

# 聚合物网络的溶胀平衡

2022年1月16日 星期日 下午9:27

按照通常的考虑方式，“溶胀前后”的自由能变化  $\Delta G$  写成

$$\Delta G = \Delta G_{mix} + \Delta G_{el}$$

凝胶在至少是亚浓，因此自由能不用  $F_{II}$  一个问题：  
 $\chi=2$  时溶胀也为零。

其中  $\Delta G_{mix}$  是无限长链形同种聚合物与溶剂的混合自由能，初态是纯溶剂与纯聚合物熔体。 $\Delta G_{el}$  是聚合物网络形变的自由能，初态是干网络。

按之前的推导，聚合物-溶剂二元体系 1: 溶剂；2: 聚合物。

$$\frac{\Delta G_{mix}}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_{12} n_1 \phi_2 \quad n_i: i \text{ 分子的摩尔数。}$$

但是对于交联聚合物网络，高分子链段不能完全自由活动。Flory 把混合自由能中设  $n_2$  为零。就是假设聚合物的平动熵 (translational entropy) 与溶剂的相比可以忽略。(Flory 书 p.377 式 (34))，因此

$$\frac{\Delta G_{mix}}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + \chi_{12} n_1 \phi_2$$

弹性能表达式依旧：

$$\Delta G_{el} = -T \Delta S_{el} = \frac{1}{2} n_{ch} RT [\text{tr } \underline{E} - 3 - \ln(\det \underline{E})] \quad \text{Flory 书 Ch. XI eq. (41)}$$

其中  $\underline{E}$  是形变梯度张量，参考构型是无应力干网络， $\underline{E} = \underline{E}^T$ 。对各向同性形变，设干凝胶体积  $V_0$ ，终态体积  $V$ ，则

$$\underline{E} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}} \underline{I} = \phi_2^{-\frac{2}{3}} \underline{I}, \quad \underline{E} = \phi_2^{\frac{2}{3}} \underline{I}, \quad \text{tr } \underline{E} = 3 \phi_2^{\frac{2}{3}} \quad \det \underline{E} = \phi_2^2$$

$$\therefore \frac{\Delta G_{el}}{RT} = \frac{1}{2} n_{ch} (3 \phi_2^{\frac{2}{3}} - 3 + \ln \phi_2)$$

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

实际常通过测量溶胀凝胶的平衡模量， $G_e = \frac{n_{ch}}{V} RT$ ，得到

$$n_{ch} = \frac{G_e}{RT} \phi_{2,m}^{-2}, \quad \text{其中 } \phi_{2,m} \text{ 是测平衡模量的样品的体积分数，也是实验测量。}$$

弹性形变的自由能

$$\Delta G_{el} = \frac{1}{2} \frac{G_e}{\phi_{2,m}^2} V_0 (3 \phi_2^{\frac{2}{3}} - 3 + \ln \phi_2)$$

$$\text{再由 } \phi_2 = \frac{V_0}{n_2 V_2 + V_0} \Rightarrow n_2 = V_0 \frac{1 - \phi_2}{\phi_2 V_2}$$

$$\Delta G = RT V_0 \left[ \frac{1 - \phi_2}{\phi_2 V_2} \ln(1 - \phi_2) + \frac{1 - \phi_2}{V_2} \chi_{12} + \frac{1}{2} \frac{G_e}{\phi_{2,m}^2} (3 \phi_2^{\frac{2}{3}} - 3 + \ln \phi_2) \right]$$

这一分子表明样品体积也是一个系数，自由能密度  $\Delta G / (RT V_0)$  只跟强度量有关。

溶剂的化学势变化  $\frac{\Delta \mu_1}{RT} = \frac{\partial \Delta G}{RT \partial n_1}$ ，这也就是溶剂在凝胶中的化学势与在纯溶剂中的

化学势之差，溶胀平衡时  $\Delta \mu_1 = 0$  的。

$$\frac{\partial \Delta G}{RT \partial n_1} = \ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2 + \frac{n_{ch}}{V_0} V_2 \left( \phi_2^{\frac{2}{3}} - \frac{2}{3} \phi_2 \right) = \frac{\Delta \mu_1}{RT}$$

该式与 Flory 书 p.378 式 (38) 相同。

由于  $\Delta G$  考虑的初态是干凝胶与纯溶剂，故  $\Delta \mu_1$  是溶剂在凝胶中的化学势与纯溶剂化学势之差。

利用测得的平衡模量则

$$\frac{\Delta \mu_1}{RT} = \ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2 + \frac{G_e}{\phi_{2,m}^2} V_2 \left( \phi_2^{\frac{2}{3}} - \frac{2}{3} \phi_2 \right)$$

注意： $n_{ch}/V_0$  是体系的化学结构特性，可通过任何溶胀度的样品测得的  $G_e$  和  $\phi_{2,m}$  计算，但是本身是常数。  
 $V_0$  只是样品裁出来的大小。当且仅当测  $G_e$  的样品处于溶胀平衡 ( $\Delta \mu_1 = 0$ ) 时， $\phi_{2,m} = \phi_2$ ，此时

$$\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2 + \frac{G_e}{RT} V_2 \left( \phi_2^{\frac{2}{3}} - \frac{2}{3} \right) = 0, \quad \text{用到了 } \phi_{2,m} = \phi_2$$

通过测量平衡溶胀时的  $\phi_2$  和  $G_e$  可由上式估算表现的  $\chi_{12}$

$n_{ch}/V_0 = G_e/\phi_{2,m}^2$  的理由：

上面的讨论中，网络的形变是各向同性膨胀 ( $\underline{E} = \phi_2^{-\frac{2}{3}} \underline{I}$ )。对于一般形变的讨论，详见另一笔记。这里要提的是，按照 Flory-Rehner 的考虑式  $\Delta G = \Delta G_{mix} + \Delta G_{el}$ ，且  $\Delta G_{mix}$  不依赖形变。因此溶胀网络的平衡模量仍然是橡胶网络机理贡献， $G_e = (n_{ch}/V) RT$ 。许多资料默认了这一点。

三组份体系只需改动  $\Delta G_{mix}$ 。记 1: 非溶剂；2: 溶剂；3: 聚合物网络。同理， $\Delta G_{mix}$  在前面的表达式中假设  $n_3 = 0$ ，得到：

$\Delta G$  只由  $\phi_1$  来表出：

三组份体系仅靠改动  $\Delta G_{mix}$ 。记 1: 非溶剂; 2: 溶剂; 3: 聚合物网络。同理,  $\Delta G_{mix}$  在前面的表达式中假设  $n_3=0$ , 得到:

$$\frac{\Delta G_{mix}}{RT} = n_2 \ln \phi_2 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_{12} n_1 \phi_2 + \chi_{23} n_2 \phi_3 + \chi_{23} n_2 \phi_3$$

$$\frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial n_2} = \ln \phi_2 + 1 - \phi_2 - S \phi_2 + (1 - \phi_2) (\chi_{12} \phi_2 + \chi_{23} \phi_3) - S \chi_{23} \phi_2 \phi_3 - U_2 U_2 \phi_2 \frac{\partial \chi_{12}}{\partial U_2} \checkmark$$

$$\frac{S}{RT} \frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial n_2} = S \ln \phi_2 + S - \phi_2 - S \phi_2 + (1 - \phi_2) (\chi_{12} \phi_2 + S \chi_{23} \phi_3) - \chi_{13} \phi_2 \phi_3 + U_2 U_2 \phi_2 \frac{\partial \chi_{22}}{\partial U_2} \checkmark$$

$$\frac{\Delta G_{el}}{RT} = \frac{1}{2} N_{ch} (3 \phi_3^{\frac{2}{3}} - 3 + \ln \phi_3)$$

$$\frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta G_{el}}{\partial n_2} = \frac{N_{ch}}{V_0} v_2 (\phi_3^{\frac{1}{3}} - \frac{1}{2} \phi_3) \checkmark$$

$$\frac{S}{RT} \frac{\partial \Delta G_{el}}{\partial n_2} = \frac{N_{ch}}{V_0} v_2 (\phi_3^{\frac{1}{3}} - \frac{1}{2} \phi_3) \checkmark$$

这里仍假设  $\chi_{12}$  依赖组成,  $\chi_{23}$  和  $\chi_{13}$  是常数。

自由能表达式:

$$\frac{\Delta G}{RTV_0} = \frac{\phi_2}{v_2 v_3} \ln \phi_2 + \frac{\phi_2}{v_2 v_3} \ln \phi_2 + \chi_{12} \frac{\phi_1 \phi_2}{v_2 v_3} + \chi_{23} \frac{\phi_2}{v_2} + \chi_{23} \frac{\phi_2}{v_2} + \frac{1}{2} \frac{G_{el}}{v_3 m} (3 \phi_3^{\frac{2}{3}} - 3 + \ln \phi_3)$$

$\Delta G$  只用  $\phi_2$  来表出:

$$\text{由 } \begin{cases} \phi_2 = \frac{n_2 v_2}{V} & n_2 = \frac{\phi_2 V_0}{v_2} \\ \phi_2 = \frac{n_2 v_2}{V} & n_2 = \frac{\phi_2 V_0}{v_2} \\ \phi_3 = V_2/V & n_2 = \frac{\phi_2 V_0}{v_2} \\ \sum_{i=1}^3 \phi_i = 1 \end{cases} \Rightarrow$$

代入后求得:

$$\frac{\Delta G_{mix}}{RTV_0} = \phi_2^{-1} \left( \frac{\phi_2}{v_2} \ln \phi_2 + \frac{\phi_2}{v_2} \ln \phi_2 + \chi_{12} \frac{\phi_2}{v_2} \phi_2 + \chi_{23} \frac{\phi_2}{v_2} \phi_3 + \chi_{23} \frac{\phi_2}{v_2} \phi_3 \right)$$

$$\frac{\Delta G_{el}}{RTV_0} = \frac{1}{2} \frac{N_{ch}}{V_0} (3 \phi_3^{\frac{2}{3}} - 3 + \ln \phi_3)$$

另外,  $U_2$  与  $U_2$  式中要求  $\phi_2 > 0$  若  $\phi_2 = 0$  则变成二元体系。

$$\therefore \frac{\Delta \mu_2}{RT} = \ln \phi_2 + 1 - \phi_2 - S \phi_2 + (1 - \phi_2) (\chi_{12} \phi_2 + \chi_{13} \phi_3) - S \chi_{23} \phi_2 \phi_3 - U_2 U_2 \phi_2 \frac{\partial \chi_{12}}{\partial U_2} + \frac{N_{ch}}{V_0} v_2 (\phi_3^{\frac{1}{3}} - \frac{1}{2} \phi_3)$$

$$S \frac{\Delta \mu_2}{RT} = S \ln \phi_2 + S - \phi_2 - S \phi_2 + (1 - \phi_2) (\chi_{12} \phi_2 + S \chi_{23} \phi_3) - \chi_{13} \phi_2 \phi_3 + U_2 U_2 \phi_2 \frac{\partial \chi_{12}}{\partial U_2} + \frac{N_{ch}}{V_0} v_2 (\phi_3^{\frac{1}{3}} - \frac{1}{2} \phi_3)$$

$\Delta$  计算相图时, 假设相分离形成凝聚物相和富聚合物相, 分别用上标 prime 和 double prime 标示, 则相平衡时, 有

$$\mu_i = \mu_i' = \mu_i^{bath}, \quad i=1, 2, \quad \sum_i \phi_i' = 1, \quad \sum_i \phi_i'' = 1$$

相平衡条件:  $\mu_1^i = \mu_2^i = \mu_3^i$   
 $\mu_2^i = \mu_3^i = \mu_3^b$   
 其中  $\mu_3^b = F(\mu_3^b) \therefore \mu_i = F(\mu_3^b)$

$\Delta$  溶剂浴的状态是两种物质。终态与凝胶网络平衡。对于溶剂浴,

F 的参数方程是  $\mu_1^i = \mu_2^i$  (纯)  $\mu_3^i = \mu_3^b$  (纯)

$$\frac{\Delta \mu_1^bath}{RT} = \ln(1 - \phi_2^b) + (1 - S) \phi_2^b + \chi_{12} (\phi_2^b)^2 - (1 - \phi_2^b) (\phi_2^b)^2 \frac{\partial \chi_{12}}{\partial \phi_2^b} \checkmark$$

$$S \frac{\Delta \mu_2^bath}{RT} = S \ln \phi_2^b - (1 - S) (1 - \phi_2^b) + \chi_{12} (1 - \phi_2^b)^2 + (1 - \phi_2^b)^2 \phi_2^b \frac{\partial \chi_{12}}{\partial \phi_2^b} \checkmark$$

消去  $\phi_2^b \Rightarrow \Delta \mu_1^bath = F(\Delta \mu_2^bath)$

其中  $\phi_2^b$  是溶剂浴中的组成。上式实际上是给溶剂浴平衡下的  $\mu_2$  与  $\mu_2$  之间增加了约束关系。因为相

平衡时还要求  $\mu_i = \mu_i' = \mu_i^{bath}, i=1, 2$ , 并同时确定相应的溶剂浴组成  $\phi_2^b$ 。

$\Delta$  与渗透压相关的热力学推导:

假设在温度 T, 外压 p 下与无限多溶剂浴达到平衡。自由能 G, 熵 S, 体积 V, ...

由于这些状态函数的绝对值是不可测的, 理论讨论的程度是视此时的溶剂浴数  $n_2$  与高分子网络完全平衡初态。得出了  $\Delta G = G - G_0$ 。

故  $d\Delta G = dG - dG_0$ 。由热力学基本知识, 在初终态分别有

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_2 dn_2 \quad dG_0 = -S_0 dT + V_0 dp + \mu_2^0 dn_2$$

$$\text{故有 } d\Delta G = -\Delta S dT + \Delta V dp + \Delta \mu_2 dn_2$$

Remarks:

- $\Delta$  假设混合前后体积不变,  $\Delta V = 0$
- $\Delta$  恒压过程  $dp = 0$ 。
- $\Delta$  不考虑  $n_2$  是由于聚合物是交联网络不是可自由扩散的分子

此时, 由摩尔体积定义和上述假设

$$dn_2 = v_2^{-1} dV, \quad \text{凝胶体积变化仅因得失溶剂。}$$

$$\text{故 } d\Delta F = -\Delta S dT + \Delta \mu_2 v_2^{-1} dV,$$

又由渗透压定义, 视凝胶造成的效应为一种半透膜, 等效渗透压就是

$$\Pi = -v_2^{-1} \Delta \mu_2$$

故  $d\Delta G = -\Delta S dT - \Pi dV$  其中  $\Pi$  是来自“ $\Delta$ ”的一个量。在这里, 形式上很像一个“压强”。

我们仿造原本的等温压缩系数定义,

$$K = -v_2^{-1} \frac{\partial V}{\partial \Pi} \Big|_T, \quad K \equiv K' = -V \frac{\partial \Pi}{\partial V} \Big|_T$$

$$\text{例如: Flory-Rehner } \Pi = -v_2^{-1} \Delta \mu_2 \quad \frac{\Pi}{RT} = -v_2^{-1} \ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2 + \frac{N_{ch}}{V} v_2 (\phi_3^{\frac{1}{3}} - \frac{1}{2} \phi_3)$$

11-15 2027 mal.m.3

我们仿造原本的等温压缩系数定义,

$$\kappa = -V^{-1} \frac{\partial V}{\partial \Pi} \Big|_T, \quad \kappa \equiv \kappa' = -V \frac{\partial \Pi}{\partial V} \Big|_T$$

例如: Flory-Rehner  $\Pi = -\nu_2^{-1} \Delta \mu_2$   $\frac{\Pi}{RT} = -\nu_2^{-1} \ln(1-\phi_2) + \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2 + \frac{\nu_{1c}}{V} \nu_2 \left( \phi_2^{\frac{3}{2}} - \frac{1}{2} \phi_2 \right)$

$$\nu_2 = 15.2907 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\nu_{1c} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

由  $\Delta F$  表达式有  $\Pi = - \frac{\partial \Delta F}{\partial V} \Big|_T$

所谓体积相变, 就是视体积为序参量。这与平时讨论液液相变时的相似序参量其实等价。

$\Delta F$  vs  $V$  曲线, 在某些条件下, 是否有亚稳态? 于是可画出相应的体积分相。但这种分相在空间尺度具体如何发生, 最难点在总体考虑下的微扰等序参量考虑。必须用场论。  
(无法)

△ Ginzberg-Landau Free energy of inhomogeneous gels

可见 Adv. Polym. Sci. 109: 63(1993)