

现代高分子物理课程系列漫谈：I. 金兹堡判据

刘一新*, 张红东

(复旦大学聚合物工程国家重点实验室, 复旦大学高分子科学系, 上海 200433)

摘要:金兹堡判据是判定平均场理论有效性的重要准则。本文从一道典型的高分子物理课程课后习题出发, 通过求解过程总结在平均场理论框架下如何构造金兹堡判据, 并将该思路推广到不对称两组分高分子共混物体系以及高分子溶液体系。

关键词:平均场理论; 高分子共混物; 高分子溶液; 涨落; 临界点

平均场理论在高分子物理学科中占有极其重要的地位, 例如著名的 Flory-Huggins 理论在描述高分子溶液和高分子共混物体系时是不可替代的。然而众所周知, 平均场理论有其自身的局限性, 在发生相变等临界条件附近是失效的。那么问题随之而来, 平均场理论适用范围该是多少, 如何表征? 恰好 M. Rubinstein 和 R. H. Colby 所著的《高分子物理》^[1]一书中, 有一道课后习题, 大意是关于对称两组分高分子共混物, 通过对比某一组分的均方浓度涨落 $(\delta\phi)^2$ 和该组分在两相中的浓度差的平方 $(\phi_2 - \phi_1)^2$ 确定高分子共混物临界点附近的临界区间(为方便读者阅读, 完整习题内容请参见文后附录)。习题中提到的金兹堡判据^[2]是确定平均场理论适用范围的重要依据。以此题为例, 可方便地从 Flory-Huggins 理论出发构造金兹堡判据。

1 对称两组分高分子共混物

在 Flory-Huggins 理论中, 对称两组分高分子共混物的单位格点的混合自由能(以 $k_B T$ 为能量单位)为:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \frac{\phi}{N} \ln \phi + \frac{1-\phi}{N} \ln(1-\phi) + \chi(1-\phi) \quad (1)$$

式中 N 是高分子聚合度, χ 为 Flory-Huggins 作用参数。如果把 ΔG_{mix} 看作是 ϕ 的函数, 那么函数曲线关于 $\phi=1/2$ 对称。当 χ 大于某一临界值 χ_c 时, $\Delta G_{\text{mix}}(\phi)$ 函数在 $[0, 1]$ 区间有两个极小值, 而对于对称高分子共混物, 这两个极小值点正好也是该函数曲线的公切线的切点, 因此它们也分别对应了高分子共混物相分离后两个平衡相中 A 组分的浓度。于是将 ΔG_{mix} 关于 ϕ 的一阶导数等于 0 可得到对称高分子共混物的相边界, 即双节线(binodal line):

$$\chi_b(\phi) = \frac{1}{(2\phi-1)N} \ln \frac{\phi}{1-\phi} \quad (2)$$

为了确定高分子共混物的临界点, 可以先令 ΔG_{mix} 关于 ϕ 的二阶导数等于 0 求得高分子混合物的旋节线(spinodal line):

$$\chi_s(\phi) = \frac{1}{2N} \left[\frac{1}{\phi} + \frac{1}{1-\phi} \right] \quad (3)$$

旋节线的极小值点即是临界点:

$$\frac{\partial \chi_s}{\partial \phi} = \frac{1}{2N} \left[\frac{1}{(1-\phi)^2} - \frac{1}{\phi^2} \right] = 0 \quad (4)$$

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.01.013

收稿:2014-03-25; 修回:2014-07-25;

作者简介:刘一新(1982-), 男, 讲师, 研究领域为聚合物相结构与相行为、高分子结晶; 张红东(1967-), 男, 教授, 研究领域为高分子化学与物理中的理论模拟、多相高分子复杂流体分相动力学与力学性能的理论研究、软粒子的形状、形态及性能;

* 通讯联系人, E-mail: lyx@fudan.edu.cn.

由以上方程解得临界浓度和临界 Flory-Huggins 相互作用参数:

$$\phi_c = \frac{1}{2}, \chi_c = \frac{2}{N} \quad (5)$$

在临界点附近两相中 A 组分的浓度差可表示为:

$$\phi_2 - \phi_1 = (\phi_2 - \phi_c) + (\phi_c - \phi_1) = 2\Delta\phi \quad (6)$$

式中第二个等号应用了对称高分子共混物的双节线的对称性质。这个浓度差可以通过将双节线方程[式(2)]在临界点附近展开而得到:

$$\chi = \chi_c + \frac{4\chi_c}{3}\Delta\phi^2 \quad (7)$$

也就是

$$\Delta\phi = \frac{\sqrt{3}}{2} \left(\frac{\chi - \chi_c}{\chi_c} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

将上式代入式(6)可将浓度差表示为 χ 的函数:

$$\phi_2 - \phi_1 = \sqrt{3} \left(\frac{\chi - \chi_c}{\chi_c} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

如果将 Flory-Huggins 相互作用参数以经验公式表示为 B/T , 有

$$\frac{\chi - \chi_c}{\chi_c} = \frac{T_c - T}{T} \sim \frac{T_c - T}{T_c} \quad (10)$$

代入式(9)并忽略常数可得习题第一小题的结果, 即

$$\phi_2 - \phi_1 = \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

对于任意两组分高分子混合物, 其中 A 组分在某一小体积中的均方浓度涨落可由下式给出:

$$\langle (\delta\phi)^2 \rangle = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial^2 \Delta G_{\text{mix}}}{\partial \phi^2} \right)^{-1} \quad (12)$$

式中 n 是所考虑体积中包含的链段总数。将式(1)代入上式求得:

$$n \langle (\delta\phi)^2 \rangle = \left[\frac{1}{N\phi} + \frac{1}{N(1-\phi)} - 2\chi \right]^{-1} \quad (13)$$

在临界点附近可将上式展开为:

$$n \langle (\delta\phi)^2 \rangle = [8\chi_c \Delta\phi^2 - 2(\chi - \chi_c)]^{-1} \quad (14)$$

上式中 $\Delta\phi$ 已经由式(8)给出, 代入后可将均方浓度涨落表达为 χ 的函数, 即

$$\langle (\delta\phi)^2 \rangle = \frac{1}{4n} (\chi - \chi_c)^{-1} \quad (15)$$

在临界涨落关联尺寸的体积中, 我们有

$$n = \frac{\xi^3}{b^3} \quad (16)$$

式中 ξ 和 b 分别是临界涨落关联尺寸和链段长度。通过研究高分子共混物的散射函数可知临界涨落关联尺寸满足如下关系:

$$\xi = \left[\frac{b^2 S(0)}{12\phi(1-\phi)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

式中 $S(0)$ 是散射波矢为 0 时的散射强度。可以证明(此处略)均方浓度涨落与 $S(0)$ 满足

$$S(0) = n \langle (\delta\phi)^2 \rangle \quad (18)$$

于是在临界点附近, 将式(18), 式(15)及 $\phi \approx \phi_c = 1/2$ 代入式(17)可得

$$\xi = \frac{b}{2\sqrt{3}} (\chi - \chi_c)^{-\frac{1}{2}} \quad (19)$$

将上式代入式(16)得到

$$n = \frac{1}{24\sqrt{3}}(\chi - \chi_c)^{-\frac{3}{2}} \quad (20)$$

结合式(15)和上式可得均方浓度涨落与 Flory-Huggins 相互作用参数的关系:

$$\langle (\delta\phi)^2 \rangle = 6\sqrt{3} \left(\chi_c \frac{\chi - \chi_c}{\chi_c} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

再次利用 χ 与温度的经验关系[式(10)]并忽略常系数可得习题第二小题的结果,即

$$\langle (\delta\phi)^2 \rangle = \left(\frac{1}{N} \frac{T_c - T}{T_c} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

式中应用了 $\chi_c = 2/N$ 。

若要平均场理论适用,则要求组分均方浓度涨落小于两平衡相中该组分浓度差的平方,也即

$$\langle (\delta\phi)^2 \rangle < (\phi_2 - \phi_1)^2 \quad (23)$$

将式(11)和式(22)代入上式并经适当化简后得

$$\frac{T_c - T}{T_c} > \frac{1}{N} \quad (24)$$

此即习题第三小题的结果。上式表明,只要体系温度与临界温度的差大于高分子聚合度的倒数,平均场理论就适用。由于高分子聚合度一般都较大,其倒数也就很小,体系温度可以和临界温度足够靠近。也就是说,对于对称高分子共混物,平均场理论适用范围非常广。

2 任意两组分高分子共混物

对于任意两组分高分子共混物,可按照上一小节的思路构建普适的金兹堡判据。一般来说可按如下三个步骤进行构建:

(1)从 Flory-Huggins 混合自由能求得双节线方程,并将其在临界点附近展开,从而得到组分在两平衡相中的浓度差的平方;

(2)从 Flory-Huggins 混合自由能求得波矢为 0 时的散射强度以及临界涨落关联尺寸,从而得到组分在该关联尺寸体积内的均方浓度涨落;

(3)令均方浓度涨落小于两相中浓度差的平方,最终得到金兹堡判据。

Flory-Huggins 理论给出的任意两组分高分子混合物的混合自由能为:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \frac{\phi}{N_A} \ln \phi + \frac{1-\phi}{N_B} \ln(1-\phi) + \chi \phi(1-\phi) \quad (25)$$

式中 ϕ 是 A 组分的浓度, N_A, N_B 分别是 A、B 组分的聚合度。当 $\chi > \chi_c$ 时,高分子混合物可发生相分离。设两相中 A 组分的浓度分别是 ϕ_1 和 ϕ_2 , 并且不失一般性可令 $\phi_2 > \phi_c > \phi_1$ 。双节线由 $\Delta G_{\text{mix}}(\phi)$ 函数曲线的公切线的切点组成,切点对应的浓度即为 ϕ_1 和 ϕ_2 , 它们满足:

$$\left. \frac{\partial \Delta G_{\text{mix}}}{\partial \phi} \right|_{\phi=\phi_1} = \left. \frac{\partial \Delta G_{\text{mix}}}{\partial \phi} \right|_{\phi=\phi_2} = \frac{\Delta G_{\text{mix}}(\phi_2) - \Delta G_{\text{mix}}(\phi_1)}{\phi_2 - \phi_1} \quad (26)$$

一般情况下 $N_A \neq N_B$, ϕ_1 和 ϕ_2 并非 $\Delta G_{\text{mix}}(\phi)$ 的极小值点,因此由上式确定的双节线方程不存在简单的解析表达式。为了描述双节线在临界点附近的行为,可先将 ΔG_{min} 在临界点附近展开:

$$\Delta G_{\text{mix}}(\phi, \chi) = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{G_{ij}}{i! j!} (\phi - \phi_c)^i (\chi - \chi_c)^j \quad (27)$$

式中

$$G_{ij} = \left. \frac{\partial^{i+j} \Delta G_{\text{mix}}}{\partial \phi^i \partial \chi^j} \right|_{\phi=\phi_c, \chi=\chi_c} \quad (28)$$

对于形如式(25)的 ΔG_{mix} , 因为 χ 的最高次方只有一次,所以只要 $j > 1$, $G_{ij} = 0$ 。又由于与 χ 相乘的

ϕ 的最高次方只有两次, 因此只要 $i > 2$, $G_{i1} = 0$ 。另外, 根据临界点的定义, $G_{20} = G_{03} = 0$ 。

于是将 ΔG_{mix} 展开到 ϕ 的 4 阶的表达式可化简为:

$$\Delta G_{\text{mix}}(\phi, \chi) = \Delta G_{\text{mix}}(\phi_c, \chi_c) + G_{10}(\phi - \phi_c) + G_{01}(\chi - \chi_c) + G_{11}(\phi - \phi_c)(\chi - \chi_c) + \frac{1}{2}G_{21}(\phi - \phi_c)^2(\chi - \chi_c) + \frac{1}{24}G_{40}(\phi - \phi_c)^4 \quad (29)$$

根据上式容易求得 ΔG_{mix} 关于 ϕ 的一次偏导:

$$\frac{\partial \Delta G_{\text{mix}}}{\partial \phi} = G_{10} + G_{11}(\chi - \chi_c) + G_{21}(\phi - \phi_c)(\chi - \chi_c) + \frac{1}{6}G_{40}(\phi - \phi_c)^3 \quad (30)$$

结合上式和式(26)的前一个等式可知:

$$G_{21}(\phi_1 - \phi_c)(\chi - \chi_c) + \frac{1}{6}G_{40}(\phi_1 - \phi_c)^3 = G_{21}(\phi_2 - \phi_c)(\chi - \chi_c) + \frac{1}{6}G_{40}(\phi_2 - \phi_c)^3 \quad (31)$$

化简后得

$$(\phi_1 - \phi_c)^2 + (\phi_1 - \phi_c)(\phi_2 - \phi_c) + (\phi_2 - \phi_c)^2 = \frac{-6G_{21}}{G_{40}}(\chi - \chi_c) \quad (32)$$

再结合式(30)和式(26)的后一个等式可知:

$$\phi_1 + \phi_2 - 2\phi_c = 0 \quad (33)$$

上式表明在 ϕ 的 4 阶精度条件下, 临界点附近的双节线关于 $\phi = \phi_c$ 对称。因此可定义浓度差 $\Delta\phi = \phi_2 - \phi_c = \phi_c - \phi_1$ 并代入式(32)得

$$\Delta\phi = \left[\frac{-6G_{21}}{G_{40}}(\chi - \chi_c) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (34)$$

由混合自由能易知 G_{21} 和 G_{40} :

$$G_{21} = -2, G_{40} = \frac{2}{N_A\phi_c^3} + \frac{2}{N_B(1-\phi_c)^2} \quad (35)$$

已知对称两组分高分子共混物的临界浓度 $\phi_c = 1/2$ 并且 $N_A = N_B = N$, 容易验证式(34)给出的结果与式(8)完全一致。这说明对称两组分高分子共混物是式(34)的一个特例。

在临界点附近 A 组分的浓度差仍然可表示为式(6), 其中 $\Delta\phi$ 已由式(34)给出, 因此

$$\phi_2 - \phi_1 = 2 \left[\frac{-6G_{21}}{G_{40}}(\chi - \chi_c) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (36)$$

上式与 Dobashi 等^[3]报道的结果一致。

上一小节已经提到, 任意两组分高分子共混物的均方浓度涨落满足式(12), 利用式(25)给出的混合自由能表达式, 可知

$$n \langle (\delta\phi)^2 \rangle = \left[\frac{1}{N_A\phi} + \frac{1}{N_B(1-\phi)} - 2\chi \right]^{-1} \quad (37)$$

在 $\phi = \phi_c$ 附近将上式等式右边展开

$$\frac{1}{n \langle (\delta\phi)^2 \rangle} = \left[\frac{1}{N_A\phi_c} + \frac{1}{N_B(1-\phi_c)} \right] + \left[\frac{1}{N_B(1-\phi_c)^2} - \frac{1}{N_A\phi_c^2} \right] \Delta\phi + \left[\frac{1}{N_A\phi_c^3} + \frac{1}{N_B(1-\phi_c)^2} \right] \Delta\phi^3 - 2\chi \quad (38)$$

注意上式等式左边为均方浓度涨落的倒数。由 $G_{20} = 0$ 有下式成立

$$\frac{1}{N_A\phi_c} + \frac{1}{N_B(1-\phi_c)} = 2\chi_c \quad (39)$$

由 $G_{20} = 0$ 有下式成立

$$\frac{1}{N_B(1-\phi_c)^2} - \frac{1}{N_A\phi_c^2} = 0 \quad (40)$$

利用式(39)、式(40)及式(35), 可将式(38)化简为

$$n \langle (\delta\phi)^2 \rangle = \left[\frac{G_{40}}{2} \Delta\phi^2 - 2(\chi - \chi_c) \right]^{-1} \quad (41)$$

上式中, $\Delta\phi$ 已经由式(36)给出, 代入后得到均方浓度涨落与 Flory-Huggins 相互作用参数的关系

$$\langle(\delta\phi)^2\rangle = \frac{1}{n}(-3G_{21} - 2)^{-1}(\chi - \chi_c)^{-1} \quad (42)$$

上式中 n 可参照上一小节的方法通过临界涨落关联尺寸 ξ 得到。对于任意两组分高分子共混物, 式(17)和(18)依然适用, 将其与上式联立后即可得临界涨落关联尺寸

$$\xi = b\left(\frac{G_{40}}{48\chi_c}\right)^{\frac{1}{2}}(-3G_{21} - 2)^{-\frac{1}{2}}(\chi - \chi_c)^{-\frac{1}{2}} \quad (43)$$

式中, 作者应用了如下关系式

$$\frac{1}{\phi(1-\phi)} \sim \frac{1}{\phi_c(1-\phi_c)} = \frac{G_{40}}{4\chi_c} \quad (44)$$

于是 $n = \xi^3/b^3$ 由下式给出

$$n = \left(\frac{G_{40}}{48\chi_c}\right)^{\frac{3}{2}}(-3G_{21} - 2)^{-\frac{3}{2}}(\chi - \chi_c)^{-\frac{3}{2}} \quad (45)$$

将此 n 代入到式(42)中最终得到均方浓度涨落与 χ 的关系式:

$$\langle(\delta\phi)^2\rangle = \left(\frac{G_{40}}{48\chi_c}\right)^{-\frac{3}{2}}(-3G_{21} - 2)^{\frac{1}{2}}(\chi - \chi_c)^{\frac{1}{2}} \quad (46)$$

已知对称两组分高分子共混物 $G_{21} = -2, G_{40} = 16\chi_c$, 代入上式后所得结果与式(21)一致。

任意两组分高分子共混物的金兹堡判据同样由式(23)给出, 代入式(36)和式(46)并化简后得

$$\frac{\chi - \chi_c}{\chi_c} \sim \frac{T_c - T}{T_c} > \frac{192(-3G_{21} - 2)\chi_c^2}{G_{40}G_{21}^2} \quad (47)$$

也就是说, 只要知道某一体系的临界 Flory-Huggins 参数 χ_c, G_{21} 以及 G_{40} , 就可以根据上式方便的构造出金兹堡判据。

3 不对称两组分高分子共混物

对于不对称两组分高分子共混物, 有 $N_A \neq N_B$ 。将式(25)对 ϕ 求导两次并令其倒数等于 0 可得该体系的旋节线方程

$$\chi_s(\phi) = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{N_A\phi} + \frac{1}{N_B(1-\phi)}\right] \quad (48)$$

临界点即为函数 $\chi_s(\phi)$ 的极小值点, 可通过令其关于 ϕ 的一阶导数等于 0 求得:

$$\phi_c = \frac{\sqrt{N_B}}{\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B}}, \chi_c = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sqrt{N_A}} + \frac{1}{\sqrt{N_B}}\right) \quad (49)$$

将上式代入式(35)后即得

$$G_{21} = -2, G_{40} = 8\sqrt{N_A N_B}\chi_c \quad (50)$$

于是式(47)可表示为

$$\frac{T_c - T}{T_c} > \frac{24}{\sqrt{N_A N_B}} \quad (51)$$

上式表明, 若 $N_A + N_B$ 为一定值, 那么只有当 $N_A = N_B$ 时上述不等式中大于号右边取得极小值。也就是说, 对称两组分高分子共混物的金兹堡判据最易满足, 平均场理论的适用范围也就最广。而对于非对称两组分高分子共混物, A 组分和 B 组分的聚合度相差越大, 则平均场理论的适用范围就越小。

4 高分子溶液

特别地, 对于高分子溶液体系($N_A = N, N_B = 1$), 金兹堡判据最不易满足, 其形式如下:

$$\frac{T_c - T}{T_c} > \frac{24}{\sqrt{N}} \quad (52)$$

对比式(24),该不等式右边的值比对称两组分高分子共混物的值大了 \sqrt{N} 倍。即,在等聚合度的前提下,对于高分子溶液体系,平均场理论的适用范围比对称两组分高分子共混物缩小了 \sqrt{N} 倍。

举例来说,取 $N=10^4$, $T_c=300\text{K}$,对于对称两组分高分子共混物,平均场理论的适用范围是

$$T_c - T > \frac{24}{N} T_c = 0.72\text{K} \quad (53)$$

上式表明平均场理论只在距离临界温度不到1K的范围内失效,使用范围极广。而对于高分子溶液,平均场理论的适用范围是

$$T_c - T > \frac{24}{\sqrt{N}} T_c = 72\text{K} \quad (54)$$

上式说明只有当高分子溶液体系的温度低于临界温度72K的时候平均场理论才开始适用,可见平均场理论的适用范围的确受到了极大地限制。

5 结论

本文通过构造高分子共混物体系以及高分子溶液体系的金兹堡判据,明确了在对称两组分高分子共混物中平均场理论适用范围极广的原因。对于不对称两组分高分子共混物,两组分聚合度差别越大,则平均场理论的适用范围就越小。而对于高分子溶液而言,平均场理论的适用范围要比高分子共混物小得多。在相同聚合度(N)条件下,平均场理论在溶液中的适用范围要比对称两组分高分子共混物的适用范围小 \sqrt{N} 倍。

附录

习题 4.20 高分子共混物的金兹堡判据

对于一个对称高分子共混物体系,通过比较在混溶间隙中某一组分均方浓度涨落 $\langle(\delta\phi)^2\rangle$ 和该组分在两相中浓度差的平方 $(\phi_2 - \phi_1)^2$,可估算出临界点附近的临界区间尺寸。由此确定的平均场理论失效的区间,即是金兹堡判据。

(i) 在临界组分浓度 $\phi_c=1/2$ 附近展开旋节线公式(式 4.47,并令 $A=0$),导出序参量 $\phi_2 - \phi_1$ 与关于临界温度的相对温度差 $(T - T_c)/T_c$ 关系式:

$$\phi_2 - \phi_1 \approx \sqrt{\frac{T_c - T}{T_c}} \text{ for } T < T_c$$

(ii) 证明在相关长度的尺度上,均方浓度涨落为:

$$\langle(\delta\phi)^2\rangle \approx \sqrt{\frac{1}{N} \frac{T_c - T}{T_c}} \text{ for } T < T_c$$

(iii) 在相关长度的尺度上,通过比较序参量的平方 $(\phi_2 - \phi_1)^2$ 与均分浓度涨落 $\langle(\delta\phi)^2\rangle$,估算出临界区间的尺寸(金兹堡判据):

$$\frac{T_c - T}{T_c} \approx \frac{1}{N} \text{ for } T < T_c$$

对于长链高分子混合物(N 很大),临界区间非常小,因此平均场理论几乎在任意温度下均适用。

注:为了与本文的符号一致,对习题原文中的变量名做了相应修改。

参考文献:

[1] Rubinstein M, Colby R H. Polymer Physics. Oxford: Oxford University Press, 2003.

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.01.013

- [2] Ginzburg V L. Sov Phys Solid State, 1960, 2: 1824.
[3] Dobashi T, Nakata M, Kaneko M J. J Chem Phys, 1980, 72(12): 6692.

On the Teaching of Modern Polymer Physics: I. Ginzburg Criterion

LIU Yi-xin* , ZHANG Hong-dong

(State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science,
Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Ginzburg criterion is an important tool for determination of the validity of the mean-field theory. In this paper we start from solving an interesting problem on the Ginzburg criterion of symmetric two-component polymer blends presented in *Polymer Physics*, the textbook written by M. Rubinstein and R. H. Colby. A general strategy to construct the Ginzburg criterion for polymer blends and polymer solutions is summarized. The strategy is then applied to the asymmetric two-component polymer blends and polymer solutions.

Key words: Mean-Field theory; Polymer blends; Polymer solution; Fluctuation; Critical point