星形高分子
dynamics, 230 星形高分子动力学
neutron scattering by, 156 星形高分子的中子散射
subunits, *see* decimation method 子单元, 见选择抽取法

terminal time (for mechanical relaxation) 终止时间 (力学弛豫)
definition, 221 终止时间定义
effects of dilution, 227 稀释对终止时间的效应
for branched systems, 232 支化体系的终止时间
reptation model, 223 蛇行模型的终止时间
scaling laws, 222 终止时间的标度律
theta point Θ 点
deviation from ideality at the, 116, 305 Θ 点与理想状态的偏差
Flory picture, 115 Θ 点 Flory 图景
polymer mixture in a Θ solvent, 126 Θ 点时溶剂中高分子混合物
renormalization group description, 304 Θ 点的重正化群描述
semi-dilute solutions at $T = \Theta$, 118 $T = \Theta$ 时亚浓溶液
shift due to higher order interactions, 115, 304 更高阶相互作用的Θ 点位移
tube 管道
chains confined in, 34, 49, 88, 193 受限于管道中的链
effective (for entanglements), 224 缠结的有效管道
renewal, 235 管道更新

tubeless siphon, 187 无管虹吸
two-dimensional problems 二维问题
correlation hole in melts, 66 熔体中关联空位的二维问题
perturbation calculations for melts, 60 熔体微扰计算的二维问题
semi-dilute solutions, 96 亚浓溶液二维问题

van der Waals interactions 范德瓦尔斯相互作用
and sign of the Flory parameter, 72 范德瓦尔斯相互作用与 Flory 参数的符号
effect on adsorption, 52 范德瓦尔斯相互作用对吸附的影响
Virial coefficient (2nd) 第二位力系数
of coils, 77 线团的第二位力系数
of the solvent in a concentrated system, 75 浓密体系中溶剂的第二位力系数
viscosity 黏度
frequency dependence (single chain), 185 单链黏度的频率依赖性
internal, 199 内黏度
of dilute solutions, 38, 183 稀溶液的黏度
of melts, 222, 236 熔体黏度
vulcanization, critical exponents for, 146 硫化, 硫化的临界指数

Zimm relaxation time, 181 Zimm 弛豫时间

皮埃尔－吉耶·德热纳（Pierre-Gilles de Gennes，1932—2007），著名法国物理学家。他把在研究简单系统中有序现象而创造的方法，成功地应用到更为复杂的物质形态，特别是液晶和聚合物的研究中，创立了软物质物理学这门交叉学科，并为推动这一学科的发展作出了重大贡献，从而荣获 1991 年诺贝尔物理学奖。

本书是德热纳的代表作之一，是国际高分子科学界在研究和教学中引证最多、最重要的参考书。全书分为三篇，以标度概念为主线阐述了高分子的静态构象，动力学和计算方法，共计十一章：单链，高分子熔体，高分子良溶液，不相容性和分凝，高分子凝胶，单链动力学，多链体系：呼吸模式，缠结效应，自洽场和无规相近似，高分子统计学与临界现象之间的关系，重正化群理论简介。

本书有总的风格，其基础是简单的概念和标度律，所讨论的主要问题均概括于标度的统一理论框架之中。作者开创的“标度讨论”避免了理论物理学所需的艰深且繁杂的数学表示，这种语言即使对化学家也简明易懂，目前已为高分子科学界广泛接受和采用。本书可供从事化学和化学工程、物理学、生物学、材料科学等相关科学技术领域的广大科研工作者、高校教师、研究生和高年级大学生参考。

ISBN 978-7-04-038291-4
9 787040 382914 >
定价 59.00元
学科类别：物理
本书微博：weibo.com/wangchaohep
本书微信：ldjjhwx
academic.hep.com.cn

[General Information]
书名=高分子物理学中的标度概念＝SCALING
页数=264
SS号=13456276