

聚合物中 Case II 扩散与材料溶胀变形的耦合行为分析*

罗焱¹ 李能¹ 李旭^{1**} 刘齐民²

(¹ 武汉理工大学理学院, 新材料理论与应用湖北省重点实验室, 武汉, 430070)

(² 武汉理工大学土木工程与建筑学院, 道路桥梁与结构工程湖北省重点实验室, 武汉, 430070)

摘要 立足于连续介质力学理论, 建立了一套描述聚合物中 Case II 扩散与材料溶胀变形耦合行为的理论模型, 其控制方程包括力-化学平衡状态方程、溶剂扩散方程和分子数守恒方程, 以及反映聚合物力学行为时间依赖性的粘-超弹本构方程. 将该理论方法用于分析两种材料体系的瞬态自由溶胀过程, 探讨无约束情况下柱状和板状聚合物试样中发生单向 Case II 扩散的行为特征. 结合适当的边界条件和初始条件, 直接求解单向扩散的浓度场和应力/变形场函数, 并将其分布、演变规律与实测结果进行对比, 较充分验证了本文建立的聚合物溶胀耦合分析框架的有效性和适用性. 这些结果丰富了 Case II 扩散相关的表征理论, 可望为后续的薄膜设计、药物输送等实际应用场景提供重要支撑.

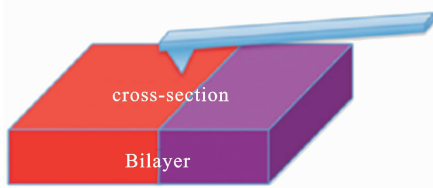
关键词 聚合物, Case II 扩散, 溶胀变形, 本构方程, 耦合分析

DOI: 10.19636/j.cnki.cjasm42-1250/o3.2024.013

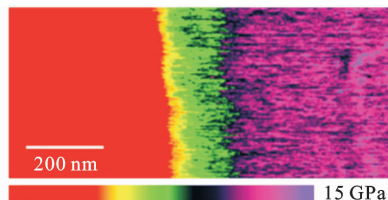
0 引言

溶剂分子在聚合物中的扩散以及与这种扩散相伴随的材料溶胀变形, 是许多前沿研究领域和应用场景中(如药物释放^[1]、组织工程^[2]、传感器件^[3]、防水涂层^[4]等)十分关心的力-化学耦合问题. 取决于溶剂分子与聚合物链段的相互作用, 其内部扩散行

为一般可分为两类, 即 Fick 扩散和非 Fick 扩散. 当聚合物粘滞效应较强, 导致链段松弛速率远小于溶剂分子扩散速率时, 材料内部的溶剂运移不再遵循传统的 Fick 定律, 而是呈现出如图 1 所示的两个显著特征^[5]: (1) 溶胀部分和未溶胀部分之间存在着尖锐的溶剂扩散分界面, 也叫尖锐前沿(见图 1(a)); (2) 溶胀部分是橡胶态, 而未溶胀部分仍是玻璃态, 两者的力学性能差异较大(见图 1(b)). 这种



(a) 尖锐分界面示意
(a) Schematic representation of sharp front



(b) 使用扫描探针测定的模量分布, 溶胀区与未溶胀区有显著差异^[5]
(b) The modulus distribution measured using a scanning probe shows a significant difference between the swelling and non-swelling regions^[5]

图 1 聚合物 PCBM/溶剂 PTB7 溶胀过程中的 Case II 扩散现象

Fig. 1 Case II diffusion phenomena during the swelling of polymer PCBM/solvent PTB7

* 国家自然科学基金项目(12002247)和中央高校基本科研业务费专项资金(WUT:2020IB007)资助.

2024-03-10 收到修改稿, 2024-03-18 网络首发.

** 通讯作者. E-mail: rasierr@whut.edu.cn.

具有“软/硬”分界面的非 Fick 扩散现象,也被称为 Case II 扩散. 相当数量的实验观测结果表明, Case II 扩散在聚合物中并不鲜见,如有机玻璃 PMMA/甲醇^[6]、聚氯乙烯 PVC/丙酮^[7]、聚苯乙烯 PS/二氧六环^[8],以及凝胶 PEGDA/水^[9]等材料体系的溶胀过程都表现出明显的 Case II 扩散特性.

自从 Case II 扩散现象被发现以来,就有学者尝试基于不同的物理图像与假设,提出相应的理论模型,对其输运性质和材料响应进行表征. Thomas 和 Windle 最早假设聚合物粘性在溶剂分子的扩散过程中逐渐减弱,从而建立了一套描述非 Fick 扩散尖锐前沿的理论模型框架^[10],但他们的模型无法定量地描述材料溶胀行为. Wu 和 Peppas 提出使用 Deborah 数来刻画聚合物网络松弛速率和溶剂分子扩散速率的竞争机制,材料本构方面则采用了一个弹簧和一个粘壶串联的 Maxwell 模型来表征聚合物粘弹性^[11],但这种线性流变学模型似乎过于简单. Argon 等^[12]考虑了聚合物的粘塑性,使用一种更符合实际的流变学本构方程与 Case II 扩散模型联立,求解了溶剂渗入半无限大材料时的粘塑性变形特征与扩散前沿移动速率,并探讨了不同边界条件的影响,但他们的研究主要局限在较特定的几何区域(半空间体). Ferreria 等认为扩散引起的材料变形和应力会阻碍流体分子布朗运动,因此提出一种修正的非 Fick 扩散模型,其中扩散通量使用 Darcy 定律和 Kozeny-Carman 方程计算,材料本构方面则采用了广义 Maxwell 模型^[13]. Wilmers 和 Bargmann 将热传导中的双相滞后概念应用于扩散定律,得到了能描述 Case II 扩散尖锐前沿及其动力学特性的方程,增进了对 Case II 扩散物理机制的理解^[14],这不失为一种可行的建模和分析方法. Miao 等使用分子动力学方法,尝试在两个唯象参数的基础上模拟从 Fick 到 Case II 的不同类型扩散现象,但这套模型并未考虑非局域时间因素(如聚合物粘度)的影响^[15]. 总的来说,上述前期工作大多是分别从扩散法则或本构关系着手,去建立、修正模型. 然而,要准确表征聚合物中的 Case II 扩散行为,必须同时考虑材料的粘弹响应(涉及分子链的松弛效应)和链网络中的液体分子扩散规律(随溶胀过程瞬态变化). 目前,从理论角度实现聚合物中 Case II 扩散

与溶胀变形的耦合行为分析,尤其是理论结果与实验观测形成直观对比的工作,还几乎未见报道.

本文基于连续介质力学理论,探讨聚合物/溶剂体系的力-化学平衡条件、粘-超弹本构方程、非 Fick 扩散法则以及分子数守恒方程,其中采用并联网路表征的粘-超弹性本构关系可以反映聚合物链段松弛效应与溶剂扩散速率的竞争机制,从而建立起能定量描述聚合物中 Case II 扩散与材料溶胀耦合行为的大变形力学模型. 将该理论方法应用于两种不同的材料体系,分别讨论无约束情况下柱状和板状聚合物试样发生单方向 Case II 扩散的过程,通过直接求解耦合方程组的浓度场函数和应力/变形场函数,揭示其分布特征与演变规律. 对于两种不同松弛效应的聚合物中 Case II 扩散,理论计算与实测结果均吻合较好,这足以验证本文所建分析模型的适应性和有效性.

1 Case II 扩散与材料溶胀变形的耦合分析模型

1.1 变形和运动的描述

由于聚合物内部的分子链之间存在着大量空隙^[16],当聚合物吸收溶剂分子时,材料会发生溶胀变形,如图 2 所示. 本文选取不受外部荷载的干燥聚合物网络作为参考状态. 将网络中的每个材料质点以其自身在参考状态下的材料坐标 X 标记. 当聚合物网络发生变形时,网络中坐标为 X 的材料质点将移动到坐标为 $x(X, t)$ 的位置. 那么,在时间 t 的当前状态下,可以将变形梯度定义为:

$$\mathbf{F} = \frac{\partial x(X, t)}{\partial X} \quad (1)$$

设定聚合物内溶剂分子的化学势为 $\mu(X, t)$, 单个溶剂分子的体积为 v . 在参考构型中,单位体积聚合物材料内的溶剂分子数量占比为 $C(X, t)$,若选取体积元为 dV ,其中包含的溶剂分子数目即为 $C(X, t)dV$;选取聚合物内面积元为 dA (法向单位矢量为 \vec{N}),若定义单位面积上溶剂分子的流动矢量为 $\vec{J}(X, t)$,则单位时间通过该面积元的溶剂分子数量为 $\vec{J}(X, t) \cdot \vec{N}dA$. 相应地,在现时构型中,单位体积聚合物材料内的溶剂分子数量占比为 $c(x, t)$,选

取体积元为 dv , 其中包含的溶剂分子数目即为 $c(x, t)dv$; 类似还可定义流动矢量 $\vec{j}(x, t)$ 、面积元 da (法

向单位矢量为 \vec{n}) 和单位时间内通过该面积元的溶剂分子数量 $\vec{j}(x, t) \cdot \vec{n} da$ 。

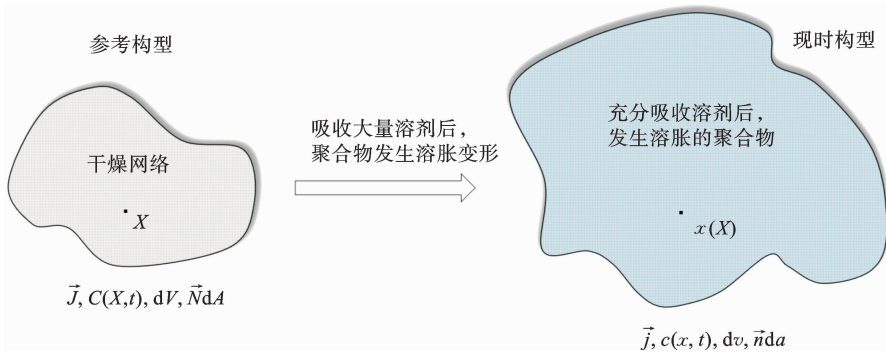


图 2 聚合物溶胀变形示意图

Fig. 2 Illustration of a polymer occurs swelling deformation

基于变形前后的体积元、面积元转换关系, 不难得到 $c = C / \det(\mathbf{F})$ 和 $\vec{j} = \mathbf{F} \cdot \vec{J} / \det(\mathbf{F})$, 这两个式子可以用来表示浓度、扩散通量在现时构型与参考构型间的转换关系。

1.2 系统的状态方程

对于聚合物材料, 要描述其力-化学耦合行为, 通常需要建立一个合适的自由能密度函数。一般地, 可设自由能密度函数 W 是变形梯度 \mathbf{F} 和溶剂分子浓度 C 的函数, 即 $W = W(\mathbf{F}, C)$ 。根据连续介质力学和热动力学理论, 体系的化学势 μ 以及名义应力 \mathbf{S} 可表示为:

$$\mu = \frac{\partial W(\mathbf{F}, C)}{\partial C}, \quad \mathbf{S} = \frac{\partial W(\mathbf{F}, C)}{\partial \mathbf{F}} \quad (2)$$

上式即描述了聚合物溶胀变形过程中的力-化学平衡状态。

溶剂在聚合物内发生扩散时, 不仅伴随着浓度变化, 整个聚合物/溶剂体系的体积同样也会发生变化。当材料吸收溶剂分子时, 聚合物内的三维长链聚合物网络空隙被溶剂小分子填充, 而当溶剂向材料外部迁移时, 其内部空隙不断被释放出来, 聚合物会发生相应收缩。该过程中, 聚合物高分子链及网络自身体积是不变的, 材料吸收或释放溶剂分子发生的显著体积变化, 主要归因于溶剂分子占据了聚合物交联网络间的大量空隙。因此, 材料溶胀前后的体积比由侵入聚合物内部的所有溶剂分子体积决定:

$$1 + \nu C = \det(\mathbf{F}) \quad (3)$$

在前述状态方程的推导过程中, 是将变形梯度 \mathbf{F} 、溶剂分子浓度 C 作为两个独立的场考虑的, 并且用这两个场与自由能的偏导关系来表征聚合物的平衡状态。然而(3)式表明, 这两个物理场之间存在相互影响, 因此有必要将(3)式作为一个条件约束, 并引入一个拉格朗日乘子 P , 将之添加到自由能密度函数 $W(\mathbf{F}, C)$ 中, 以描述这种耦合约束的影响。结合式(2)和式(3)后, 修正的系统状态方程如下:

$$\begin{cases} \mu = \frac{\partial W(\mathbf{F}, C)}{\partial C} + P\nu \\ \mathbf{S} = \mathbf{S}^{\text{def}} - P\mathbf{F}^{-\text{T}} \det(\mathbf{F}) \end{cases} \quad (4)$$

其中, $\mathbf{S}^{\text{def}} = \frac{\partial W(\mathbf{F}, C)}{\partial \mathbf{F}}$ 表示纯粹因聚合物高分子网络变形引起的应力部分。 P 在数学上是作为拉格朗日乘子引入条件约束, 物理上则可理解为表征扩散过程中溶剂渗透引起的渗透压力作用, 是一个待定的压强场。与此同时, 考虑到与聚合物溶胀伴随的显著变形, 名义应力 \mathbf{S} 与真实应力 $\boldsymbol{\sigma}$ 之间的差异在直接求解的耦合理论中是不可忽略的, 根据连续介质力学中应力的定义, 有:

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{S} \cdot \frac{\mathbf{F}^{\text{T}}}{\det(\mathbf{F})} = \mathbf{S}^{\text{def}} \frac{\mathbf{F}^{\text{T}}}{\det(\mathbf{F})} - P\mathbf{I} \quad (5)$$

对于大部分聚合物材料的力-化学耦合过程, 都可以使用 Flory 和 Rehner 提出的溶胀弹性体自由能^[17], 该式由两部分组成, 即体系自由能变化等于物理势能(变形)变化和化学势能(扩散)变化之和:

$$W(\mathbf{F}, C) = W_s(\mathbf{F}) + W_m(C) \quad (6)$$

式(6)中的 W_m 是聚合物和溶剂混合自由能,它反映了溶剂小分子在聚合物中的运移或扩散效应,可直接采用 Flory 和 Huggins 基于似晶格模型提出的形式^[18]:

$$W_m(C) = -\frac{kT}{\nu} \left[\nu C \ln \left(1 + \frac{1}{\nu C} \right) + \frac{\chi}{1 + \nu C} \right] \quad (7)$$

其中 k 是玻尔兹曼常数, T 是热力学温度, χ 是聚合物网络与溶剂混合焓的无量纲测度. 就实际过程而言, χ 会随着溶剂分子浓度增加呈非线性增加,但在 Flory 聚合物理论框架内,在推导化学势时假设 χ 与聚合物内成分浓度无关,最终可采用饱和和溶胀实验来进行该参数的测定.

此时,将式(7)代入式(4),即可得到关于聚合物内溶剂化学势 $\mu(X, t)$ 的表达式为:

$$\mu = kT \left[\ln \frac{\nu C}{1 + \nu C} + \frac{1}{1 + \nu C} + \frac{\chi}{(1 + \nu C)^2} \right] + P_\nu \quad (8)$$

对于式(6)中的 W_s , 在一些有代表性的凝胶溶胀耦合分析工作中^[19,20], 采用的是直接表征软材料大变形的超弹性本构模型. 然而正如引言中所述, 本文的关注点是溶剂分子 Case II 扩散与聚合物溶胀变形的耦合行为, 超弹性模型无法反映高分子链的松弛效应, 必须使用粘-超弹本构模型, 以便合理表征材料的粘弹性力学行为.

1.3 粘-超弹性本构模型

在 Case II 扩散的过程中, 聚合物的链段松弛速率通常远低于溶剂分子的迁移速率, 为了刻画这两者的竞争机制, 本文采用如图 3 所示的粘-超弹性本构模型来表征材料与时间相关的力学响应及变形特征. 该模型由两个部件并联而成, 其中部件 A 是一个非线性弹簧, 反映材料的超弹性变形, 部件 B 则由一个线性弹簧和一个线性粘壶组成, 反映材料的粘弹性流动.

在图 3 所示的本构模型中, 两个并联部件的变形梯度相同, 即有 $\mathbf{F}_A = \mathbf{F}_B = \mathbf{F}$, 而模型 A 部分与模型 B 部分的应力之和为整个模型的应力, 即 $\mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B = \mathbf{S}^{\text{def}}$.

对于部件 A 的变形梯度, 可以将各向同性的体积膨胀部分提取出来, 将之表示为体积变形和偏量变形的乘积:

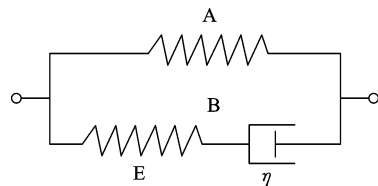


图 3 聚合物粘-超弹性模型示意图

Fig. 3 Schematic of visco-hyperelastic model of polymer

$$\mathbf{F}_A = J_F^{1/3} \bar{\mathbf{F}}_A \quad (9)$$

其中 $J_F^{1/3} = \det(\mathbf{F})^{1/3}$ 表示聚合物溶胀变形时的体积变化部分. 相应地, 除体积变化外的偏量变形对应的右 Cauchy-Green 变形张量为:

$$\bar{\mathbf{C}} = \bar{\mathbf{F}}_A^T \bar{\mathbf{F}}_A = (J_F^{1/3})^{-2} \mathbf{F}^T \mathbf{F} = (J_F^{1/3})^{-2} \mathbf{C} \quad (10)$$

在这种情况下, 部件 A 的变形能密度可以看作其体积变形和偏量变形的函数, 再利用应力应变关系可得部件 A 的应力:

$$\mathbf{S}_A = 2 \frac{\partial W_A(J_F, \bar{\mathbf{C}})}{\partial \mathbf{C}} = 2 \underbrace{\frac{\partial W_A}{\partial J_F} \frac{\partial J_F}{\partial \mathbf{C}}}_{\mathbf{S}_A^{\text{vol}}} + 2 \underbrace{\frac{\partial W_A}{\partial \bar{\mathbf{C}}} : \frac{\partial \bar{\mathbf{C}}}{\partial \mathbf{C}}}_{\mathbf{S}_A^{\text{iso}}} \quad (11)$$

对于自由能 W_A 部分, 由于聚合物溶胀的超弹性并不复杂, 此处采用较为简单的 Neo-Hooke 模型:

$$W_A = \frac{G}{2} (I_1 - 3 - 2 \ln(\det(\mathbf{F}))) \quad (12)$$

其中 G 为非线性弹簧的剪切模量, I_1 为变形梯度 \mathbf{F} 的第一主不变量.

对于部件 B 的应力, 由于线性弹簧与粘壶串联, 故这两部分的应力相等. 设 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 为部件 B 的总应变, $\boldsymbol{\alpha}$ 为粘壶发生的应变, 则粘壶上的应力分量为 $\mathbf{S}_B = \eta \dot{\boldsymbol{\alpha}}$; 而线性弹簧上的应力则为 $\mathbf{S}_B = E(\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\alpha})$. 联立以上两式消去粘壶部分的应变 $\boldsymbol{\alpha}$, 得到:

$$\dot{\mathbf{S}}_B + \frac{1}{\tau} \mathbf{S}_B = E \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} = \dot{\mathbf{S}}_A \quad (13)$$

通过式(13)消掉 $\mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B = \mathbf{S}^{\text{def}}$ 中的 \mathbf{S}_B 部分, 可以得到聚合物溶胀变形的三维本构方程:

$$\dot{\mathbf{S}}^{\text{def}} + \frac{1}{\tau} \mathbf{S}^{\text{def}} = \dot{\mathbf{S}}_A^{\text{vol}} + 2\dot{\mathbf{S}}_A^{\text{iso}} + \frac{\mathbf{S}_A^{\text{vol}}}{\tau} + \frac{\mathbf{S}_A^{\text{iso}}}{\tau} \quad (14)$$

其中, 聚合物网络变形的松弛时间 $\tau = \eta/E$, 膨胀变形 $\mathbf{S}_A^{\text{vol}}$ 为 $\mathbf{S}_A^{\text{vol}} = \frac{\partial W_A}{\partial J_F} J_F \mathbf{C}^{-1}$, 偏量变形 $\mathbf{S}_A^{\text{iso}}$ 为 $\mathbf{S}_A^{\text{iso}} =$

$J_F^{-2/3} \left(\mathbf{I}^* - \frac{1}{3} \mathbf{C}^{-1} \otimes \mathbf{C} \right) : 2 \frac{\partial W_A}{\partial \mathbf{C}}$, 其中 \mathbf{I}^* 为单位四阶张量. 最终得到三维情况下聚合物网络变形引起的名义应力 \mathbf{S}^{def} 与变形梯度 \mathbf{F} 之间的关系, 即给出了本文拟用于表征聚合物膨胀变形和粘-超弹性力学行为的本构方程.

1.4 扩散方程

扩散规律方面, 本文仍沿用 Feynman 等很早提出的扩散通量与化学势的关系^[21], 即考虑溶剂分子浓度与化学势对扩散效应的共同影响, 据此给出现时构型中扩散方程的具体形式为:

$$\vec{j} = -\frac{cD}{kT} \nabla \mu \quad (15)$$

上式作为较简单的扩散模型, D 是与溶剂分子浓度、聚合物变形状态均无关, 且保持各向同性的扩散系数.

为了得到参考构型中的扩散规律, 将式(8)代入到式(15)中, 并将现时构型下的浓度 c 以及扩散通量 \vec{j} 转化为参考构型中的浓度 C 以及扩散通量 \vec{J} . 注意该过程中的 C 是参考构型坐标 X 的浓度函数, 不能直接对现时构型坐标 x 求偏导数, 因此需使用求导链式法则, 将其变换为对参考构型坐标 X 的偏导数形式:

$$\frac{\mathbf{F} \cdot \vec{J}}{\det(\mathbf{F})} = -\frac{CD}{kT \det(\mathbf{F})} \cdot \left[kT \frac{1+(1-2\chi)\nu C}{C(1+\nu C)^3} \frac{\partial C}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x} + \nu \frac{\partial P}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x} \right] \quad (16)$$

出于简化计算的目的, Thomas 和 Wu 均建议将式(16)中方括号内第一个分式部分与扩散系数 D 组成一个整体^[10,11], 称之为混合扩散系数, 并从实验角度考察了该系数的变化规律, 发现 D_{12} 主要取决于溶剂分子的数量浓度 C , 两者近似遵从指数关系:

$$D_{12} = D \frac{1+(1-2\chi)\nu C}{(1+\nu C)^2} = D_0 \exp\left(a_d \frac{\nu C}{1+\nu C}\right) \quad (17)$$

其中 D_0 反映了溶剂分子侵入干燥高分子网络的扩散速率, $a_d (>0)$ 则是一个表征溶剂分子浓度相关性的唯象参数, 可以通过扩散实验测定.

最后考虑溶剂分子数量的守恒定律, 即位于聚

合物材料内参考坐标为 X 的体积元中, 溶剂分子浓度随时间的增长率应该等于通过该体积元向外扩散的溶剂分子通量的负散度, 也就是有:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial \vec{J}(X, t)}{\partial X} \quad (18)$$

将上式代入式(16)中, 可以得到由变形梯度 \mathbf{F} 、溶剂分子数目浓度 C 、与名义应力 \mathbf{S}^{def} 相关的参数 P 以及其它材料参数共同决定的系统质量守恒方程, 即:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left\{ \mathbf{F}^{-\top} D_{12} \left[\frac{1}{1+\nu C} \frac{\partial C}{\partial X} \cdot \mathbf{F}^{-1} + \frac{(1+\nu C)^2}{1+(1-2\chi)\nu C} \frac{\nu C}{kT} \frac{\partial P}{\partial X} \cdot \mathbf{F}^{-1} \right] \right\} \quad (19)$$

2 Case II 扩散与材料自由溶胀的耦合分析算例

2.1 聚合物自由溶胀一维问题

在前节中, 我们建立了 Case II 溶剂扩散与聚合物溶胀变形的耦合理论框架, 其主要体现为包含浓度场的质量守恒方程、包含应力应变关系的本构方程以及描述力-化学平衡的状态方程. 现运用该理论求解具体问题, 考虑自由溶胀的柱状和板状聚合物试样(初始为完全干燥状态), 将聚合物试样下端浸入到具有恒定化学势的纯液体溶剂中, 允许其发生自由溶胀直至完全平衡, 如图 4 所示. 对于图 4(a)所示的柱状 PEGDA 试样^[9], 可以直接简化为一维问题; 对于图 4(b)所示的板状聚亚胺试样, 严格来讲该体系的溶胀变形属于二维问题(可忽略厚度方向), 但是在自由溶胀状态下, 由于边界上不受载荷作用, 也没有其它因素影响, 二维薄板可看成由许多一维的细长柱状聚合物在宽度方向上汇总而成, 其中每一根细长聚合物柱都处于自由溶胀状态, 因此该体系的溶胀变形问题仍然简化至一维情形. 聚合物试样的长度取为 L , 并在聚合物的上表面建立参考坐标系, 规定沿聚合物试样长度的方向坐标为 X_3 , 而另外两个方向坐标分别为 X_1 和 X_2 , 在 Case II 扩散过程中, 伴随着溶剂侵入的尖锐分界面将沿着试样长度方向移动.

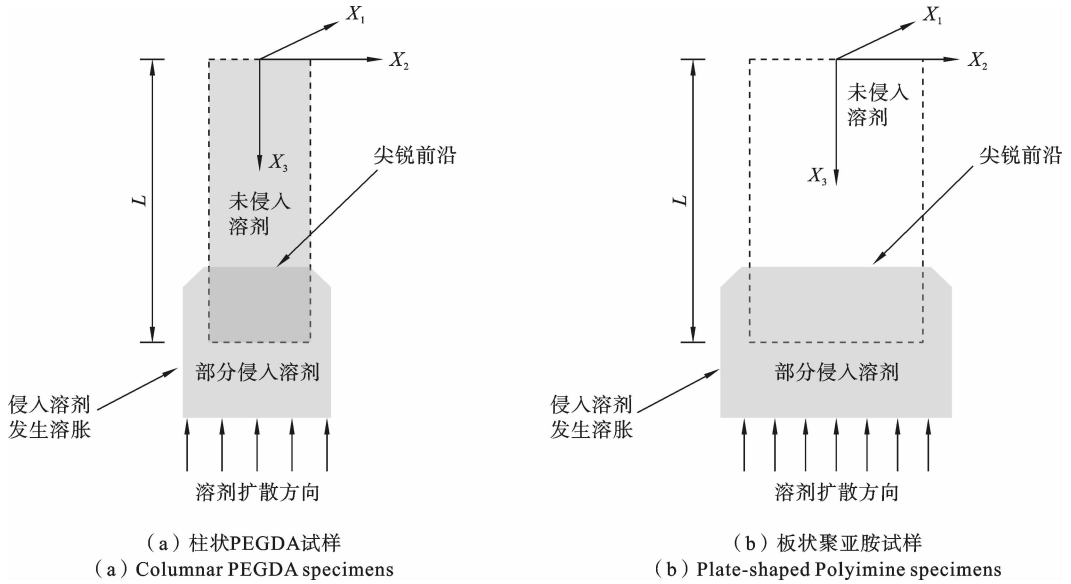


图 4 溶剂在两种聚合物内单向扩散(一维)耦合溶胀变形的示意图

Fig. 4 The solvent in the gel unidirectional diffusion (one-dimensional) coupled swelling deformation diagram

考虑到聚合物为自由溶胀,且除顶端外试样不受任何约束,因此满足应力关系 $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = 0$ 和变形关系 $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda$,代入状态方程,可以得到三个方向的名义应力表达式:

$$s_{11}^{def} = s_{22}^{def} = s_{33}^{def} = \mathbf{PI} \cdot \mathbf{F}^{-T} \det(\mathbf{F}) \quad (20)$$

将式(20)代入式(19),结合分子不可压缩条件(3),再与式(14)联立,经过适当的代换后即可得到聚合物内发生溶剂分子单向 Case II 扩散的控制方程组.注意到式(14)和式(19)中的 νC 实际上可合并为一个变量处理,令 $\nu C = \Phi$,那么 Φ 表示的就是聚合物材料内的溶剂分子体积浓度(之前的 C 是分子数目浓度).最终写出以体积浓度场和名义应力场表示的溶胀变形支配方程如下:

$$\frac{\partial s_{33}^{def}}{\partial t} + \frac{1}{\tau} s_{33}^{def} = \frac{\partial}{\partial t} (3G(1+\Phi)^{4/3}) + 2G \frac{\partial}{\partial t} [(9+9(1+\Phi)^{4/3}) - 4(1+\Phi)^{4/3}] + \frac{3G}{\tau} (1+\Phi)^{4/3} + \frac{G}{\tau} J_F [(9+9(1+\Phi)^{4/3}) - 4(1+\Phi)^{4/3}] \quad (21)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = D_0 \frac{\partial}{\partial X_3} \left[\left(\exp\left(a_d \frac{\Phi}{1+\Phi}\right) \right) \left(\frac{1}{(1+\Phi)^{5/3}} \frac{\partial \Phi}{\partial X_3} + \frac{(1+\Phi)^{1/3}}{1+(1-2\chi)\Phi} \frac{\nu \Phi \partial (s_{33}^{def}(1+\Phi)^{1/3})}{\partial X_3} \right) \right] \quad (22)$$

可以看出式(21)和式(22)是直接耦合的,需同时求解这两个偏微分方程.在一维自由溶胀的情况

下,该问题具有如下边界条件和初始条件:

凝胶材料与溶剂未接触时 ($t \leq 0$),柱状试样处于完全无应力的干燥网络状态,故初始条件可表示为:

$$\begin{cases} s_{33}^{def}(X_3, 0) = 0 \\ \Phi(X_3, 0) = 0 \end{cases} \quad (23)$$

除末端固定外,凝胶试样与溶剂的接触边界不受载荷作用,在溶胀发生后的任何时刻,该边界均处于无应力状态,满足 $\sigma_{33}(L, t) = 0$.此外,一旦溶剂分子与凝胶高分子网络在边界处发生接触,Case II 扩散的特性是外部溶剂分子与凝胶内部发生交换的速率将远大于溶剂分子侵入凝胶棒后的扩散速率,这种情况下接触边界的化学势将保持不变,即 $\mu(L, t) = 0$.利用上述两个关系,可以得到任意时刻在 $X_3 = L$ 处均满足的关系式:

$$\frac{kT}{\nu} \left[\ln \frac{\Phi}{1+\Phi} + \frac{1}{1+\Phi} + \frac{\chi}{(1+\Phi)^2} \right] + \frac{s_{33}^{def}}{(1+\Phi)^{2/3}} = 0 \quad (24)$$

网络不发生任何松弛时,初始时刻浓度边界条件 $\Phi(L, 0)$ 为:

$$\frac{kT}{\nu} \left[\ln \frac{\Phi}{1+\Phi} + \frac{1}{1+\Phi} + \frac{\chi}{(1+\Phi)^2} \right] + \frac{3G(1+\Phi)^{4/3} + GJ_F [(9+9(1+\Phi)^{4/3}) - 4(1+\Phi)^{4/3}]}{(1+\Phi)^{2/3}}$$

$$=0 \tag{25}$$

类似地,初始时刻的应力边界条件为:

$$s_{33}^{def}(L,0) = 3GI_1(1+\Phi(L,0))^{4/3} + GJ_F[(9+9(1+\Phi(L,0))^{4/3}) - 4(1+\Phi(L,0))^{4/3}] \tag{26}$$

至此,一维单向聚合物试样在溶剂分子 Case II 扩散作用下的自由溶胀瞬态过程,可通过在上述边界条件下求解偏微分方程组来实现对浓度场、应力场和变形场的描述.

2.2 数值求解结果以及与实验的对比分析

为检验本文提出的理论分析方法的准确性,选取了 Lee 等^[9]针对柱状 PEGDA 试样完成的实验观测结果和作者自行完成的板状聚亚胺溶胀实验观测结果,来与理论求解结果进行对比.在 Lee 等^[9]的实

验中,使用了旋转流变仪测定材料的粘性系数 η 、通过压缩力学试验测定材料的模量 G 和松弛时间 τ ,并借助核磁共振技术较精细的表征了扩散系数 D 和 a_d ,混合焓因子 χ 则是通过测定材料的饱和溶胀比来推算的.借鉴他们的做法,我们对聚亚胺材料进行了一系列类似的试验,获得了相应的力学参数及饱和溶胀比,但因直接测定扩散系数的设备需求太高,聚亚胺的扩散系数是通过宏观观测实验,以及与 PEGDA 试样扩散效应的对比估算而得.表 1 和表 2 分别给出了两种材料体系的性能参数,可以看出这两种聚合物的松弛效应明显不同(松弛时间存在量级差).

表 1 柱状 PEGDA 试样的力学与溶胀参数

Table 1 Mechanical and diffusion parameters of PEGDA cylindrical sample

| 扩散系数 D | a_d | G | τ | η | χ |
|---------------------------------------------|-------|----------|---------|--------------------------------------------------------|--------|
| $1.94 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ | 17.60 | 2.90 MPa | 67.24 s | $3.91 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$ | 0.4650 |

表 2 聚亚胺平板试样的力学与溶胀参数

Table 2 Mechanical and diffusion parameters of polyimine sheet samples

| 扩散系数 D | a_d | G | τ | η | χ |
|---------------------------------------------|-------|----------|----------|--------------------------------------------------------|--------|
| $5.71 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ | 22.05 | 2.20 MPa | 496.55 s | $14.4 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$ | 0.6811 |

图 5 给出了从式(22)和式(23)出发求解得到的柱状 PEGDA 溶胀与 Case II 扩散过程中的浓度场

和名义应力场的数值解,其中横坐标是归一化的试样长度,纵坐标是归一化的溶剂浓度.图 6 给出了不

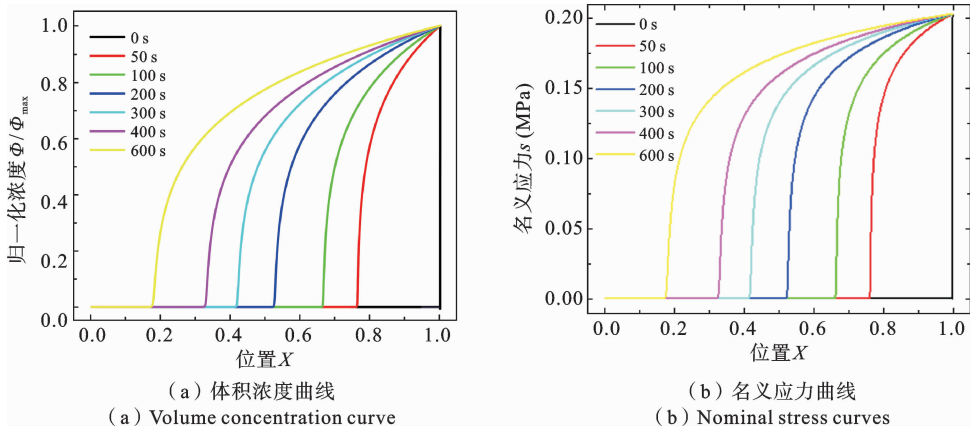


图 5 PEGDA 试样浓度和名义应力在不同时间间隔的变化曲线

Fig. 5 Concentration and nominal stress of PEGDA specimen distributions at different location for several time intervals

同时刻以溶剂分子体积浓度表示的扩散云图. 图 7 则给出了求解得到的板状聚亚胺溶胀与 Case II 扩散过程中的浓度场和名义应力场的数值解, 图 8 给出了不同时刻以溶剂分子体积浓度表示的扩散云图. 两组计算结果的浓度随位置变化曲线的特征相同, 从浓度的分布和演化趋势可以看出, 试样内部的溶胀区与未溶胀区之间存在着很显著的“尖锐分界

面”, 且随着时间的推移, 分界面逐渐沿着试样长度方向移动, 最终将使整个聚合物材料完全溶胀. 但两种材料体系的实际扩散速率有很大区别, PEGDA 棒的溶胀观测时间约为 900 s, 而聚亚胺板的溶胀观测时间约为 120 h, 本文建立的耦合分析模型对于这两个算例均适用, 图中的扩散形貌也验证了本模型的有效性.

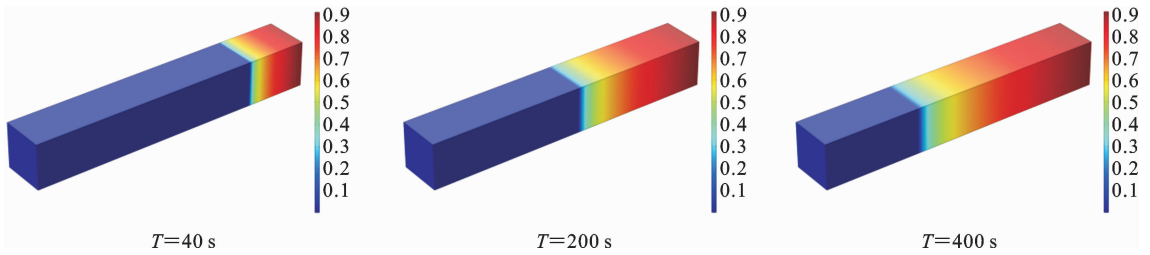


图 6 PEGDA 试样溶胀云图

Fig. 6 Swelling contour of PEGDA specimens

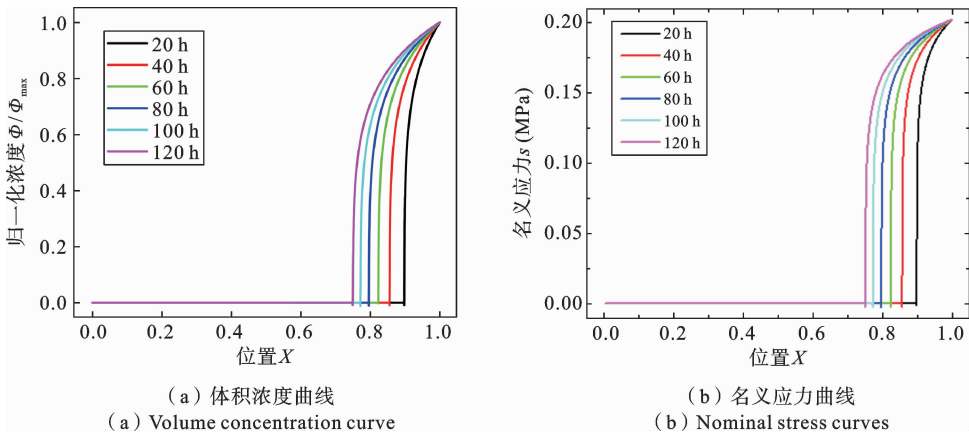


图 7 聚亚胺试样浓度和名义应力在不同时间间隔的变化曲线

Fig. 7 Concentration and nominal stress of polyimine specimen distributions at different location for several time intervals

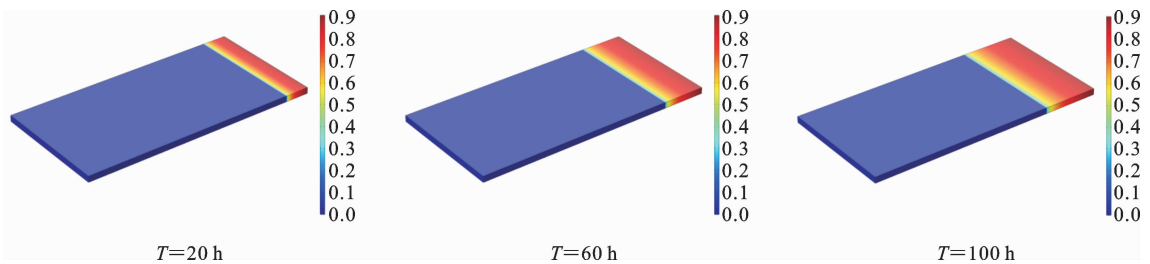


图 8 聚亚胺试样溶胀云图

Fig. 8 Swelling contour of apolyimine specimen

此外, 由图 5 和图 7 不难看出, Case II 扩散的

最显著特性是溶剂浓度在扩散界面处呈现出较为急

剧的变化(曲线拐点),但在远离界面处浓度变化相对缓和,且随着扩散过程的推进,材料溶胀区的占比越来越大,考虑到这些发生溶胀的聚合物已经由玻璃态转变为橡胶态,因此对应的浓度曲线走势也会趋于平缓,即呈现出经典 Fick 扩散的特征.换言之,Case II 扩散这种非经典质量传输行为基本只发生在溶剂受材料松弛效应扰动位置附近的较小空间尺度内,而且只存在于松弛效应起作用的极短时间范围内,因此从宏观物理量来看,溶胀区与未溶胀区的分界面仍然满足连续性条件.

从耦合方程组的求解结果中提取扩散分界面的位置坐标,可以得到两种聚合物试样在 Case II 扩散过程中尖锐分界面随时间的变化曲线,如图 9 所示,并与溶胀实验测定的数据进行对比.由这两图可以看

出,随着时间的增加,尖锐分界面的位置不断下移,且对于两种不同松弛效应的聚合物中 Case II 扩散,理论模型的预测结果与实验测定结果总体吻合度良好,说明该模型能够反映聚合物中 Case II 溶剂扩散的核心特征,也足以验证其适应性.当然,柱状 PEGDA 试样的理论预测结果与实验曲线更为接近一些,而板状聚亚胺试样在溶胀起始阶段的理论曲线与实验数据有一定偏差,这是可以理解的,毕竟在板状试样求解时为了简化问题,涉及到宽度方向的均匀性假设.这组结果对比也说明,尽管两种材料体系都遵循 Case II 扩散规律,但其扩散分界面的移动特征仍有不同.从机理上分析,聚亚胺材料自身还具有一定的塑性,故后续有必要在这类玻璃态聚合物的本构模型中引入粘塑项,以便得到更准确的表征结果.

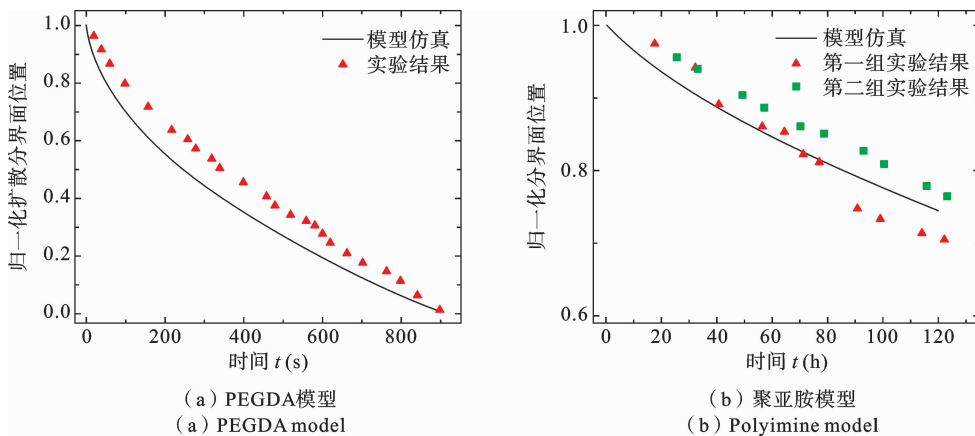


图 9 扩散分界面随时间变化的曲线

Fig. 9 Sharp front location as a function of time

经历了一段时间的自由溶胀后,聚合物轴向(试样长度方向)发生显著的大变形,且轴向的每个单元变形都会导致径向长度的变化,也即完全溶胀后的试样长度可由如下积分确定:

$$l(t) = \int_0^l \lambda(X_3, t) dX_3 = \int_0^l [1 + \Phi(X_3, t)]^{1/3} dX_3$$

图 10 给出了约 900 s 过程中,理论计算出的柱状 PEGDA 试样相对伸长量与实验测定值的对比结果,从图中的曲线走势可以看出,两者总体而言同样较为吻合,这从另一方面验证了本文关注的 Case II 溶剂扩散与聚合物溶胀耦合理论分析的正确性.图 11 给出了 $t=100$ h 时刻的聚亚胺板状试样溶胀实测状态与模拟状态的对比,可以看到,计算求解得到

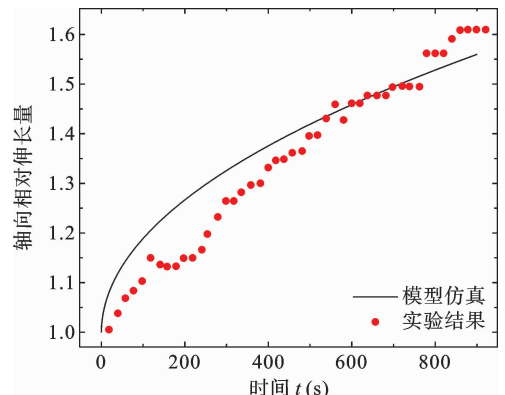


图 10 PEGDA 试样的轴向相对伸长量随时间变化的曲线

Fig. 10 Curve of the axial relative elongation of the PEGDA specimen as a function of time

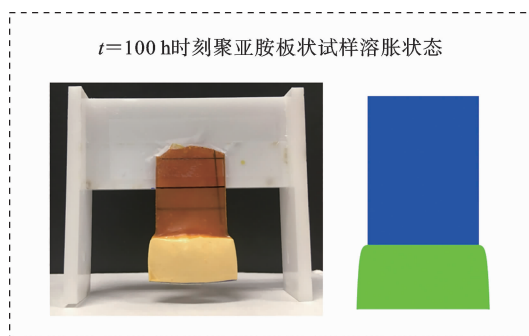


图 11 聚亚胺板状试样溶胀状态对比图

Fig. 11 Comparison diagram of the swelling state of the Polyimine plate-shaped specimen

的试样形貌与实验观测到的聚亚胺扩散分界面类似,反映了材料溶胀大变形的特点。

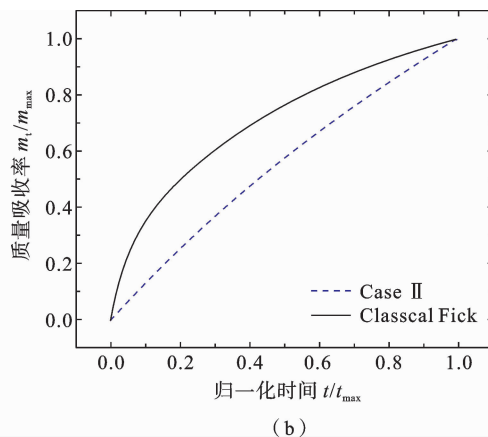
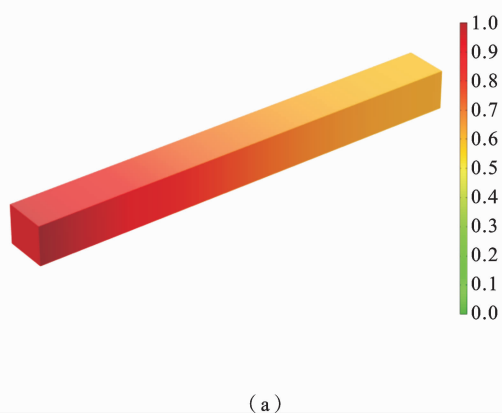
图 12 (a) $t=50$ s 时 Fick 扩散浓度云图; (b) Fick 扩散与 Case II 扩散的质量吸收率曲线

Fig. 12 (a) Fick diffusion concentration contour at 50 s; (b) Mass uptake curve in Fick and Case II diffusion

3 结论

本文基于非平衡态热力学理论,探讨了扩散过程中材料体系的力-化学平衡条件,并结合聚合物网络变形的不可压缩特性,对该体系的状态方程进行了修正,得到聚合物内溶剂化学势、名义应力与系统自由能密度函数之间的对应关系.采用粘-超弹本构模型来表征材料与时间相关的力学响应特征,以刻画聚合物链段松弛速率与溶剂分子迁移速率的竞争机制.考虑聚合物溶胀大变形的特点,利用参考构型与现时构型中相关物理量的转换关系,最终得到直接反映 Case II 扩散与溶胀耦合效应的控制方程,即

最后,若聚合物本构关系仅考虑超弹性(图 3 中的部件 A),其它材料参数均相同,对柱状 PEGDA 试样求解得到的浓度场如图 12(a)所示,可以看出这是经典的 Fick 扩散,云图展示了由平衡试样两端浓度差引起的平滑梯度,不存在明显的尖锐分界面.图 12(b)还给出两种扩散过程中的质量吸收动力学曲线,这也十分直观的呈现了 Case II 扩散与经典 Fick 扩散的显著差异:Fick 扩散的质量吸收率随时间 t 呈抛物线的变化规律,而 Case II 扩散的质量吸收率随时间 t 呈线性变化,曲线近似为直线^[22].这明确验证了本文引言中的观点:要准确表征聚合物中的 Case II 扩散行为,必须同时考虑材料的粘性响应和溶剂分子的运移特征。

同时含有浓度场 C 、应力场 \mathbf{S}^{def} 以及变形梯度 \mathbf{F} 的聚合物本构方程和溶剂分子数守恒方程。

在本文建立的耦合理论框架下,针对聚合物中发生单向 Case II 扩散引起的自由溶胀问题,探讨了控制方程的具体简化形式,并结合适当的边界条件和初始条件,考虑了两种材料体系(柱状 PEGDA 和板状聚亚胺)在无约束情况下的分析求解.对两种不同松弛效应的聚合物试样,理论计算得到的浓度场分布均呈现出与经典 Fick 扩散的明显差异,且溶胀形成的尖锐分界面演化规律、试样轴向变形与实验观测结果总体较为吻合,这些都验证了本文建立的耦合模型及分析方法的正确性.此外,直观的对比如果表明,材料的粘性响应是表征 Case II 扩散的关

键,本文基于粘-超弹力学模型得到的耦合分析结果较真实反映了 Case II 扩散的特点.

参考文献

- [1] 肖春生, 田华雨, 庄秀丽, 陈学思, 景遐斌. 智能性生物医用高分子研究进展[J]. 中国科学(B辑:化学), 2008, 38(10): 867-880. (Xiao C S, Tian H Y, Zhuang X L, Chen X S, Jing X B. Recent developments in intelligent biomedical polymers [J]. Science in China Series B-Chemistry, 2008, 38(10): 867-880. (in Chinese))
- [2] Pariksha K, Yahya C, Pierre K, Thashree M, Pradeep K, Lisa T, Viness P. A review of injectable polymeric hydrogel systems for application in bone tissue engineering [J]. Molecules, 2016, 21(11): 1580.
- [3] 戴璐, 肖锐. 水蒸汽驱动高聚物形状记忆效应的力学模拟[J]. 固体力学学报, 2020, 41(3): 216-222. (Dai L, Xiao R. Modeling the moisture-driven shape-memory effect in polymers [J]. Chinese Journal of Solid Mechanics, 2020, 41(3): 216-222. (in Chinese))
- [4] Zou P, Nykypanchuk D, Doerk G, Xin H L. Hydrophobic molecule monolayer brush-tethered zinc anodes for aqueous zinc batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(50): 60092-60098.
- [5] Wang D, Nakajima K, Liu F, Shi S W, Russell T P. Nanomechanical imaging of the diffusion of fullerene into conjugated polymer [J]. ACS Nano, 2017, 11(9): 8660-8667.
- [6] Nixdorf J, Di Florio G, Bröckers L, Borbeck C, Hermes H E, Egelhaaf S U, Gilch P. Uptake of methanol by poly (methyl methacrylate): An old problem addressed by a novel Raman technique [J]. Macromolecules, 2019, 52(13): 4997-5005.
- [7] Perry K L, McDonald P J, Clough A S. Case II diffusion in the PVC and acetone system [J]. Magnetic Resonance Imaging, 1994, 12: 217-219.
- [8] Zhou Q Y, Argon A S, Cohen R E. Enhanced Case-II diffusion of diluents into glassy polymers undergoing plastic flow [J]. Polymer, 2001, 42(2): 613-621.
- [9] Lee H W. Three-Dimensional Micro Fabrication of Active Micro Devices Using Soft Functional Materials [D]. Champaign: University of Illinois at Urbana-Champaign, 2011.
- [10] Thomas N L, Windle A H. A theory of Case II diffusion [J]. Polymer, 1982, 23(4): 529-542.
- [11] Wu J C, Peppas N A. Modeling of penetrant diffusion in glassy polymers with an integral sorption Deborah number [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1993, 31(11): 1503-1518.
- [12] Argon A S, Cohen R E, Patel A C. A mechanistic model of Case II diffusion of a diluent into a glassy polymer [J]. Polymer, 1999, 40(25): 6991-7012.
- [13] Ferreira J A, Grassi M, Gudino E, Oliveira P. A new look to Non-Fickian diffusion [J]. Applied Mathematical Modelling, 2015, 39(1): 194-204.
- [14] Wilmers J, Bargmann S. Simulation of non-classical diffusion in polymers [J]. Heat and Mass Transfer, 2014, 50(11): 1543-1552.
- [15] Miao J, Tsige M, Taylor P L. Generalized model for the diffusion of solvents in glassy polymers: From Fickian to super case II [J]. The Journal of Chemical Physics, 2017, 147(4): 044904.
- [16] 刘传志, 杨庆生. 聚合物分子链微结构-力学性能关系的数据驱动模型[J]. 固体力学学报, 2021, 42(5): 532-542. (Liu C Z, Yang Q S. A data-driven model of the relationship between polymer molecular chain microstructure and mechanical properties [J]. Chinese Journal of Solid Mechanics, 2021, 42(5): 532-542. (in Chinese))
- [17] Flory P J, Rehner J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II: Swelling [J]. The Journal of Chemical Physics, 1943, 11(11): 521-526.
- [18] Hong W, Liu Z S, Suo Z G. Inhomogeneous swelling of a gel in equilibrium with a solvent and mechanical load [J]. International Journal of Solids and Structures, 2009, 46(17): 3282-3289.
- [19] Zhang J P, Zhao X H, Suo Z G, Jiang H Q. A finite element method for transient analysis of concurrent large deformation and mass transport in gels [J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105(12): 093522.
- [20] Flory P J. Thermodynamic relations for high elastic materials [J]. Transactions of the Faraday Society, 1961, 57(5): 829-838.
- [21] Feynman R P, Leighton R B, Sand M. The Feynman Lectures on Physics [M]. New York: Basic Books, 2010.

[22] Kee D, Liu Q, Hinestroza J. Viscoelastic (non-Fickian) diffusion [J]. The Canadian Journal of Chemical

Engineering, 2005, 83: 913-929.

Modeling and Analysis on Case II Diffusion Coupled with Swelling Deformation Behavior in Polymers

Yan Luo¹ Neng Li¹ Xu Li¹ Qimin Liu²

(¹ Hubei Key Laboratory of Theory and Application of Advanced Materials Mechanics, College of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan, 430070)

(² Hubei Key Laboratory of Roadway Bridge and Structure Engineering, School of Civil Engineering and Architecture, Wuhan University of Technology, Wuhan, 430070)

Abstract For some polymers below or near their glass transition temperature, a particular type of non-Fickian solvent diffusion, known as Case II diffusion, is typically observed. To describe the coupling effect of Case II diffusion and swelling deformation in polymers, theoretical models are established based on continuum mechanics. Here, governing equations for solvent penetration into polymer are derived and specialized in the reference configuration, including the mechanical-chemical equilibrium state equation, the concentration-dependent diffusion equation, and the molecular number conservation equation. Additionally, a visco-hyperelastic constitutive equation taking into account the time-dependent deformation characteristics of the material is integrated to reflect the competition mechanism between relaxation rate of the polymeric network and migration of solvent in Case II diffusion. This modeling approach is used to analyze the transient free swelling process for two material systems, so as to investigate the behavior of unidirectional Case II diffusion in columnar and tabular polymer specimens without constraint. By applying appropriate boundary and initial conditions, the concentration, stress, and deformation field variables during the unidirectional diffusion are directly obtained. The distribution and evolution of these calculation results are compared with experimental observations, moderately validating the effectiveness and adaptability of the proposed coupling analysis method regarding polymer swelling. This developed theory may provide important guidance for practical applications such as membrane designing or drug delivery systems, where Case II diffusion commonly occurs. It also aids in enhancing understanding of the combination of different polymer-solvent diffusion scenarios, from Fickian to non-Fickian circumstances.

Key words polymer, Case II diffusion, swelling deformation, constitutive model, coupling effect