

布朗运动在现代高分子物理学的重要地位

吴其晔

(青岛科技大学高分子科学与工程学院, 青岛 266042)

摘要:介绍了大分子布朗运动的特点。从布朗运动与大分子链柔顺性的关系、分子热运动与分子间相互作用的竞争、分子热运动与熵致相变的关系等方面论述布朗热运动在现代高分子物理学中的重要地位, 指出深入研究布朗运动及其影响对于更好理解聚合物(包括其它软物质)的结构、性能特征具有深刻意义。

关键词:布朗运动; 大分子运动; 高分子物理学

近年来高分子物理学取得飞速发展。由于引入了自相似性、分形性、熵致相变、软凝聚态物质等概念和建立了标度律理论, 人们开始在高分子物理学中寻求一些与化学结构无关的“普适”物理规律, 使高分子物理学超出经验总结和现象归纳的范畴, 而融入现代物理学的理性科学框架之中^[1]。在吸纳新概念新思想的同时, 对于一些经典概念的重新审视同样引人关注。如在问及高分子物理学中最重要的基础概念时, 英国谢菲尔德大学 Richard A. L. Jones 教授, 美国加州大学圣芭芭拉分校 Phil Pincus 教授不约而同认为布朗运动是描述大分子基本动力学特性的最重要概念^[2]。虽然从分子运动论和统计物理学角度已知高分子材料的诸多奇异性质几乎都与大分子布朗运动相关, 但在现代高分子物理学中, 布朗运动概念还蕴含更深刻物理意义和扮演更重要角色。本文以此为主要线索, 讨论布朗运动与现代高分子物理学中一些新概念新思想的关系。

1 布朗运动概念和大分子布朗运动的特点

布朗运动是英国植物学罗伯特·布朗(R·Brown)1827 年用显微镜观察到的水中悬浮花粉微粒做不停息、无规则运动的现象。后期研究表明, 悬浮微粒运动的原因是受到不同方向液体分子涨落不定的不平衡冲撞的结果。微粒越小、温度越高, 布朗运动越剧烈, 间接地证实了物质分子处于永恒的、无规则热运动之中。

布朗运动的研究对物理学进展产生重大影响。布朗运动的实验研究和理论分析对于分子运动论的建立以及确认物质结构的原子性具有重要意义。1905 年 A·爱因斯坦依据分子运动论中扩散方程的推导提出布朗运动的理论, 证实了毫无规则的布朗运动服从分子热运动规律, 提出测量原子、分子绝对质量及阿伏加德罗常数 N_A 的原理。而后 J·B·贝兰(1870—1942)等设计实验精确测得 $N_A = 6.022 \times 10^{23}$, 确认了物质结构的原子性。对布朗运动的研究也推动了统计物理学特别是涨落理论的发展。布朗运动代表一种随机涨落现象。它是一种正态分布的独立增量连续随机过程, 是随机分析中基本概念之一。其理论对于各种随机涨落现象如仪表测量精度限制的研究以及高倍放大电讯电路中背景噪声的研究等有广泛应用^[3]。

由于布朗运动证实物质分子处于永恒的、无规则热运动中, 因此在许多场合人们约定俗成地将分子无规则热运动也称作布朗运动。聚合物大分子也不例外。聚合物分子链由大量原子构成的化学键、链

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.01.012

收稿: 2014-03-24; 修回: 2014-07-11;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50973050);

作者简介: 吴其晔, 青岛科技大学教授, 博士生导师, E-mail: wuqiye@qust.edu.cn; web: <http://polymer.qust.edu.cn>.

节、链段组成,因此分子链的无规热运动包含着不同尺寸、不同层次结构单元的运动。例如,两个相邻 C—C 键之间围绕固定键角存在相对旋转,称内旋转,因内旋转而形成的相对稳定构象称微构象;而分子整链上成千上万个 C—C 键微构象的组合构成整链的宏构象。正是由于布朗热运动,整链宏构象的数目十分巨大(天文数字),使得分子整链可视为一种柔性无规线团。布朗运动还包括分子的平动和振动,而分子整链的蠕动、摩擦、缠结或解缠结等运动都是通过小尺寸结构单元的布朗热运动逐段逐步实现的。从尺寸考虑可以将小尺寸单元的无规则热运动称作微布朗运动,而将大尺寸单元和分子整链的无规则热运动称作布朗运动。在分子链构象统计和尺寸计算时、在研究不同浓度体系中分子间相互作用对链构象和形态的影响时、在讨论大分子凝聚态形成和相态变化以及研究聚合物最重要性质——高弹性、黏弹性时,都不可避免地涉及不同层次结构单元运动的影响,即布朗运动的影响。

2 分子布朗热运动与分子间相互作用的竞争

首先高分子物理关于理想分子链构象统计和尺寸计算的讨论中,布朗运动概念即扮演重要角色。正是由于热运动,分子整链不断地由一种宏构象转变为另一种宏构象,该性质称分子链柔顺性(flexibility)。为表征柔顺性优劣,统计计算分子链均方末端距 $\bar{r}^2$,引入一种无键角限制、自由连接的理想链模型。假定单键自由连接,键长 l 固定而键数 $n \gg 1$,满足该假定的分子链末端距的统计分布可用三维空间“无规行走”模型来处理,即可用以理想布朗运动为代表的一种独立增量的连续随机过程来处理。分子链宏构象通过无规“行走”若干步(n 步)形成,步长等于键长 l ,行走的无规性相当于化学键的自由连接。按照无规行走统计模型,分子链末端距计算得以简化,末端距分布符合典型 Gauss 分布函数,理想自由连接链也称 Gauss 链。

实际上,除了上述 Gauss 链构象形成的机理是分子链无规热运动和按照布朗随机过程来处理这种运动外,布朗运动还有更深层次物理意义:(1)分子布朗热运动具有基本性和普遍性,布朗热运动的影响恒久存在;(2)布朗运动的能量在 kT 数量级,因此在任何讨论分子链构象问题中,无论是一段链或整链,只要影响构象的主导因素是微结构的无规热运动而不是其它,或者说只要其它能量小于 kT ,该链必保持 Gauss 链构象^[4]。这是一个重要推论。

实际高分子体系中影响分子链构象的因素除单键内旋转外,还有链间相互作用及环境的影响。链间相互作用与分子布朗热运动相互竞争,进而决定实际分子链的构象和尺寸。

高分子溶液中,链间的远程相互作用可用排除体积能 u 度量, u 定义为 Mayer f -函数对距离 r 的空间积分,取值:

$$u(r) = - \int_0^\infty f(r) d^3r = \int_0^\infty \{1 - \exp[-U(r)/kT]\} d^3r \quad (1)$$

式中 $U(r)$ 为两结构单元间的相互作用能。排除体积能有两大特点:一是具有累加性;二是其对链构象的影响取决于排除体积能与分子布朗热运动能量 kT 的竞争^[5]。据此,将一条分子链划分成若干尺寸为 ξ_T 的小段,每段的自由能规定在 kT 数量级。在尺寸小于 ξ_T 范围内,由于累加的排除体积作用能小于 kT ,排除体积效应不起作用,该段链构象由分子热运动主导,为 Gauss 链构象。而在尺寸大于 ξ_T 的范围内,累加的排除体积能大于 kT ,将影响分子链构象。良溶剂中排除体积能 $u > 0$,分子链呈膨胀链构象。劣溶剂中 $u < 0$,分子链呈卷缩链构象。 ξ_T 定义为热关联长度(thermic correlation length)或热链段。

因此在高分子溶液中,分子链构象在不同尺度上是不同的。在小尺度内($< \xi_T$)布朗热运动占主导地位,小段链始终为 Gauss 链构象,而在大范围内(远程)需考虑排除体积能的影响,整链构象与溶剂性质有关。这种在不同尺度上构象不同的性质影响了分子整链的标度性。已知分子链旋转半径 R_g 与相对分子质量 M 之间符合标度律: $R_g \propto M^\alpha$ 。按照 Flory 平均场理论,良溶剂中 $\alpha = 0.6$;而考虑了布朗热运动与排除体积能的竞争后,得到标度指数 $\alpha = 0.588$ 。实验表明后者与实验结果($\alpha = 0.59$)吻合更好,见图 1。

在 高 分 子 浓 厚 体 系 中 (极 浓 溶 液 和 熔 体) 链 间 相 互 作 用 主 要 表 现 为 分 子 链 的 缠 结 。 缠 结 不 能 简 单 理

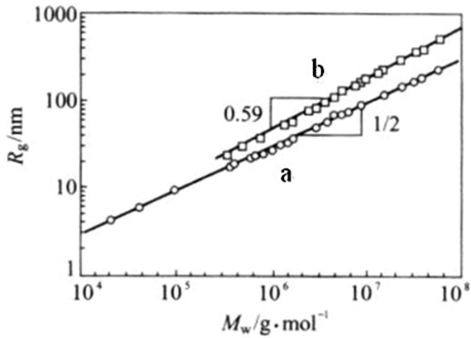


图 1 PS 在不同溶剂中旋转半径与相对分子质量的关系(光散射法)

a:Θ 溶剂(环己烷,34.5℃);b:良溶剂(苯,25℃)

Figure 1 Relationship between radius of gyration and molar mass of PS in different solvents by a light scattering method

a: Θ solvent (cyclohexane, 34.5℃); b: good solvent (benzene, 25℃)

(Data from L J Fetters, et al. J Phys Chem Data, 1994, 23, 619)

解为两条链的几何缠绕,现代高分子物理认为缠结包含分子链相对运动时的拓扑约束、次价键作用和相互摩擦。基于这种思想,Edwards 和 de Gennes 先后提出描写浓厚体系分子链的管模型(Tube model)和蛇行蠕动模型(Reptation model)^[6]。Edwards 认为分子链任一时刻都被局限在一个由邻近其它分子链构成的直径为 ξ 的管状空间,链周围所有其它链的综合约束作用可以处理为作用在链上每一单元的约束势能的平方,势能最小处在管子中轴线上,见图 2。而 ξ 的大小与分子热运动有关;虽然分子链被约束,但其中的单元仍存在由分子热运动引起的涨落,可偏离中轴线,但偏离引起的自由能增量不能大于 kT 。于是管径 ξ 就等于与 kT 相对应的横向偏离距离。

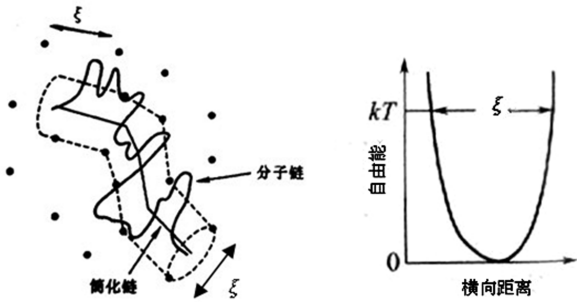


图 2 分子链管模型示意图及管尺寸的确定

(符号●代表其它分子链)

Figure 2 Sketch map of the tube model of chain and to confirm the tube diameter

(signs● are the other chains)

蠕动模型认为,分子链由一串自由连接的链滴(blob)组成,称串滴链。链滴尺寸等于热关联长度 ξ_T ,同样由自由能 kT 确定。于是一根 Edwards 管子恰好容得下一条串滴链,串滴链粗细 ξ_T 与管径 ξ 相等(均由 kT 确定)。de Gennes 认为:熔体是串滴链的密堆积体系,串滴链在熔体内的运动为限制于 Edwards 管状区域的爬行,也可视为在笼栅内的蠕动或蛇行,故称蠕动模型。这种分子链的蠕动是通过局部单元的布朗运动实现的。模型的一大优点是将浓厚体系内的链间相互作用和缠结普遍化,链间相互作用不只发生在“固定”的缠结点处,而是发生在整个管壁上,分子链相对运动时管壁间相互摩擦是一种广义的缠结作用。而蠕动后分子链的滑脱则被视为“解缠结”。

基于管道模型和蠕动模型,并结合由涨落-耗散定理处理布朗运动得到的扩散系数方程: $D = kT/\zeta$ (式中 D 为布朗粒子在悬浮液中的扩散系数, ζ 为摩擦系数),得到分子整链蠕动与其自身长度相当距离

所需的时间,即主松弛时间 λ_m 和熔体黏度 η_0 的标度公式为:

$$\lambda_m \propto \lambda_0 \cdot M^3 \quad \eta_0 \propto M^3 \quad (2)$$

式中 λ_0 为微结构单元热运动松弛时间。此即著名的 Fox-Flory 公式,是对所有柔性链聚合物的普适公式。

3 完全连续化 Gauss 链拉伸自由能的标度计算

由于链滴尺寸由 kT 确定,说明链滴内的构象是由布朗热运动决定的 Gauss 构象,自由连接的串滴链可称为完全连续化的 Gauss 链,链滴亦称 Gauss 链段。这种分子链的最大特点是链上任意两点间的构象分布均满足 Gauss 分布,局部链与整链符合相同的统计规律,这种性质称自相似性或分形性。

现在讨论一条完全连续化 Gauss 链单轴拉伸时自由能的变化。设整链的 Kuhn 单元数为 N ,单元长度为 b ,链段的尺寸为 ξ ,内含 g 个 Kuhn 单元,因此分子链共有 N/g 个链段。根据定义链段末端距遵从 Gauss 分布,故有 $\xi^2 = gb^2$ 。设拉伸方向为 x 方向,拉伸后所有链段沿 x 方向顺序排列,整链末端距 h_x 等于: $h_x \approx \xi \cdot (N/g) \approx Nb^2/\xi$, 见图 3。由此求得 Gauss 链段尺寸 ξ 和其中单元数 g 分别为:

$$\xi \approx Nb^2/h_x; \quad g \approx N^2b^2/h_x^2 \quad (3)$$

这种拉伸的特点是,外力只改变了链段的排列,而链段内构象未受拉伸影响。标度理论认为,分子链大部分的构象熵源自于最小尺度单元的微构象自由度,在平衡态下,这种微构象变化是由布朗热运动引起的。当分子链受外场作用变形时,构象究竟在多大尺度上发生变化与外场能大小有关。若外场力不大,平均作用到每个小单元的外场能很小,小于由布朗热运动产生的内相互作用势,它就不足以改变局部链的微构象。

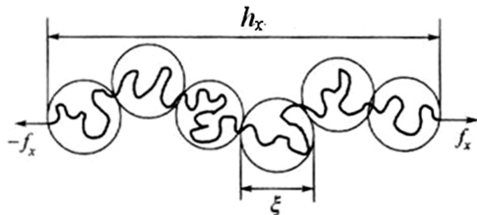


图 3 沿 x 轴“拉直”一条高斯链示意图

Figure 3 Sketch map of the stretch of a Gaussian chain in x direction

举例来说,设分子链拉伸时总自由能增量为 ΔF ,平均到每个 Kuhn 单元的增量为 $\Delta F/N$ 。在小尺寸范围内(设其中单元数 $g' < g$),由于累加的拉伸变形能($g' \cdot \Delta F/N$)小于 kT ,因此拉伸不能改变小范围的构象,小尺度内构象仍取决于布朗热运动,保持 Gauss 构象。只有在大尺寸范围(大于 ξ),累加的拉伸能之和大于 kT ,拉伸才改变分子链构象。但也只是改变链段的排列,分子链在链段以上尺度被“拉直”,而分子链局部细节的构象仍相当丰富。

由于每个链段可承受的拉伸能为 kT ,因此分子整链因“拉直”引起末端距变化而带来自由能的增量就等于链段数乘以 kT :

$$F(N, h_x) \approx kT \frac{N}{g} \approx kT \frac{h_x^2}{Nb^2} \quad (4)$$

与 Flory 平均场理论的结果比较,可以看出除指前因子外,两式的标度律完全相同。由此可见标度理论的简明性和深刻性,而这种新思想建立的基础正是对于分子布朗热运动意义的深刻理解。

4 分子热运动与熵致相变的关系

聚合物属于典型软凝聚态物质,软物质相变的一个重要特点是系统的内能变化(ΔU)和熵变(ΔS)都可能驱动相变发生。其中由熵变驱动完成的相变称熵致相变(entropy induced phase transition)。在熵

致相变时,系统自由能的降低($\Delta F = \Delta U - T\Delta S < 0$)不是因内能减少($\Delta U < 0$)而是因熵增($\Delta S > 0$)完成的,体系平衡态由熵取最大值而不是内能取最小值来决定。

熵变是物质系统无序程度变化的描写。小分子物质相变时,因原子、分子的不可辨别性,熵变不显著。聚合物则不同,大分子具有复杂的几何各向异性长链结构,相变时既有结构单元热运动引起的单链构象熵变化(构象数巨大),又有分子链蠕动和聚散而引起的混合熵变,因此讨论聚合物相变时,熵变的影响非常重要。

一种影响表现在微观结构热运动能力的增大(熵增)反而有利于宏观有序性的生成。以同尺寸硬球的悬浮液为例^[7],当悬浮球浓度小时,球运动自由度大,系统如理想气体。随着球浓度增大,运动自由度越来越低。达到密堆积时球的所有运动都被限制。比较两种密堆积形式:一是无规密堆积,见图4(a),硬球堆积杂乱无章,相当于一种冻结的无规液态,球的填充体积分数 $v_a = 0.638$;一是六角密堆积,见图4(b),球规整有序排列,相当于一种有规晶态,填充体积分数 $v_c = 7405$ 。由于 $v_a < v_c$,因此球数相同时,“液态”的体积大于“固态”。设想将固态体积放大到与液态相同的体积,由于体积增大、球间距离增加,每个球都获得了在其格点附近自由运动的能力,系统熵值大,自由能低。于是可以得知,在悬浮液内小球浓度逐步增大的准平衡聚集过程中,系统将优先形成自由能较低的有周期结构的六角密堆积,而不是无规密堆积。这是一种熵驱动的一级液-固相变。

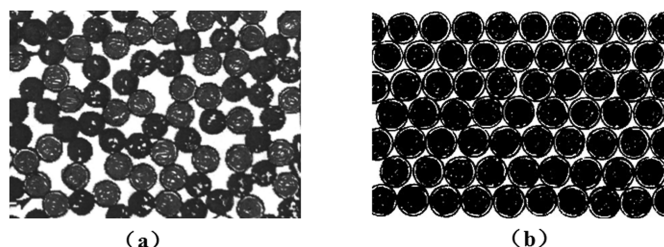


图4 同尺寸硬球的无规密堆积(a)和六角密堆积(b)示意图

Figure 4 Sketch map of random close packing (a) and hexagonal close packing (b) of hard spheres

大分子溶致凝聚过程同样如此,随溶液浓度增大,分子链及结构单元相互靠拢、密集堆积,也会发生上述熵驱动液-固相变,优先形成大分子有序相(液晶相或晶相)。尤其分子链结构规整性好,结构单元的几何各向异性显著(刚性链,柱状结构单元),排除体积效应强时,熵致相变效应越明显。各向异性柱状结构单元无规密堆积的填充体积分数小于球的无规密堆积, $v_{a,p} < 0.638$;而定向排列形成有序相的填充体积分数又大于球的六角密堆积, $v_{c,p} \rightarrow 1$,因此在溶液浓度逐渐增大的准平衡凝聚过程中,发生液-固相变的熵驱动力大,将优先规则排列形成周期结构的晶体。

熵变的另一影响是使相变复杂化。相变过程中体系内能变化和熵变发生竞争,能致相变和熵致相变并存,导致出现许多中介相和远离平衡态的亚稳定相。同样以大分子结晶为例。大分子结晶有从溶液结晶(溶致结晶)和从熔体结晶两类,无论哪种结晶过程都相当复杂。分子热运动使晶态结构不完善,不仅有晶区和非晶区并存(半晶聚合物),也有多种晶型并存(折叠链片晶、球晶、伸直链晶体、串晶),以及热力学稳定和亚稳定的晶区并存。

溶致结晶过程得到的产物并非规整的折叠链片晶(尽管其内能低),而是表面连有无序链段、折叠欠规则的松散折叠链片晶,见图5。晶片表面的无序链段虽然内能较高,其熵值也高,这就减弱了因熵减造成的对结晶的负影响。另一方面,松散折叠有利于规整结构单元的调整运动,晶区表面的无序链段恰好为结构单元的平动和平行排列提供了条件。因此溶致结晶过程最优生成的结构形式是含缺陷的松散折叠链片晶,尽管它并非热力学最稳定的。

熔体结晶是指高温无定形熔体通过降温使分子链有序排列,生成结晶聚合物的过程,从热力学看是一种典型液-固相变,属于能致相变或热力学一级相变。但是大分子液-固相变不像小分子那样简单。一则因

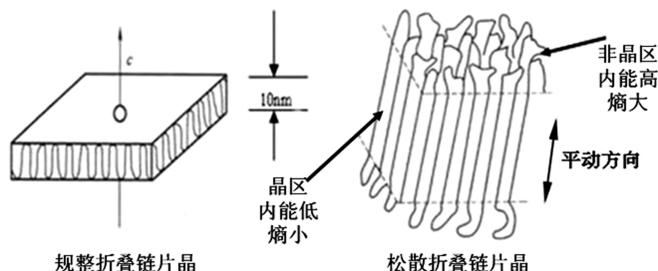


图 5 规整折叠链晶片和松散折叠链晶片示意图

Figure 5 Sketch map of lamellae with good ordered folded chain and with loose folded chain

聚合物晶体为分子晶体,维持链有序排列的力属次价键力,键能低;二则大分子规则排列时熵值变化大,分子链从熔融状态的无规线团构象变到晶态的有规链构象,熵值下降明显,使自由能升高,不利于结晶。两者竞争造成了熔体结晶过程的复杂性和结晶不完善,很多情况下结晶聚合物具有晶相和非晶相(无定形相)两相并存的复杂结构。晶区的低能、低熵和非晶区的高能、高熵是造成两相分离、两相并存的驱动力^[8]。

综上所述,布朗热运动的概念在现代高分子物理学中的地位至关重要,它的意义已超出经典物理学对于无序运动的理解,而与现代高分子物理学若干新概念新思想紧密联系。深入研究布朗运动及其影响对于更好地理解聚合物(包括其它软物质)的结构、性能特征具有深刻意义。还需指出,熵和内能的一个重要差别在于能量可量子化,而熵与分子热运动及温度联系因而无法量子化,因此可以认为在软物质理论中(包括聚合物科学中)更基础的物理量应该是取决于布朗运动的 kT 而不是普朗克常数 h ,采用的理论工具应是标度律理论而不是量子力学。

参考文献:

- [1] 吴其晔. 高分子学报, 2013, 2: 149~153.
- [2] Jones Richard A L. Soft Condensed Matter. Oxford University Press, 2002, 北京: 科学出版社, 2008, 第 4 章.
- [3] Karatzas I, Shreve S E. Brownian Motion and Stochastic Calculus (2nd edition). New York: Springer-Verlag New York Inc, 2004.
- [4] 吴其晔. 高分子凝聚态物理学. 北京: 科学出版社, 2011, 第 2 章 p. 25, 第 5 章 p. 311.
- [5] 吴其晔. 高分子通报, 2012, 8: 1~5.
- [6] de Gennes P E. Scaling Concepts in Polymer Physics. Cornell University Press, 1985; 中译本, 高分子物理学中的标度概念. 吴大诚等译. 北京: 化学工业出版社, 2002, p. 57.
- [7] 冯端, 金国钧. 凝聚态物理学(上卷). 北京: 高等教育出版社, 2003, p. 514.
- [8] 吴其晔. 高分子通报, 2013, 2: 1~5.

The Fundamentality of Brownian Movement in Modern Polymer Physics

WU Qi-ye

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: In this work the features of Brownian movement of macromolecules were introduced. The fundamentality of Brownian movement in modern polymer physics was discussed from the relationship between Brownian movement and flexibility of polymer chain; from the competition of macromolecular motions with the macromolecular interactions, and from the relationship between macromolecular motions and the entropy induced phase transition as examples. It is indicated, that the researches into Brownian movement have very important meanings for understanding the features of polymer structures and polymer performances.

Key words: Brownian movement; Macromolecular movement; Polymer physics