

离子聚合物胶体的电化学 - 力学耦合模型及数值方法

林 奎 杨庆生

(北京工业大学工程力学部, 北京 100022)

文 摘 离子聚合物胶体中充满着液体,并能吸附电荷,在外部化学场或电场的激励下,能产生巨大的膨胀。由于这些特性,离子聚合物可以作为电化学 - 力学驱动器。本文采用电化学 - 力学多场耦合数学模型,并应用有限元法进行了数值计算。计算结果表明该模型能很好地模拟离子聚合物在电场作用下的离子重分布和胶体的膨胀与收缩行为,同时能计算胶体中离子浓度。

关键词 离子聚合物胶体, 电化学 - 力学耦合, 质量扩散方程

Coupled Electro-Chemo-Mechanical Formulation for Ionic Polymer Gel

Lin Luan Yang Qingsheng

(Department of Engineering Mechanics, Beijing University of Technology, Beijing 100022)

Abstract Ionic polymer gel consists of attached electric charges and a liquid phase and is distinguished by enormous swelling capabilities under the external physical and chemical stimuli. For these unique properties, ionic polymer gel can be taken as electro-chemo-mechanical actuators. In this paper, electro-chemo-mechanical multi-field formulation is presented and finite element method is applied to numerical simulation. The result indicates that the model is able to simulate ionic redistribution of ionic polymer in electric field and the swelling and deswelling of ionic polymer gel with a given number of bound anionic groups.

Key words Ionic polymer gel, Electro-Chemo-Mechanical coupling, Convection diffusion equation

1 前言

离子聚合物胶体内包含着固定离子与自由离子,自由离子能够在胶体内移动,这种胶体能够对 pH 值、离子强度、温度、电场等产生响应,在电场作用下,胶体内的自由离子发生定向移动,从而产生胶体内正负离子的浓度差,最终使得胶体产生膨胀或收缩。离子聚合物胶体还拥有巨大的膨胀能力,膨胀后的体积甚至可以达到原来的好几倍。正是由于这些特殊的性质,离子聚合物胶体常常被作为生物传感器、机器人的人造皮肤、人造肌肉和自适应结构的调节器等^[1]。随着科技的发展,离子聚合物胶体的应用也将越来越广,因此对离子聚合物胶体的研究意义重大。目前对离子聚合物胶体的研究,一般采用混合理论。Lort-Cajó 和 Hueckel 等人^[2-3]对化学作用的饱和黏土膨胀等问题进行了系统分析研究,突出考虑了化学 - 力学耦合问题,把化学作用的饱和黏土作为两相结构模型,把重点放在液相中离子通过多孔介质时

的扩散和电位移研究上,导出了弹 - 塑饱和黏土电 - 化 - 力耦合方程及本构关系,同时还研究了影响本构方程和参数设置的各种因素。Li 等人^[4-6]采用三相模型对水凝胶进行了电 - 化 - 力三场耦合的研究,分别导出了在 pH 值和电场激励下三场耦合方程以及进行了数值模拟计算。Yang 等人^[7-8]把化学效应引入到 Gibb's 自由能中,从而利用能量原理构造泛函,通过泛函变分方法导出了耦合的线性本构关系,研究了导电聚合物和生物软组织多场的耦合公式。

本文采用电化学 - 力学多场耦合数学模型,并应用有限元法进行了数值模拟计算。计算结果表明该模型能很好地模拟离子聚合物在电场作用下的离子重分布和胶体的膨胀与收缩行为。

2 电化学 - 力学多场耦合模型

化学场由质量扩散方程表示。以 c 表示 相的浓度,由扩散项的质量守恒得到:

收稿日期: 2007 - 06 - 25

基金项目: 国家自然科学基金 (10272006, 30470439); 北京市中青年骨干教师培养计划专项资助

作者简介: 林奎, 1981 年出生, 硕士, 主要从事多场耦合行为的研究

宇航材料工艺 2008 年 第 1 期

— 31 —

$$\frac{dc}{dt} + \frac{\partial}{\partial X} \cdot J = 0 \quad (1)$$

由化学势梯度引起的质量扩散, 通量可表示为^[9]:

$$J = - \frac{Dc}{R(T - T^Z)} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial X} \quad (2)$$

式中, R 为气体常数; D 为扩散系数; T 为温度, T^Z 是所采用温度尺度的绝对零度; μ_0 为参考点的电势; c 为浓度, s 为溶度, μ ^[10] 为:

$$\mu = \mu_0 + R(T - T^Z) \ln c + ZF\phi \quad (3)$$

式中, Z 为相的化学价, F 为常数, ϕ 为电势。设温度为定值, 将式 (3) 代入式 (2) 得到:

$$J = - D \left\{ \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial \phi}{\partial X} \right\} c \quad (4)$$

式中, $\frac{\partial \phi}{\partial X} = \frac{ZF}{R(T - T^Z)}$ 为电势 - 化学因子。

由虚功原理可以得到:

$$\bar{\epsilon}_{kl} = g_{kl} (\bar{\epsilon}_{kl} - \bar{\epsilon}_{kl}^0) = g_{kl} [(c_1^s - c^s) - (c_0^s - c^s)] = g_{kl} (c_1^s - c_0^s) = g_{kl} c \quad (8)$$

不考虑初始浓度差引起的初始应变, 则

$$\bar{\epsilon}_{kl} = \bar{\epsilon}_{kl} = g_{kl} c \quad (9)$$

把式 (9) 代入式 (5) 中, 得到电学 - 力学耦合问题的力学本构关系可表示为

$$ij = C_{ijkl} (\epsilon_{kl} - \bar{\epsilon}_{kl}) = C_{ijkl} (\epsilon_{kl} - g_{kl} c) \quad (10)$$

方程 (1) 与 (4) 是描述电化场的, 可以用来计算在电场激励下浓度重分布, 从而得到胶体的浓度差。通过方程 (5) 与 (10), 计算由浓度差引起的胶体应变应力, 从而可以得到胶体的膨胀与收缩现象。本文结合解析方法与有限元法对这种现象进行了计算。

3 数值计算方法

3.1 解析法求解电场作用下稳态时离子扩散

将式 (4) 代入式 (1) 就得到电势作用下的离子扩散方程:

$$\frac{dc}{dt} - \frac{\partial}{\partial X} \cdot D \cdot \left(\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial \phi}{\partial X} \right) c = 0 \quad (11)$$

当离子扩散达到稳态即 $\frac{dc}{dt} = 0$, 且代入

$$\frac{\partial \phi}{\partial X} = \frac{ZF}{R(T - T^Z)}, \text{ 则扩散方程为:}$$

$$\frac{\partial}{\partial X} \left\{ \frac{\partial}{\partial X} + \frac{ZF}{R(T - T^Z)} \right\} c = 0 \quad (12)$$

对于以等效压力 p 和表面浓度通量 q 为未知数,

$$\int_V \sigma_{ij} \cdot dV = \int_S t_i \cdot u_j dS + \int_V f_i \cdot u_j dV \quad (5)$$

式中, σ_{ij} 是计算点 x 处的应力张量, ϵ_{kl} 是虚应变张量, u 是虚位移向量, t 和 f 分别为表面力和体力密度。对于耦合问题, 力学的本构关系应用广义虎克定律可表示为:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} (\epsilon_{kl} - \bar{\epsilon}_{kl}) \quad (6)$$

式中, σ_{ij} 为应力, C_{ijkl} 为刚度系数, ϵ_{kl} 为总应变, $\bar{\epsilon}_{kl}$ 为其他场引起的应变。浓度差引起了渗透压力差, 而渗透压力差产生应变。则浓度差引起的应变^[11] 为

$$\bar{\epsilon}_{kl} = g_{kl} (c^s - c^s) \quad (7)$$

式中, c^s 为研究体的外部环境浓度, c^s 为研究体内的浓度。对 N 种物质或离子, $c^s - c^s = \sum_{i=1}^N (c_i^s - c_i^s)$ 。

为材料参数, 一般来说 $g_{kl} = a_{kl}$, a 为一个常数, $kl = \begin{cases} 1 & k = l \\ 0 & k \neq l \end{cases}$ 。设研究体的内部浓度由 c_0^s 变化到 c_1^s , 浓度差为 $c = c_1^s - c_0^s$, 且研究体外部的环境浓度 c^s 不变, 则由研究体的浓度变化引起的应变可表示为

k 为定值的方程:

$$\frac{\partial}{\partial X} \cdot \left\{ \frac{\partial p}{\partial X} + pk \frac{\partial c}{\partial X} \right\} = 0$$

由 Liu^[12] 计算得到的解析解为 $p = p^0 \exp(kq)$, 其中 p^0 为初值。同样类推式 (12) 的解析解:

$$c = c^0 \exp \left[- \frac{ZF}{R(T - T^Z)} \right] \quad (13)$$

将式 (13) 代入式 (12) 中, 等式 (12) 成立, 于是把式 (13) 作为式 (12) 的解析解是成立的。

3.2 有限元法求解胶体变形

将耦合的力学本构关系 (10) 代入式 (5) 中得到

$$\int_V \sigma_{ij} \cdot C_{ijkl} (\epsilon_{kl} - g_{kl} c) dV = \int_S t_i \cdot u_j dS + \int_V f_i \cdot u_j dV \quad (14)$$

对基本变量 u 进行插值 $u = N^N u^N$, 则 $\epsilon = B^N u^N$, 其中 B 为应变矩阵, 代入式 (14) 中整理得到有限元方程

$$\int_V B^N C B^M dV \cdot u^N = \int_S N^N t dS + \int_V N^N f dV + \int_V B^N C g c dV \quad (15)$$

这是一个求解位移的有限元方程, 其已知条件是体力、面力和离子的体密度。

4 数值算例

如图 1 所示, 4 mm × 10 mm 胶体固定在 50 mm × 宇航材料工艺 2008 年 第 1 期

50 mm 的 NaCl 溶液中。溶液中各离子的浓度恒为 1 mmol, 凝胶体内固定离子 $\bar{c}_A = 5$ mmol, 自由离子的初始浓度为 $c_{Na^+}^0 = 5.193$ mmol, $c_{Cl^-}^0 = 0.193$ mmol。当溶液施加左边 -100 mV、右边 +100 mV 电压后, 凝胶体内自由离子发生移动。其中参数 $F = 96$ C / mmol, $R = 8.31$ J / mol, $T = 293$ K, $s = 1$ mmol · m / \sqrt{N} , 则 $39Z$ 。

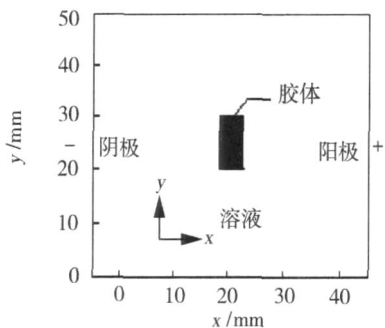
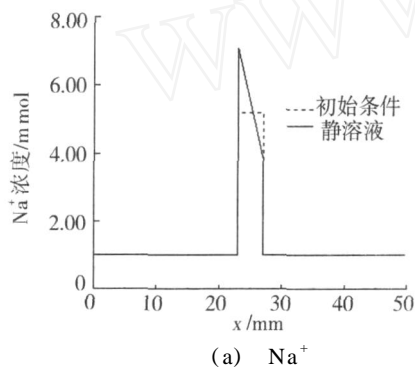


图 1 NaCl 溶液中的离子胶体
Fig 1 Ionic gel in NaCl solution bath

图 2 为 $y = 25$ mm 处沿 x 方向的电场分布。通过



(a) Na⁺

电 - 化耦合方程计算得到施加电压后离子重分布。当离子重分布达到稳定时, 可以得到解析解 $c = c^0 \exp(-39Z)$, 由于 $s = 1$, 则 $c = c^0 \exp(-39Z)$ 。

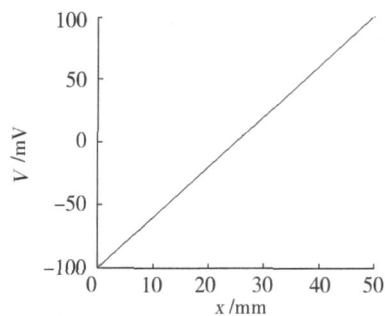
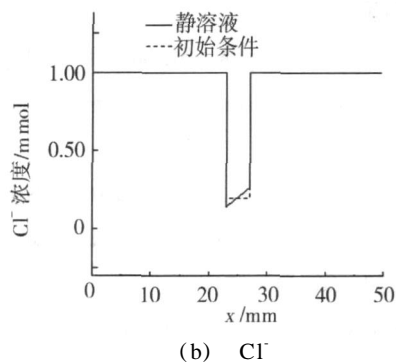


图 2 电场分布

Fig 2 Electric potential

图 3 分别为 Na⁺ 与 Cl⁻ 在 $y = 25$ mm 处沿 x 方向的浓度分布。从图 3 可见当施加电压后, 正离子向负极移动, 而负离子向正极移动, 于是负极方向 Na⁺ 离子浓度变大, 正极方向 Cl⁻ 离子浓度变大, 而总的浓度在负极处增加, 在正极处减少。



(b) Cl⁻

图 3 离子的浓度分布

Fig 3 Concentration distribution of ion

应用电学 - 力学耦合模型计算离子膨胀, 取 $a = 0.1$ mmol⁻¹, 弹性模量 $E = 2$ GPa, 泊松比 $\nu = 0.3$, 并采用有限元法计算。力学边界条件为: 凝胶体底部 ($y = 20$ mm) 处 y 方向固定, 而在底部的中点 ($y = 20$ mm, $x = 25$ mm) 处 x 方向也固定, 这样的约束便于胶体能自由地变形, 使得胶体的应力为零。溶液的离子浓度 $c^s = c_{Na^+}^s + c_{Cl^-}^s = 2$ mmol = 常数。由图 3 可得到: 初始胶体内的浓度为 $c_0^s = 5.386$ mmol, 施加电压后, 左边界浓度 $c^s = (c_{Na^+}^s + c_{Cl^-}^s)_{x=0.023} = 7.23$ mmol, 右边界浓度 $c^s = (c_{Na^+}^s + c_{Cl^-}^s)_{x=0.027} = 4.06$ mmol。凝胶体划分 1 000 个单元, 施加电压后变形如图 4 所示, 胶体的负极膨胀, 正极收缩, 使梁向正极方向弯曲。这与试验中胶体在电场作用下变形趋势相一致, 可见离子聚合

物胶体确实存在着电学 - 力学的耦合行为, 并且可以应用有限元方法进行数值模拟。

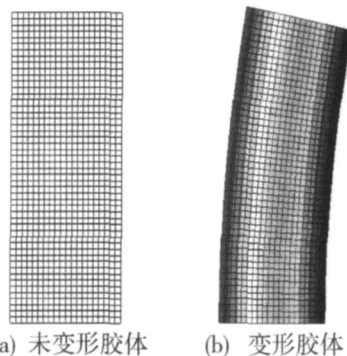


图 4 施加电压前后胶体的变形情况

Fig 4 Undeformed and deformed gel fiber

5 结论

采用电化学 - 力学耦合的数学模型描述离子聚合物胶体的物理现象,模型包括描述化学场的质量扩散方程与力学平衡方程。计算结果显示,在电场作用下,自由离子产生定向流动,正离子向负极移动,而负离子向正极移动。这样就产生胶体内正离子浓度在负极处比在正极处大,而负离子浓度在负极处比在正极处小。而离子聚合物胶体具有独特结构即胶体内含有固定离子,在电场作用下,产生移动的正负离子的数目不等。当离子聚合物胶体内固定离子为负离子时,产生移动的正离子要比负离子多。在负极处增加的正离子浓度要比在正极处增加的负离子浓度多,而在负极处减少的负离子浓度却要比在正极处减少的正离子少。这样总的浓度是在负极处增加,在正极处减少,形成总的浓度差。使得胶体在负极处膨胀,而在正极处收缩。这表明,离子聚合物胶体确实存在着电化学 - 力学的耦合行为,并且能应用有限元方法进行数值模拟。

参考文献

- 1 Garard M, Chaubey A, Malhotra B D. Application of conducting polymers to biosensors *Biosensor & Bioelectronics*, 2002; 17(5): 345 ~ 359
- 2 Simoes L B, Fernando M F Articular cartilage with intra- and extrafibrillar waters: a chemo-mechanical model *Mechanics of Materials*, 2004; 36: 515 ~ 541
- 3 Loreti B, Gajo A, Fernando M F et al A note on the dissipation due to generalized diffusion with electro-chemo-mechanical couplings in heteroionic clays *European Journal of Mechanics A/Solids*, 2004; 23: 763 ~ 782
- 4 Li H, Yew Y K, Lam K Y, Ng T Y. Meshless steady-state analysis of chemo-electro-mechanical coupling behavior of pH-sensitive hydrogel in buffered solution *Journal of Electroana-*

lytical Chemistry, 2005; 580: 161 ~ 172

- 5 Li H, Yuan Z, Lam K Y et al Model development and numerical simulation of electric-stimulus-responsive hydrogels subject to an externally applied electric field *Bioelectronics*, 2004; 19: 1 097 ~ 1 107
- 6 Li H, Yew Y K, Lam K Y et al Numerical simulation of pH-stimuli responsive hydrogel in buffer solutions *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004; 249: 149 ~ 154
- 7 Yang Q S A variational principle and MFE formula for thermo-electro- chemo- mechanical behavior of conducting polymer In: Proc. china-singapore seminar for computational mechanics J. Beijing University of Technology, 2004: 125 ~ 132
- 8 Yang Q S, Cui C Q, Lu X Z A general procedure for modeling physicochemical behavior of advanced materials-part I theory MMMS - Multidisciplinary Modeling in Materials and Structures, 2005; 1(3): 223 ~ 230
- 9 Sofronis P, McMeeking R M. Numerical analysis of hydrogen transport near a blunting crack tip. *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, 1989; 37(3): 317 ~ 350
- 10 Levine Ira N. *Physical Chemistry*. Fifth Edition. New York: McGraw Hill, 2002
- 11 Wallmersperger T, Kröplin B, Gulch R. Coupled chemo-electromechanical formulation for ionic polymer gels-numerical and experimental investigations *Mechanics of Materials*, 2004; 36: 411 ~ 420
- 12 Liu H W. Stress-corrosion cracking and the interaction between crack-tip stress field and solute atom. *Transaction of the ASME: Journal of Basic Engineering*, 1970; 92: 633 ~ 638

(编辑 李洪泉)