受力状态下的溶胀

2024年4月20日 星期六 14:41

这个问题相关报道较少，考虑的方法也不同。例如：

Onuki (1988) J. Phys. Soc. Jpn. 57:699, 57:1868

考虑形变状态下的体积相变。Akira Onuki 本人在八十年代发展了一个场论的描述方式，总结在综述 Adv. Polym. Sci. 109:63 (1993) J. Phys. Soc. Jpn. 58:3065 (1989) 用这个模型，他还讨论了交联溶胀网络的旋节线分离 Phys. Rev. E 59: R1331 (1999)

Hirotsu & Onuki (1989) J. Phys. Soc. Jpn. 58:1508，考虑单轴拉伸状态下的体积相变，

Pritchard & Terentjev (2013) Polymer 54:6954

直接考虑凝胶在形变下的溶胀和去溶胀。关注的是表观泊松比

考虑初始状态为体积为 V_0，网链摩尔数为 n_{ch} 的交联网络，以及摩尔数为 n_1，摩尔体积为 v_1^o 的溶剂（未混合，纯物质），由此状态达到各向同性溶胀的吉布斯自由能变 ΔG_{iso} 已经推导过：

$$\frac{\Delta G_{iso}}{RTV_0} = v_1^{-1}(\varphi_2^{-1}-1)\ln(1-\varphi_2) + \chi_{12} v_1^{-1}(1-\varphi_2) + \frac{1}{2}\frac{n_{ch}}{V_0}(3\varphi_2^{-2/3}-3+\ln\varphi_2)$$

其中 $\varphi_2 = \frac{V_0}{V_0+n_1 v_1}$，这里假设了 $v_1=v_1^o=\text{const}$。

从相同的初态，到达混合且单轴拉伸比 λ（相对于凝胶）时，

设侧边拉伸比为 λ'，则有 $\lambda\lambda'^2=\varphi_2^{-1}$，$\lambda'=(\varphi_2\lambda)^{-1/2}$，

形变梯度张量

$$\underline{\underline{F}} = \begin{pmatrix} \lambda & & \\ & \lambda' & \\ & & \lambda' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda & & \\ & (\varphi_2\lambda)^{-1/2} & \\ & & (\varphi_2\lambda)^{-1/2} \end{pmatrix}.$$

应变张量 $\underline{\underline{B}}=\underline{\underline{F}}\,\underline{\underline{F}}^T$

$$\underline{\underline{B}} = \begin{pmatrix} \lambda^2 & & \\ & (\varphi_2\lambda)^{-1} & \\ & & (\varphi_2\lambda)^{-1} \end{pmatrix}$$

故弹性自由能贡献：

$$\frac{\Delta G_{el}}{RT} = \frac{1}{2} n_{ch}\left[\mathrm{tr}\,\underline{\underline{B}} - 3 - \ln(\det \underline{\underline{F}})\right] = \frac{1}{2} n_{ch}\left[\lambda^2+2(\varphi_2\lambda)^{-1}-3+\ln\varphi_2\right]$$

总自由能变 ΔG^λ

$$\frac{\Delta G^\lambda}{RTV_0} = v_1^{-1}(\varphi_2^{-1}-1)\ln(1-\varphi_2) + \chi_{12} v_1^{-1}(1-\varphi_2) + \frac{1}{2}\frac{n_{ch}}{V_0}\left[\lambda^2+2(\varphi_2\lambda)^{-1}-3+\ln\varphi_2\right]$$

上式当 $\lambda=\lambda'$ 时退化为各向同性 $\frac{\Delta G_{iso}}{RTV_0}$ 的形式。

通过上列两式，可分别计算，无形变的平衡溶胀度 $\varphi_{2,eq}^{iso}$ 和拉伸至 λ 的平衡溶胀度 $\varphi_{2,eq}(\lambda)$ 即

$$\varphi_{2,eq}^{iso} = \varphi_2\Big|_{\frac{\partial \Delta G^{iso}}{\partial n_1}=0}, \qquad \varphi_{2,eq}(\lambda) = \varphi_2\Big|_{\frac{\partial \Delta G^{\lambda}}{\partial n_1}=0}$$

这两个方程是超越方程，只能数值解。

实验上，我们是将一个已经各向同性溶胀至 φ_{20}（φ_{20} 未必等于 $\varphi_{2,eq}^{iso}$）的试样，拉伸至表面伸长率 λ_{app}（相对于无形变时的凝胶），且溶胀度变成 φ_2。在这一过程中，如果初态或终态凝胶浸没于过量溶剂，则 $\varphi_{20}=\varphi_{2,eq}^{iso}$ 或 $\varphi_2=\varphi_2(\lambda)$ 其中 $\lambda=\lambda_{app}\varphi_{20}^{-1/3}$。如果终态不被给予更多溶剂，则终态凝胶溶胀的溶剂将不多于初态的溶剂。

$$\varphi_2(\lambda=\lambda_{app}\varphi_{20}^{-1/3}) \geq \varphi_{20} \quad 或 \quad n_1 \leq n_{10}$$

其中 n_{10} 满足 $\varphi_{20}=\frac{V_0}{V_0+n_{10}v_1}$，即初态凝胶所含溶剂摩尔数。

考虑这一过程的吉布斯自由能变，由 n_{10} 纯溶剂和干凝胶的初态变到各向同性溶胀的状态的吉布斯自由能变为 ΔG^{iso}，由相同的干状态到拉伸比 $\lambda=\lambda_{app}\varphi_{20}^{-1/3}$，溶胀了 n_1 摩尔溶剂的状态，吉布斯自由能变

$$\frac{\Delta G^{\lambda_{app}}}{RTV_0} = v_1^{-1}(\varphi_2^{-1}-1)\ln(1-\varphi_2) + \chi_{12} v_1^{-1}(1-\varphi_2) + \frac{1}{2}\frac{n_{ch}}{V_0}\left[\lambda_{app}^2\varphi_{20}^{-2/3} + 2\varphi_2^{-1}\lambda_{app}^{-1}\varphi_{20}^{1/3} - 3 + \ln\varphi_2\right]$$

其中，混合熵变部分，有 $n_{10}-n_1$ 摩尔的溶剂在初、终态都是纯物质，熵变为零。这部分溶剂也不贡献弹性自由能，故上式与 n_1 摩溶剂的情况形式是相同的。

由于 ΔG^{iso} 与 $\Delta G^{\lambda_{app}}$ 初态相同，故由凝胶拉伸到 λ_{app} 的自由能变

$$\frac{\Delta G}{RTV_0} = \frac{\Delta G^{\lambda_{app}} - \Delta G^{iso}}{RTV_0}$$

$$= v_1^{-1}(\varphi_2^{-1}-1)\ln(1-\varphi_2) - v_1^{-1}(\varphi_{20}^{-1}-1)\ln(1-\varphi_{20}) + \chi_{12} v_1^{-1}(\varphi_{20}-\varphi_2)$$

$$+ \frac{1}{2}\frac{n_{ch}}{V_0}\left[\varphi_{20}^{-2/3}(\lambda_{app}^2-3) + 2\lambda_{app}^{-1}\varphi_{20}^{1/3}\varphi_2^{-1} + \ln\left(\frac{\varphi_2}{\varphi_{20}}\right)\right]$$

视该式为 n_1 的函数，若：

$$n_1\Big|_{\frac{\partial \Delta G}{\partial n_1}=0}\begin{cases}\geq n_{10}, \text{则实际 } n_1=n_{10}\text{，形变不会导致去溶胀} \\ < n_{10}, \text{则形变后将排出 } n_{10}-n_1\Big|_{\frac{\partial \Delta G}{\partial n_1}=0} \text{ 摩尔的溶剂，}\end{cases}$$

故可总结为

$$\Delta n_1(\lambda_{app},\varphi_{20})=\left(n_{10}-n_1\Big|_{\frac{\partial\Delta G}{\partial n_1}=0}\right)\Theta\left(n_{10}-n_1\Big|_{\frac{\partial\Delta G}{\partial n_1}=0}\right)$$

拉伸前后体积度(比)例为 $\varphi_{20}/\varphi_2\big|_{\partial\Delta G/\partial n_1=0}\equiv Q$

则 $Q=\varphi_{20}/\varphi_2\big|_{\Delta G/\partial n_1=0}$ 当 $\begin{cases}\varphi_{20}/\varphi_2\big|_{\Delta G/\partial n_1=0}>1 \text{ 时} & Q=1 \\ \leq 1 & Q\end{cases}$

其中 Θ 是 Heaviside theta 函数。$\Delta n_1(\lambda_{app},\varphi_{20})$ 是原溶胀度为 φ_{20} 的无形度凝胶拉伸至 λ_{app} 时的溶胀损失率。

$$\varphi_{20}/\varphi_2\big|_{\Delta G/n_1=0}\ \Theta\left(1-\frac{\varphi_{20}}{\varphi_2}\right)+\Theta\left(\frac{\varphi_{20}}{\varphi_2}-1\right)$$

$$\quad 0 \qquad\qquad 1$$

$$Q$$

由 $\lambda_{app}\lambda_{app}'^{2}=\dfrac{V_0+n_1v_1}{V_0+n_{10}v_1}$，$\varphi_{20}=V_0/(V_0+n_{10}v_1)$，$\varphi_2=V_0/(V_0+n_1v_1)$

可得

$$\lambda_{app}\lambda_{app}'^{2}=\frac{\varphi_{20}}{\varphi_2},\quad \lambda_{app}'=\left(\frac{\varphi_{20}}{\lambda_{app}\varphi_2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

表观泊松比

$$\nu_{app}=-\frac{\ln\lambda_{app}'}{\ln\lambda_{app}}=-\frac{\frac{1}{2}\ln(\varphi_{20}/\lambda_{app}\varphi_2)}{\ln\lambda_{app}}=\frac{1}{2}\frac{\ln(\lambda_{app}\varphi_2/\varphi_{20})}{\ln\lambda_{app}}=\nu_{app}(\lambda_{app})$$

$$\frac{1}{2}\frac{\ln\lambda_{app}+\ln(\varphi_2/\varphi_{20})}{\ln\lambda_{app}}$$

$$=\frac{1}{2}\left(1+\frac{\ln(\varphi_2/\varphi_{20})}{\ln\lambda_{app}}\right)=\frac{1}{2}\left(1-\frac{\ln Q}{\ln\lambda_{app}}\right)$$

$$\lambda\lambda'^2=Q$$

$$\lambda'=\sqrt{\lambda^{-1}Q}$$

$$\nu=-\frac{\ln\lambda'}{\ln\lambda}=-\frac{\ln(\lambda^{-1}Q)^{\frac{1}{2}}}{\ln\lambda}=-\frac{\frac{1}{2}(\ln Q-\ln\lambda)}{\ln\lambda}$$

$$=\frac{1}{2}\left(1-\frac{\ln Q}{\ln\lambda}\right)$$

求 $\dfrac{\partial\Delta G}{\partial n_1}$ 的表述式。由 $\varphi_2=\dfrac{V_0}{V_0+n_1\varphi_2}$，$d\varphi_2/dn_1=-\varphi_2^2 v_1/V_0$

$$\frac{1}{RTV_0}\frac{\partial\Delta G}{\partial n_1}=\frac{1}{RTV_0}\frac{\partial\Delta G^{\lambda_{app}}}{\partial n_1}$$

$$=v_1^{-1}\ln(1-\varphi_2)(-1)\varphi_2^{-2}\left(-\varphi_2^2\frac{v_1}{V_0}\right)+v_1^{-1}(\varphi_2^{-1}-1)(1-\varphi_2)^{-1}(-1)\left(-\varphi_2^2\frac{v_1}{V_0}\right)+\chi_{12}v_1^{-1}(-1)\left(-\varphi_2^2\frac{v_1}{V_0}\right)$$

$$+\frac{1}{2}\frac{n_{ch}}{V_0}\left[2\lambda_{app}^{-1}\varphi_{20}^{2/3}(-1)\varphi_2^{-2}\left(-\varphi_2^2\frac{v_1}{V_0}\right)+\varphi_2^{-1}\left(-\varphi_2^2\frac{v_1}{V_0}\right)\right]$$

$$=V_0^{-2}\left[\ln(1-\varphi_2)+\varphi_2+\chi_{12}\varphi_2^2+\frac{1}{2}\frac{n_{ch}}{V_0}v_1\left(2\lambda_{app}^{-1}\varphi_{20}^{2/3}-\varphi_2\right)\right]$$

$$\therefore\ \frac{\partial\Delta G}{\partial n_1}\equiv\Delta\mu_1=RT\left[\ln(1-\varphi_2)+\varphi_2+\chi_{12}\varphi_2^2+\frac{1}{2}\frac{n_{ch}}{V_0}v_1\left(2\lambda_{app}^{-1}\varphi_{20}^{2/3}-\varphi_2\right)\right]$$