

• 教学 •

对高分子物理学中混合自由能-组成曲线与相图的讨论

卢大伟*, 徐渤钧

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 102299)

摘要: 本文针对高分子物理教材中的自由能-组成曲线与相图进行了进一步的阐释与解读。将自由能组成曲线三维图式化, 并对相图进行直观展示与探讨。从数学的角度讨论了自由能-组成曲线走势的影响因素, 进一步阐明了公切点有别于双节点, 并证明了相分离后分离态的组成为自由能曲线公切点的横坐标。证明方法易懂, 具有启发性, 便于学生接受, 能够作为高分子物理中相分离热力学知识体系与教学思路的有益补充。

关键词: 相分离; 相图; 混合自由能-组成曲线; 双节点; 旋节点

Discussion on Mixing Free Energy-composition Curve and Phase Diagram in Polymer Physics

LU Da-wei*, XU Bo-jun

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 102299, China)

Abstract: In this paper, the free energy-composition curves and phase diagrams in polymer physics are discussed and interpreted. The free energy-composition curve is presented in 3D illustration, and the phase diagram is displayed and discussed intuitively. The factors influencing the trend of the free energy-composition curve are discussed from the point of view of mathematics. It is further clarified that the common tangent point is different from the binodal point. It is proven that the composition of separated states after phase separation is the abscissa of the common tangent points of the free energy curve. The proof method is easy enlightening and acceptable for students to understand, and it can be a useful supplement to the knowledge system and teaching ideas of phase separation thermodynamics in polymer physics.

Keywords: Phase separation; Phase diagram; Mixing free energy-composition curve; Binodal point; Spinodal point

混合热力学中相分离内容作为高分子物理的教学重点, 涉及的理论推导和计算繁杂、物理量数目多、需要理解的知识点多, 这也使其成为一个教学难点。这部分内容不仅能够指导高分子溶液配制, 也是聚合物共混物制备的理论基础, 在理论研究和工业生产中应用广泛^[1]。遗憾的是, 现行部分教材中对于自由能-组成曲线出现不同形状的原因、相图的形成过程、曲线的双

节点、公切线在内的部分概念叙述存在表达内容扼要, 不利于学生准确把控的问题^[2~6], 而这些内容是相分离热力学的核心内容, 对学生能否准确理解相分离理论的内涵十分关键。因此, 本文基于自由能-组成曲线的三维图像, 结合基本的数学工具探讨解决上述问题, 方法易被学生接受, 具有一定的启发性, 可以作为高分子物理教学时的补充和参考。

收稿: 2023-02-09; 修回: 2023-03-29

本文附有电子支撑材料, 与本文一并刊登在本刊网站

* 通讯联系人: 卢大伟, 北京化工大学高分子材料与工程专业本科生。E-mail: 2020020431@buct.edu.cn; 2390917007@qq.com

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.10.012

1 相分离热力学相关问题出发点

本文探讨相分离热力学相关问题的出发点主要基于由 Flory-Huggins 平均场理论构建的混合热力学体系,这也是绝大多数高分子物理教材中所展示的理论体系。由该理论推导得出的混合体系 Gibbs 自由能变表达式如下:

$$\Delta G_m = NkT \left(\frac{\phi_1}{x_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{x_2} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \right) \quad (1)$$

式中 ΔG_m 为混合自由能; x_1, x_2 为两组分的聚合度; N 为总格位数; χ 为 Flory-Huggins 参数; ϕ_1, ϕ_2 为两组分的体积分数。 k 为 Boltzmann 常数; T 为体系温度。教材中相关内容叙述表述的模糊之处有如下几点: (1) 没有从理论上分析自由能-组成曲线产生不同的形状类型的原因; (2) 对于相图的形成过程阐述较为简单, 未做深入讨论; (3) 部分教材认为自由能-组成曲线上的双节点即为公切点; (4) 部分教材认为相分离后分离态的组分为双节点所对应的横坐标。本文将围绕以上四个问题展开推导与阐述, 同时将结论进行适当延

伸与扩展, 以期能够加深学生对相分离热力学的理解, 并为讲授者与学生提供一定参考^[2~6]。

2 混合自由能-组成曲线与相图

以 χ 为 x 轴, ϕ_1 为 y 轴, ΔG_m 为 z 轴将(1)式三维图示化, 选取合适的 χ 的取值范围, 以三维图像呈现了小分子-小分子混合体系、小分子-大分子混合体系、大分子-大分子混合体系的混合自由能-组成曲线, 并给出了三种体系相应的相图, 分别如图 1、图 2 和图 3 所示。

函数中 x_1, x_2, χ 三个参数决定了该混合自由能-组成曲线的走势, 从上述绘制的三维图中选取不同的 χ 值进行截取, 可以得到如图 4(a)~4(c) 三种不同形状的自由能-组成曲线, 其中的第三种曲线通常被绝大多数教材和文献忽略^[2~6], 仅能在部分国外教材和著作中找到些许对此类曲线讨论的痕迹^[7]。

3 对相图的进一步探讨

绝大多数教材对于相图的展示较为简略, 不

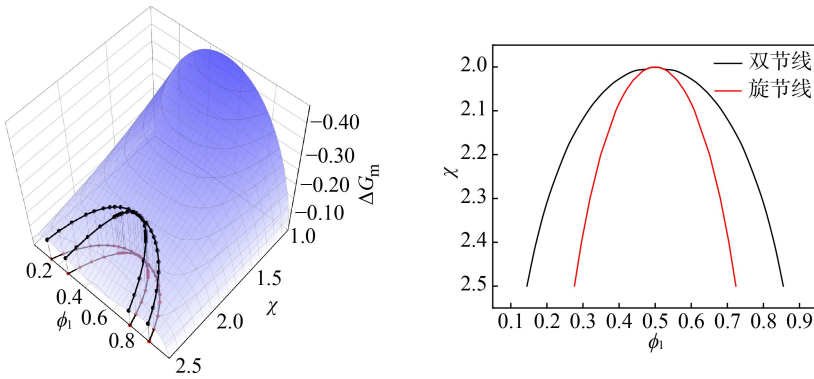


图 1 小分子-小分子混合体系的三维自由能-组成曲线与相图

Figure 1 Three-dimensional free energy-composition curve and phase diagram of small molecule-small molecule system

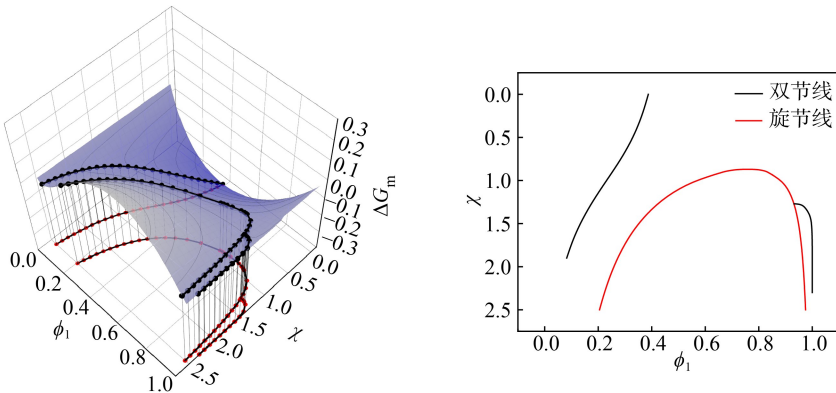


图 2 大分子-小分子混合体系的三维自由能-组成曲线与相图

Figure 2 Three-dimensional free energy-composition curve and phase diagram of macromolecule-small molecule system

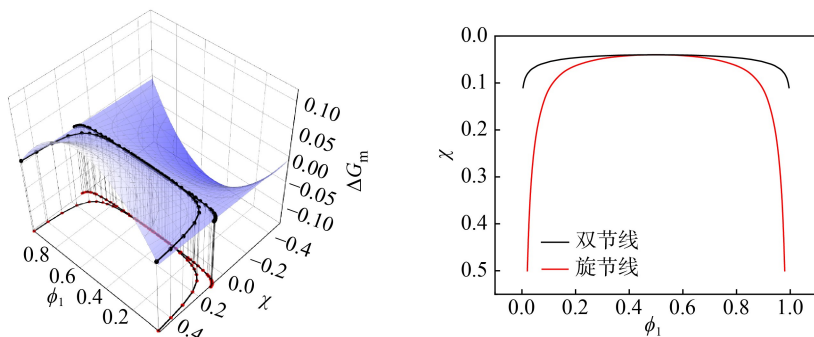


图3 大分子-大分子混合体系的三维自由能-组成曲线与相图

Figure 3 Three-dimensional free energy-composition curve and phase diagram of macromolecule-macromolecule system

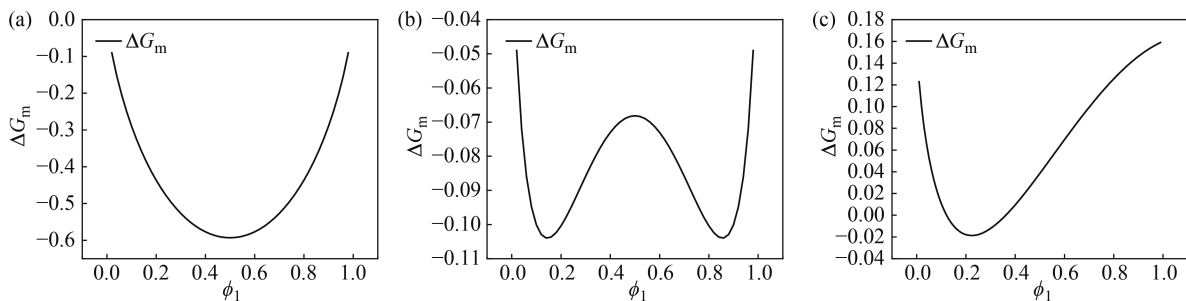


图4 (a)纯下凹形自由能-组成曲线示例;(b)W形自由能-组成曲线示例;(c)第三种自由能-组成曲线示例

Figure 4 (a) Concave-shaped free energy-composition curve; (b) W-shaped free energy-composition curve; (c) Third type of free energy-composition curve

够直观,这在一定程度上并不利于学生的理解。因此,本文将在自由能-组成的三维曲线上标出双节点与旋节点,并将其投影至 x, y 平面上,这样便于直观观察相图的形成,以具有上临界互溶温度的体系为例,可直观得到以下结论:(1)图2展示了小分子-与大分子混合体系的相图,当 χ 值较大时,双节线和旋节线均是完整的,因此此时双节点与旋节点个数均为2,自由能-组成曲线对应于图4(a)形状;当温度升高,即对应的 χ 值减小,双节线的一支与旋节线重合,此时旋节点个数仍为2,但双节点个数变为1,此时自由能-组成曲线对应于图4(c)形状;换言之,对于小分子-大分子混合体系,自由能曲线随温度升高而变化时,自由能-组成曲线的变化并非由W形直接过渡至纯下凹形,而会历经中间状态。(2)结合图2展示的小分子-大分子混合体系相图,随着温度升高, χ 减小,双节线右支率先与旋节线重合,而后旋节线再度重合,只剩双节线左支。相图这样的变化趋势反映出双节点与旋节点的变化:随着温度升高, χ 值减小,首先历经一个双节点和一个旋节点重合过程,而后历经两个旋节点合二为一的过程,此时的

另一个双节点充当临界点。多数教材在讨论相图时因为对数据的进一步修约处理,易造成学生错误地认为2个双节点和2个旋节点在临界状态时同时重合的假象。实际上,只有当混合的两个组分的单元数相等时才会出现这样的情况($x_1 = x_2$),对应于图1、图3展示的小分子-小分子和大分子-大分子混合体系。

4 对不同自由能-组成曲线形状形成的探讨

因体系混合 Gibbs 自由能变函数表达式复杂,难以直观地从表达式理解自由能-组成曲线形状的变化,笔者已通过三维图像的形式对表达式进行直观解析,下面进一步利用导数,数形结合,探讨 x_1, x_2, χ 对于曲线形状的影响。

为了便于表述,以 x 充当自由能表达式中的 ϕ_1 ,进而将自由能-组成曲线写成符合数学学习习惯的一元函数形式:

$$f(x) = \frac{x}{x_1} \ln x + \frac{1-x}{x_2} \ln(1-x) + \chi x(1-x) \quad x \in (0,1) \quad (2)$$

$$f'(x) = \frac{1}{x_1}(\ln x + 1) - \frac{1}{x_2}[\ln(1-x) + 1] + \chi(1-2x) \quad (3)$$

若该曲线为纯下凹形,则其导数只有一个零点;若该曲线为 W 形,则其导数有三个零点,此时方程 $\frac{1}{x_1}(\ln x + 1) - \frac{1}{x_2}[\ln(1-x) + 1] = \chi(2x-1)$ 有三个根。设三个零点所对应的横坐标分别为 x_0, x_q, x_p , 另设

$$g(x) = \frac{1}{x_1}(\ln x + 1) - \frac{1}{x_2}[\ln(1-x) + 1] \quad (4)$$

$$t(x) = \chi(2x-1) \quad (5)$$

则形成 W 形曲线需满足以下条件:

当 $x \in [0, x_0)$ 时, $f'(x) < 0; g(x) < t(x)$

当 $x \in [x_0, x_p)$ 时, $f'(x) > 0; g(x) > t(x)$

当 $x \in [x_p, x_q)$ 时, $f'(x) < 0; g(x) < t(x)$

当 $x \in [x_q, 1)$ 时, $f'(x) > 0; g(x) > t(x)$

结合零点存在定理与罗尔定理即可证明:在区间 (x_0, x_p) 和 (x_p, x_q) 之中必定各存在一点使

$g'(x) = t'(x)$, 此处不再赘述。即符合 W 形曲线增减性趋势的同时,必定满足其相应的拐点条件,因此只需讨论交点个数就能判断曲线是否为 W 形。

图 5 中的对比展示出, x_2 的增大“助推”形成 W 形曲线的条件的满足,图 6 中的对比展示出, χ 的减小“阻碍”形成 W 形曲线条件的满足,若要满足 W 形曲线形成的条件, χ 的减小需要 x_2 的增加来补偿,当 χ 减小到一定程度时,增加 x_2 也将无济于事,如图 6(d) 所示。

相比于聚合物溶液体系,聚合物与聚合物的共混过程中相分离现象更为常见,图 7 的对比展示出 x_1 的增加“助推”形成 W 曲线的条件的满足。因此,从使 $g(x)$ 与 $t(x)$ 产生三个交点这一效果来看, x_1 与 x_2 的变化对于曲线的影响是相同的。而无论 x_1, x_2, χ 如何变化, $g(x)$ 与 $t(x)$ 至少有一个交点, x_1, x_2, χ 的变化不过是使 $g(x)$ 与 $t(x)$ 的交点个数在 1 个与 3 个间不断变换,自由能组成曲线也因此具有一个极值点的曲线和具有三个极值点的曲线间变换。值得注意的是,从

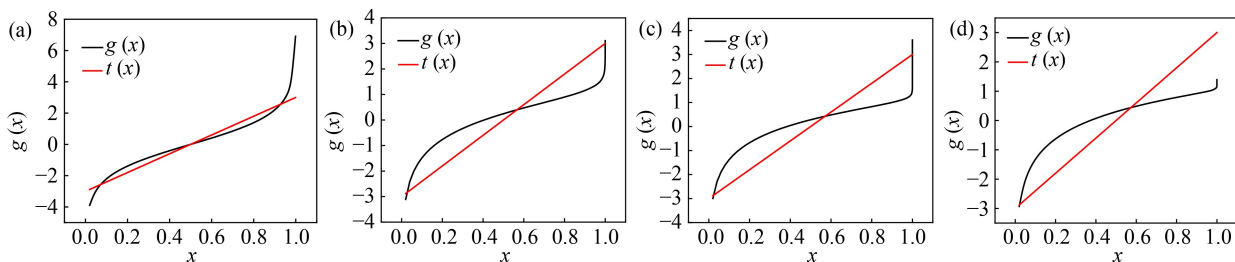


图 5 (a) $x_1 = 1, x_2 = 1, \chi = 3$ 时 $g(x)$ 与 $t(x)$ 函数曲线; (b) $x_1 = 1, x_2 = 5, \chi = 3$ 时 $g(x)$ 与 $t(x)$ 函数曲线; (c) $x_1 = 1, x_2 = 12, \chi = 3$ 时 $g(x)$ 与 $t(x)$ 函数曲线; (d) $x_1 = 1, x_2 = 50, \chi = 3$ 时 $g(x)$ 与 $t(x)$ 函数曲线

Figure 5 (a) Curves of $g(x)$ and $t(x)$ functions ($x_1 = 1, x_2 = 1, \chi = 3$); (b) Curves of $g(x)$ and $t(x)$ functions ($x_1 = 1, x_2 = 5, \chi = 3$); (c) Curves of $g(x)$ and $t(x)$ functions ($x_1 = 1, x_2 = 12, \chi = 3$); (d) Curves of $g(x)$ and $t(x)$ functions ($x_1 = 1, x_2 = 50, \chi = 3$)

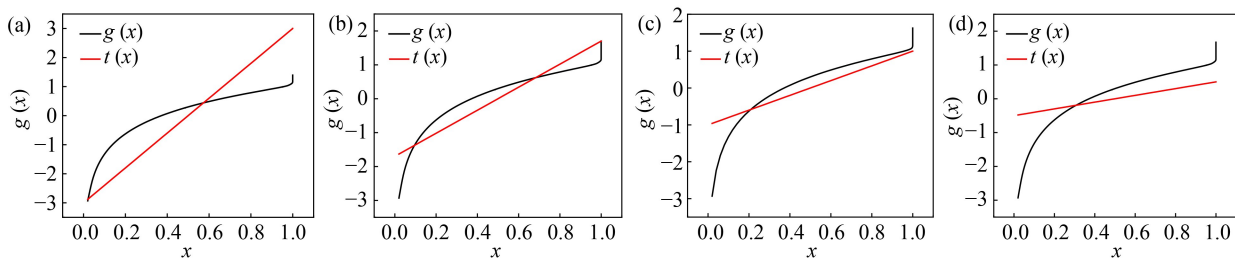


图 6 (a) $x_1 = 1, x_2 = 50, \chi = 3$ 时 $g(x)$ 与 $t(x)$ 函数曲线; (b) $x_1 = 1, x_2 = 50, \chi = 1.7$ 时 $g(x)$ 与 $t(x)$ 函数曲线; (c) $x_1 = 1, x_2 = 50, \chi = 1$ 时 $g(x)$ 与 $t(x)$ 函数曲线; (d) $x_1 = 1, x_2 = 50, \chi = 0.5$ 时 $g(x)$ 与 $t(x)$ 函数曲线

Figure 6 (a) Curves of $g(x)$ and $t(x)$ functions ($x_1 = 1, x_2 = 50, \chi = 3$); (b) Curves of $g(x)$ and $t(x)$ functions ($x_1 = 1, x_2 = 50, \chi = 1.7$); (c) Curves of $g(x)$ and $t(x)$ functions ($x_1 = 1, x_2 = 50, \chi = 1$); (d) Curves of $g(x)$ and $t(x)$ functions ($x_1 = 1, x_2 = 50, \chi = 0.5$).

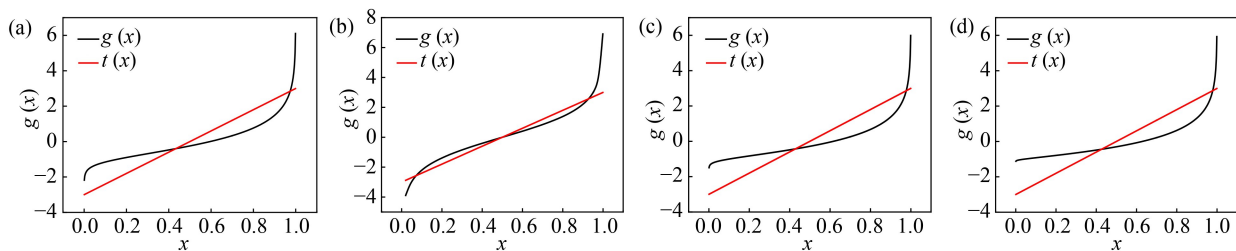


图 7 (a) $x_1 = 1, x_2 = 1, \chi = 3$ 时 $g(x)$ 与 $t(x)$ 函数曲线; (b) $x_1 = 5, x_2 = 1, \chi = 3$ 时 $g(x)$ 与 $t(x)$ 函数曲线; (c) $x_1 = 12, x_2 = 1, \chi = 3$ 时 $g(x)$ 与 $t(x)$ 函数曲线; (d) $x_1 = 50, x_2 = 1, \chi = 3$ 时 $g(x)$ 与 $t(x)$ 函数曲线

Figure 7 (a) Curves of $g(x)$ and $t(x)$ functions ($x_1 = 1, x_2 = 1, \chi = 3$); (b) Curves of $g(x)$ and $t(x)$ functions ($x_1 = 5, x_2 = 1, \chi = 3$); (c) Curves of $g(x)$ and $t(x)$ functions ($x_1 = 12, x_2 = 1, \chi = 3$); (d) Curves of $g(x)$ and $t(x)$ functions ($x_1 = 50, x_2 = 1, \chi = 3$).

图 8 可以看出, 当 x_1 与 x_2 均较大时(聚合物混合体系), χ 近乎需要减小到 0 才能避免分相的发生, x_1 与 x_2 均为 1 时(小分子间混合体系), χ 近乎需要减小到 2 才能避免分相的发生, 这间接反映了聚合物与聚合物不发生相分离时的临界 χ 值为 0, 小分子与小分子不发生相分离的临界 χ 值为 2。

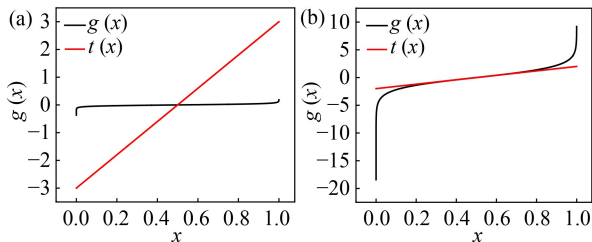


图 8 (a) $x_1 = 50, x_2 = 50, \chi = 3$ 时 $g(x)$ 与 $t(x)$ 函数曲线; (b) $x_1 = 1, x_2 = 2, \chi = 2$ 时 $g(x)$ 与 $t(x)$ 函数曲线

Figure 8 (a) Curves of $g(x)$ and $t(x)$ functions ($x_1 = 50, x_2 = 50, \chi = 3$); (b) Curves of $g(x)$ and $t(x)$ functions ($x_1 = 1, x_2 = 2, \chi = 2$)

由此可见, x_1, x_2, χ 的增大将会助推自由能-组成曲线由纯下凹形曲线向 W 形曲线转变。以上讨论表明, 聚合物分子量的增加和 χ 值的增加会对混合过程不利, 聚合物与聚合物的混合一般也难于聚合物与小分子、小分子与小分子的混合, 溶剂的不良化与两种相互混合的组分 A、B 分子量的增加将更易导致相分离现象的产生, 这从另一个角度印证了混合热力学中的基本结论。也应当指出, 曲线的形状是 x_1, x_2, χ 相互制约, 共同作用的结果。

5 相分离如何使体系能量最低的讨论

体系发生相分离的推动力是体系自由能的下

降, 使体系自由能降至最低是相分离的终极目标。那么如何才能使分相后分离态的自由能最低呢? 对于 W 形的自由能-组成曲线, 分相后的组成不就是双节点 B_1, B_2 所对应的组成呢? 如果不是, 那么相分离后所得分离态的组分又是多少呢?

为解决上述问题, 需要明确以下几点: (1) 分离后分离态必将对应曲线上的两个点; (2) 分离态自由能为两点连线上某点的纵坐标^[3]。下面证明: 曲线上的所有点严格大于或等于公切线上的点。

为了便于表述, 以 x 充当自由能表达式中的 ϕ_1 , 将 W 形的自由能-组成曲线方程设为符合数学学习习惯的抽象函数 $F(x)$, 将 W 形的自由能-组成曲线的公切线方程设为函数 $T(x)$, 设两切点所对应横坐标分别为 a, b , 另设新函数 $D(x) = F(x) - T(x)$, 现证明在区间 $[a, b]$ 内, $D(x)$ 函数值恒大于零即可。

∵ 公切点处 $F(x), T(x)$ 两函数值相等

∴ $D(a) = D(b) = 0$, 根据罗尔定理: $D(x)$

满足:

$$\begin{cases} \text{在区间}[a, b]\text{上连续} \\ \text{在区间}[a, b]\text{内可导} \\ D(a) = D(b) \end{cases}$$

则存在 $\xi \in (a, b)$, 使得 $D'(\xi) = 0$

∵ 两公切点的一阶导数为切线斜率

∴ $D'(a) = D'(b) = 0$

∵ $D'(a) = D'(b) = D'(\xi) = 0$, 根据罗尔定理: $D'(x)$ 满足

$$\begin{cases} \text{在区间}[a, \xi]\text{上连续} \\ \text{在区间}[a, \xi]\text{内可导} \\ D'(a) = D'(\xi) \end{cases}$$

则存在 $\eta \in (a, \xi)$, 使得 $D''(\eta) = 0$, 同理在区间

$[\xi, b]$ 上, 也存在 τ , 使得 $D''(\tau) = 0$

$\because T''(x) = 0, \therefore D''(x) = F''(x)$; 而 W 形自由能-组成曲线区间 $[a, b]$ 内, 仅有两个二阶导为零的点, 即旋节点, $\therefore \eta, \tau$ 组成所对应的两点即为两旋节点。

根据 η, τ 的相对大小关系, η 对应左旋节点的横坐标, τ 对应右旋节点横坐标。根据 W 形曲线二阶导数特征: $F''(x)$ 在区间 (a, η) 为正, 在 (η, τ) 为负, 在 (τ, b) 为正, 故 $D''(x)$ 在区间 (a, ξ) 与 x 轴仅有一个交点, (a, η) 为正, 在 (η, ξ) 为负, 所以 $D'(x)$ 在区间 (a, ξ) 为先增后减。

$\because D'(x)$ 在区间 (a, ξ) 为先增后减, 且 $D'(x)$ 连续; 又 $\because D'(a) = D'(\xi) = 0$

$\therefore D'(x)$ 在区间 (a, ξ) 恒大于零

$\therefore D(x)$ 在区间 (a, ξ) 单调递增, 同理可证 $D(x)$ 在 (ξ, b) 单调递减

$\because D(x)$ 在区间 (a, b) 单调递增后单调递减, 且 $D(x)$ 连续。又 $\because D(a) = D(b) = 0$,

$\therefore D(x)$ 在区间 $[a, b]$ 恒大于零

故自由能-组成曲线上的点严格大于或等于公切线上所有点, 即公切线低于自由能-组成曲线上任意两点所连线段。所以相分离后分离态的自由能落在分离态两相点所连直线上, 相分离的结果是使体系自由能最小, 而公切线恰能满足自由能最小这一条件。因此相分离后组分对应于公切点所对应的组分。

基于上述证明, 曲线最小值点在公切线上方, 故其连线也在公切线上方, 因此相分离组分是最小值点对应的组分是错误的, 只有相分离后的两组分为公切点对应的组分, 方可实现体系自由能

最低。若自由能-曲线对称, 此时最小值点与公切点重合, 这种情况在实际相分离中极为少见, 此处不再讨论。

6 结语

本文进一步阐释、解读了有关自由能-组成曲线的几个问题, 用数学的方法讨论了自由能-组成曲线产生不同形状的原因, 并对自由能-组成曲线上双节点、最小值点、公切点之间的关系从数学的角度进行论证, 并将结论图示化。以上讨论可作为对高分子物理混合热力学相分离部分内容的有益补充, 能够作为学生学习时的资料, 也可作为讲授者的教学参考, 能够帮助学生理解各个知识点之间的深层次关系, 一定程度上消除高分子物理学习过程中前后知识点不连贯的问题。

参考文献:

- [1] 陈绪煌, 马桂秋, 盛京. 聚合物共混相态形成过程及其理论研究进展. 高分子通报, **2009**, (1), 31-36.
- [2] 赵孝彬, 杜磊, 张小平, 郑剑. 聚合物共混物的相容性及相分离. 高分子通报, **2001**, (4), 75-81.
- [3] 励杭泉, 武德珍, 张晨. 高分子物理. 第2版. 北京: 中国轻工业出版社, **2020**.
- [4] 华幼卿, 金日光. 高分子物理. 第5版. 北京: 化学工业出版社, **2019**, 101.
- [5] 吴其晔. 高分子凝聚态物理学. 北京: 科学出版社, **2012**, 246-247.
- [6] Bower, D. I. *An Introduction to Polymer Physics*. 北京: 化学工业出版社, **2004**, 347.
- [7] Rubinstein, M. Colby, R. H. *Polymer Physics*. 励杭泉. 北京: 化学工业出版社, **2007**, 93.