

凝胶的相平衡问题

2022年3月28日 星期一 下午10:30

△ 聚合物网络-溶剂二元体系溶胀平衡的相关热力学函数:

$$\frac{\Delta G}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + \chi_{12} n_2 \phi_2 + \frac{1}{2} n_{ch} (3\phi_2^{-\frac{2}{3}} - 3 + \ln \phi_2)$$

由 $n_1 = \frac{1-\phi_2}{\phi_2} V_0$ 代入上式得

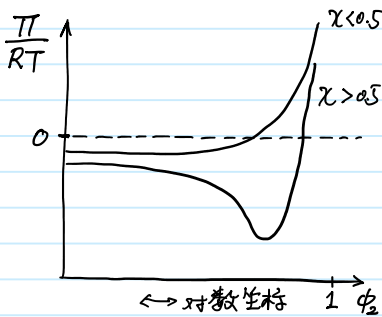
$$\frac{\Delta G}{RTV_0} = \frac{1-\phi_2}{\phi_2} \ln(1-\phi_2) + \chi_{12} \frac{1-\phi_2}{\phi_2} + \frac{1}{2} \frac{n_{ch}}{V_0} (3\phi_2^{-\frac{2}{3}} - 3 + \ln \phi_2)$$

$$\frac{\Delta \mu_1}{RT} = \ln(1-\phi_2) + \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2 + \frac{n_{ch}}{V_0} v_1 (\phi_2^{\frac{1}{3}} - \frac{1}{2} \phi_2)$$

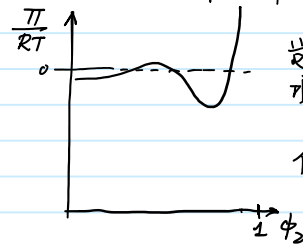
$$\Pi = -v_1^{-1} \Delta \mu_1 = \frac{n_{ch}}{V_0} (\frac{1}{2} \phi_2 - \phi_2^{\frac{2}{3}}) - v_1^{-1} [\ln(1-\phi_2) + \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2]$$

△ 以 ϕ_2 为自变量考虑平衡态稳定性判据: $\Pi = 0$

考虑不同 χ_{12} 的 Π vs ϕ_2 曲线:



$\Pi = 0$ 总是只有唯一解。论文中的情况:



这不是原始 F-R 可预测的, 需要加上离子项 Π_{ion} . 见 Adv. Polym. Sci. 109:1 (1993) Fig. 5 实验结果 Fig. 6 NIPA 是离子化的。

至少, 对于原始 F-R 行为, 体系在 $\chi = 0.5$ 附近很窄的范围内, 将发生很大的体积变化。

△ Flory-Huggins 相互作用参数本身的理论

$$\chi = \frac{\Delta G}{k_B T} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{k_B T} = \frac{1}{2} - A \left(1 - \frac{\Theta}{T}\right) \quad \text{UCST 和 LCST 看 } A$$

$$A = \frac{2\Delta S + k_B}{2k_B} \quad \Theta = \frac{\Delta H}{2\Delta S + k_B} \quad A \text{ 与焓贡献有关, } \Theta \text{ 是 } \Theta \text{ 温度}$$

因此, 按 F-R, 在很窄的范围内发生溶胀度的较大变化, 但是仍是连续变化的。但在有电荷情况下则可发生体积相变(温度)

△ 相平衡: 溶胀平衡时:

$$\mu_1^{gel} = \mu_1^* \quad \text{或: } \Delta \mu_1^{gel} = \mu_1^{gel} - \mu_1^* \text{ 故 } \Delta \mu_1^{gel} = 0, \text{ 与上述讨论直接衔接。}$$

更多研究总结可见 Phys. Rev. E 75:011801 (2007), Soft Matter 13:8271

△ 聚合物网络-溶剂1-溶剂2体系

$$\text{由 } n_1 = \frac{\phi_1 V_0}{\phi_1 v_1}, \quad n_2 = \frac{\phi_2 V_0}{\phi_2 v_2}$$

$$\frac{\Delta G}{RTV_0} = \frac{\phi_1}{\phi_3 v_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{\phi_3 v_2} \ln \phi_2 + \chi_{12} \frac{\phi_1 \phi_2}{\phi_3 v_1} + \chi_{13} \frac{\phi_1}{v_1} + \chi_{23} \frac{\phi_2}{v_2} + \frac{1}{2} \frac{N_{oh}}{V_0} (3\phi_3^{-\frac{2}{3}} - 3 + \ln \phi_3)$$

$$d\Delta G = -\Delta S dT + \Delta \mu_1 dn_1 + \Delta \mu_2 dn_2 \quad dn_1 = v_1^{-1} dV, \quad dn_2 = v_2^{-1} dV$$

$$= -\Delta S dT + (\Delta \mu_1 v_1^{-1} + \Delta \mu_2 v_2^{-1}) dV = -\Delta S dT - \Pi dV$$

$$\Rightarrow \Pi = -(\Delta \mu_1 v_1^{-1} + \Delta \mu_2 v_2^{-1})$$

当聚合物网络与溶剂浴达到平衡, 应有:

$$\begin{cases} \Delta \mu_1^g = \Delta \mu_1^b \\ \Delta \mu_2^g = \Delta \mu_2^b \\ \Delta \mu_3^g = F(\Delta \mu_3^b) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \Delta \mu_1^{gel} = F(\Delta \mu_2^{gel}) \\ \Delta \mu_2^{gel} = \Delta \mu_2^{bath} \end{cases}$$

$\Rightarrow \begin{cases} \Delta \mu_1^g = F(\Delta \mu_2^g) \\ \Delta \mu_2^g = \Delta \mu_2^b \end{cases}$ 对于给定的溶剂浴组成 ϕ_3^b , 可得到确定的一组 (ϕ_1^g, ϕ_2^g) 可计算凝胶溶胀对溶剂的选择性。由 $\phi_3^g = 1 - \phi_1^g - \phi_2^g$ 可得溶胀度

文献调查:

① 用 Flory-Rehner 形式, 设定两相 $\Delta \mu_i = \Delta \mu_i^b$ 找共存组份的方法, 至少 Dusek 在 1969 年初用过

J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 6:1209(1968) (P+S 二元)

且之后称为 gel-gel demixing M28:1103(1995), 31:2223(1998).

② 为了有更靠谱的 非线性 χ_{12} 关系, 通过线形聚合物实验不应用于 F-R 预测网络溶胀, 有成功例子:

Y. C. Bae 等:

Polymer 54:6776(2013) (P1/S1/S2 同时皆是)

Okay: 纯经验的 argument: Macromol. Chem. Phys. 202:304(2001) Polymer 47:561(2006)

Maurer: UNIQUAC 形式: Fluid Phase Equilib. 219:231(2004) 238:87(2005)

③ 给 ΔG 加新项

类似 UNIQUAC 的修改: Chem. Eng. Sci. 65:3223(2010)

更多的考虑包括 "compressible lattice" "free volume as 3rd pseudo component"
"H-bonding" (Lattice-fluid hydrogen bond, LFHB)

还有 "hydrated" M43:5103(2010)