

MINGJIAO WULI NINGJIAO
JI NINGJIAOHUA DE SHUZHI MONI

明胶物理凝胶 及凝胶化的数值模拟

陈希亮 著



 云南出版集团
 云南人民出版社

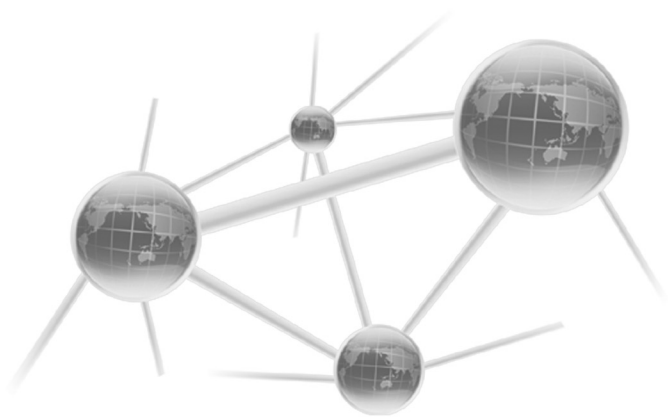
作者简介

陈希亮，汉族，1984年生。2001年至2005年获山东大学材料科学与工程专业工学学士学位；2005年至2010年获山东大学材料加工工程专业工学博士学位；2010年7月至今，在昆明理工大学材料科学与工程学院工作，任讲师，并于2014年从昆明理工大学材料科学与工程博士后流动站顺利出站。作者一直致力于聚合物物理凝胶方向的研究。2009年参加“全国博士生学术会议（应用化学）”，并被邀请作口头报告，获大会颁发的“优秀论文奖”。

MINGJIAO WULI NINGJIAO
JI NINGJIAOHUA DE SHUZHIMONI

明胶物理凝胶 及凝胶化的数值模拟

陈希亮 著



 云南出版集团
 云南人民出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

明胶物理凝胶及凝胶化的数值模拟 / 陈希亮著. —昆明: 云南人民出版社, 2014.9
ISBN 978-7-222-12250-5

I. ①明… II. ①陈… III. ①明胶-物理性质-凝胶-数值模拟 IV. ①TQ431.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 198157 号

责任编辑: 张晓岚

装帧设计: 陶汝昌

责任校对: 杨 惠

责任印制: 洪中丽

书 名 明胶物理凝胶及凝胶化的数值模拟
作 者 陈希亮 著
出 版 云南出版集团 云南人民出版社
发 行 云南人民出版社
社 址 昆明市环城西路 609 号
邮 编 650034
网 址 <http://ynpress.yunshow.com>
E-mail ynrms@sina.com
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 10
字 数 160 千
版 次 2014 年 8 月第 1 版第 1 次印刷
印 刷 云南亚太彩印有限公司
书 号 ISBN 978-7-222-12250-5
定 价 25.00 元

内容提要

随着科学技术的发展，凝胶材料在人们日常生活中的应用越来越广泛，已受到越来越多的重视。其中，聚合物物理凝胶是凝胶材料中的一大类，具有溶胶—凝胶和凝胶—溶胶可逆转变的优良特性。基于此特性，聚合物物理凝胶通常用作智能材料实现某一方面的功能，这是与通常用作结构材料的化学凝胶相比较的一个巨大不同。因此，不论从当今科技发展前进的方向，还是从人们日常生活的需要看，聚合物物理凝胶已成为一种非常前沿与重要的材料，具有巨大的科研与实际应用价值。

明胶凝胶是聚合物物理凝胶中的一种。当温度低于平衡溶解温度时，明胶溶胶中的无规线团分子会互相缠绕形成三螺旋结构，并以此为交联点把明胶分子链连接成三维网状结构。三螺旋的浓度达到一定值，明胶溶胶即变成凝胶。当温度高于平衡溶解温度时，三螺旋结构便会溶解，凝胶又会重新变为溶胶。基于此优良的可逆转变特性，明胶被广泛应用于药物控释缓释、生物组织工程、照相感光、食品、化妆品和日用品等行业中。

研究者们对明胶物理凝胶开展了大量的研究工作，包括：凝胶化机理、凝胶化动力学、凝胶化过程中交联结构和宏观性能的分析等。由于明胶是热的不良导体，在明胶物理凝胶化过程中，低的导热系数必然会导致明胶内部产生非均匀的温度场，最终造成转变过程中明胶结构和性能的非均匀性。尤其当明胶产品体积

比较大时，这种情况更为明显。明胶结构和性能的非均匀性将直接影响明胶的使用。例如，作为药物载体，明胶凝胶不均匀的交联密度会影响药物释放速率的稳定性；作为生物组织支架，明胶凝胶不均匀的力学性能会影响支架的强度和寿命。由于目前的实验手段在时空间尺度上测量动态凝胶化过程中明胶的结构与性能存在很大困难，因此本书采用计算机模拟的方法来研究这个问题。

本书采用有限元方法，模拟研究复杂温度场下明胶物理凝胶的唯象凝胶化演变行为，分析凝胶化过程中明胶交联结构与宏观性能的演变规律，揭示由非均匀温度场引发的不同位置节点上凝胶结构与性能的差异，并探究材料配方和工艺条件对凝胶结构与性能的影响。

主要内容与结论如下：

(1) 根据明胶线团—螺旋转变动力学方程，确定了三螺旋转化率的动力学模型，按照向后差分的方法，构建了三螺旋转化率的数值计算式；把每一个三螺旋结构看成是一个交联点，提出了交联密度增量的概念，构建了全量交联密度的数值计算式；引入三螺旋长度分布密度函数的概念来描述三螺旋的长度分布；定义了数均三螺旋长度、重均三螺旋长度和三螺旋长度多分散指数。

(2) 推导出明胶比旋光度与三螺旋转化率的的关系式；建立了在凝胶点时三螺旋转化率与明胶初始浓度的关系，并根据三螺旋转化率判断凝胶点；根据动态标度理论，计算明胶凝胶点前的零剪切黏度、凝胶点后的平衡剪切模量和储能剪切模量。

(3) 详述了明胶凝胶化温度场的离散、插值函数计算、单元变分、总体合成及边界条件的有限元分析过程，忽略明胶线团—螺旋转变中的微弱放热，获得了非稳态温度场的有限元计算方程。

(4) 阐述了考虑温度场非均匀分布与变化的明胶物理凝胶化

转变场的有限元模拟方法及具体步骤，说明了若干关键技术 with 关键数值的处理，如凝胶化区域的离散方法与准则、传热边界条件的选取、凝胶化温度的选取、等压比热容与导热系数等热物理性能参数的计算和确定、性能计算中流变指数和指前因子的确定等。自主开发了明胶冷致物理凝胶化转变过程的有限元模拟程序。

(5) 将数值模拟结果与相同凝胶化条件下的实验结果进行了对比，结果表明，两者的三螺旋转化率和储能剪切模量非常相近，验证了数值模拟程序的正确性。使用模拟程序，分析了一个内含型芯的矩形明胶试样凝胶化转变的二维问题，该模型的边界条件虽然是恒定作用的，但由边界向模型体内传输形成的温度场是不均匀的。通过对结构参数和性能参数的演化模拟，发现了既有科学价值又有实用指导意义的结果。基于模拟结果提出了改变材料配方和工艺条件的设计措施。

符号说明

A	零剪切黏度指前因子, $\text{Pa} \cdot \text{s}$
B	平衡剪切模量指前因子, Pa
c_0	明胶的初始浓度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
c_p	等压比热容, $\text{J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$
C	总的交联密度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
C_1	单环三螺旋的浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
C_2	无环三螺旋的浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
C_{new}	三螺旋长度分布密度, $\text{mol} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{\AA})^{-1}$
ΔC	交联密度的增量, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
ΔC_1	单环三螺旋的浓度增量, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
ΔC_2	无环三螺旋的浓度增量, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
D_C	两不同节点交联密度的绝对差值, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
D_G	两不同节点储能剪切模量的绝对差值, Pa
f	单体的官能度
$[F]$	单位时间的非稳态变温矩阵
G	松弛模量, Pa
G_e	平衡剪切模量, Pa
G'	储能剪切模量, Pa
G''	损耗剪切模量, Pa

h	明胶与外界环境的对流换热系数, $W \cdot (m^2 \cdot K)^{-1}$
h_c	明胶与型芯边界的总换热系数, $W \cdot (m^2 \cdot K)^{-1}$
k	明胶的导热系数, $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$
k_1, k_2, k	速率常数, s^{-1}
k_{core}	型芯的导热系数, $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$
$[K]$	总体合成的温度刚度矩阵
$[K]^e$	单元的温度刚度矩阵
L_g	型芯的表面粗糙度, m
l_1^*	单环三螺旋的最小稳定长度, m
l_2^*	无环三螺旋的最小稳定长度, m
\bar{L}_n	数均三螺旋长度, m
\bar{L}_w	重均三螺旋长度, m
\bar{M}_n	数均分子量
\bar{M}_w	重均分子量
n	在传热学分析中表示硫化区域边界的外法线, m; 在有限元分析中表示节点的数目
$[N]$	总体合成的非稳态变温矩阵
$[N]^e$	单元的非稳态变温矩阵
p	单体的成键概率
p_c	凝胶点时单体的成键概率
$\{P\}$	总体合成的取决于热边界条件的向量
$\{P\}_t$	t 时刻的取决于热边界条件的向量
$\{P\}^e$	单元的取决于热边界条件的向量
q_2	明胶与型芯边界上的热流密度, $W \cdot m^{-2}$
r	当前的反应程度

r_c	临界反应程度
R	通用气体常数, $\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$
R_l	单环三螺旋的端环半径, m
R_C	两不同节点交联密度的相对差值
R_C	两不同节点储能剪切模量的相对差值
s	硫化区域边界的长度, m
S	凝胶强度, Pa
t	凝胶化时间, s
Δt	时间步长, s
$\tan\delta$	剪切损耗角正切
T	明胶的温度, K
ΔT	明胶的过冷度, K
T_m	明胶的平衡溶解温度, K
T_{core}	型芯的温度, K
$\{T\}$	总体合成的节点温度向量
$\{T\}_t$	t 时刻的节点温度向量
$\{T\}_{t-\Delta t}$	$t - \Delta t$ 时刻的节点温度向量
$\{T\}^e$	单元的节点温度向量
W_l	在解析解法中表示由 n 项组成的多项式中第 l 项的加权函数; 在数值解法中表示第 l 个节点温度的加权函数
x	三螺旋的体积分数
x_c	凝胶点时三螺旋的体积分数
X	总的三螺旋转化率
X_1	单环三螺旋的质量分数

X_2	无环三螺旋的质量分数
X_{gel}	凝胶点时三螺旋的转化率
z, u	流变指数
α	旋光度, °
$[\alpha]$	比旋光度
γ	松弛指数
ω	振荡剪切频率, Hz
ρ_{helix}	单位长度三螺旋的摩尔质量, $\text{g} \cdot (\text{mol} \cdot \text{m})^{-1}$
λ	入射偏振光的波长, m
ε	相对反应程度
η_0	零剪切黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$
ρ	明胶的密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Δ	单元的面积, m^2
Γ	零剪切黏度指前因子, $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 硫化区域的边界, m

目 录

第一章 明胶概述	(1)
1.1 凝胶介绍	(1)
1.2 明胶物理凝胶	(5)
1.3 明胶凝胶化研究	(8)
1.3.1 明胶凝胶化的理论研究	(8)
1.3.2 明胶凝胶化的实验研究	(14)
1.3.3 明胶凝胶化的数值模拟研究	(18)
1.4 明胶研究的发展方向	(19)
第二章 明胶凝胶化转变动力学理论	(23)
2.1 引言	(23)
2.2 凝胶化动力学介绍	(23)
2.3 明胶凝胶化转变动力学研究	(23)
2.4 小结	(30)
第三章 明胶凝胶化转变结构参数的计算	(32)
3.1 引言	(32)
3.2 三螺旋转化率的离散计算	(32)
3.3 交联密度的离散计算	(34)
3.3.1 交联密度增量的定义	(34)

3.3.2 全量交联密度的计算	(35)
3.4 三螺旋长度分布的离散计算	(36)
3.4.1 三螺旋长度分布密度函数的建立	(36)
3.4.2 平均三螺旋长度的计算	(37)
3.5 小结	(38)
第四章 明胶凝胶化转变性能参数的计算	(41)
4.1 引言	(41)
4.2 明胶光学性能参数的计算	(42)
4.2.1 偏振光与旋光性	(42)
4.2.2 明胶比旋光度的计算	(43)
4.3 明胶凝胶点的判定计算	(44)
4.4 明胶力学性能参数的计算	(45)
4.5 明胶光学和力学性能之间的联系	(47)
4.6 小结	(47)
第五章 基于有限元理论的温度场数值模拟	(50)
5.1 引言	(50)
5.2 温度场控制方程与边界条件	(51)
5.2.1 温度场基本控制方程的推导及数值处理	(51)
5.2.2 传热边界条件的处理	(53)
5.3 温度场的离散及插值函数的计算	(55)
5.4 单元变分计算	(59)
5.4.1 内部单元和第一类边界单元的变分计算	(59)
5.4.2 第二类边界单元的变分计算	(62)
5.4.3 第三类边界单元的变分计算	(65)

5.4.4 第四类边界单元的变分计算	(66)
5.5 总体合成计算	(68)
5.5.1 平面温度场总体合成公式的推导	(68)
5.5.2 基于向后时间差分法的瞬态温度场的有限元求解	(71)
5.6 小结	(71)
第六章 凝胶有限元模拟实施及关键技术	(73)
6.1 引言	(73)
6.2 算例模型	(73)
6.3 凝胶化转变域离散的方法与准则	(74)
6.4 有限元模拟的过程	(77)
6.5 有限元模拟的具体步骤	(80)
6.6 若干关键初边值条件的确定	(81)
6.6.1 传热边界条件的确定	(82)
6.6.2 明胶初始浓度的选取	(82)
6.6.3 凝胶化温度的选取	(83)
6.6.4 明胶等压比热容的确定	(84)
6.6.5 明胶导热系数的确定	(85)
6.6.6 对流换热系数的确定	(85)
6.6.7 性能计算中流变指数和指前因子的确定	(86)
6.7 明胶凝胶化转变有限元程序的开发	(87)
6.8 小结	(88)
第七章 模拟结果的实验验证及算例分析	(90)
7.1 引言	(90)

7.2 模拟的实验验证	(90)
7.3 算例模拟与讨论	(94)
7.3.1 凝胶化工艺参数的影响分析	(95)
7.3.2 交联结构参数的演化对比	(97)
7.3.3 光学性能参数的计算结果	(104)
7.3.4 力学性能参数的计算结果	(104)
7.3.5 光学和力学性能之间的关系	(107)
7.4 初始浓度变化及对流换热系数变化	(108)
7.4.1 明胶交联密度的影响分析	(108)
7.4.2 明胶储能剪切模量的影响分析	(112)
7.4 小结	(115)
第八章 结论与展望	(117)
8.1 结论	(117)
8.2 展望	(120)
参考文献	(123)

第一章 明胶概述

1.1 凝胶介绍

凝胶是一种软物质^[1]，人类社会中可以见到形形色色的凝胶，如：平时吃的果冻、橡皮糖，粘东西用的胶水，铺路用的沥青，甚至人体中流淌的血液，都属于凝胶。凝胶是广泛应用于人类社会的一类材料，在过去的半个多世纪里，随着科学技术的发展，凝胶已经成为科技研究的热点。

凝胶从其交联方式分又可分为化学凝胶和物理凝胶。化学凝胶分子间的交联作用力是由共价键提供的，共价键一旦形成便很难破坏。因此，化学凝胶通常表现为溶胶—凝胶转变的单向性，即不可逆性。物理凝胶分子间的交联作用力和化学凝胶的交联作用力相比则弱得多，通常是由分子间作用力（范德华力）、微晶和氢键等提供。这些物理作用力和共价键相比不稳定得多。因此，当外界条件（如温度、压力等）改变时，物理凝胶通常表现为溶胶—凝胶和凝胶—溶胶转变的双向性，即可逆性。在各种各样的凝胶中，以橡胶为代表的化学凝胶的研究已经日趋成熟^[2]。物理凝胶因为随着外界条件的改变会发生溶胶—凝胶和凝胶—溶胶的可逆转变，这种独特性质使其具有了巨大的应用价值^[3-22]。化学凝胶多作结构材料来使用，物理凝胶常用作智能材料来实现某方

面的功能。随着社会对智能材料的关注与需求的提高，物理凝胶的研究正获得越来越多的重视。

长期以来，物理学、化学和生物学的研究人员都在研究各种各样的凝胶，但学术界对“凝胶是什么”至今尚没有统一的定义。Jordan-Loyd^[23]在1926年做过著名的陈述：“胶体状态，即凝胶，是一种识别它比定义它要简单的东西。”“似乎只有一种准则适用于所有的凝胶，即它们必须由两种组分组成，其中一种组分在所考虑的温度范围内为液体，另外一种组分是真正发生凝胶化的物质，即通常所说的凝胶因子，为固体。凝胶本身具有固体的力学性能，即它可以在自身重力的作用下保持一定的形状，并且在机械应力作用下会产生应变现象。”Flory^[24,25]和Stockmayer^[26-29]则通过微观结构标准如无限网状结构、三维结构、连续性等对凝胶进行定义。Hermans^[30]在1949年给出的凝胶定义是：（1）至少由两种组分所组成的连续体系；（2）呈现出固体的力学性能；（3）分散组分和分散介质分别连续地贯穿于整个体系。Richard和Pierre^[31]归纳凝胶是这么一种物质：（1）具有连续的微观结构，并且在分析实验的时间尺度上具有永久性的宏观尺寸；（2）尽管主要成分是液体，但是具有类似于固体的流变特性。目前比较公认的凝胶的拓扑（结构）定义为：凝胶是一种由基本单元通过某种方式连接在一起所组成的，并被大量溶剂所溶胀的三维网状结构^[32]。

Flory^[33]从凝胶的微观结构出发，将凝胶分为四大类：

1. 非常有序的层状结构。如：黏土、肥皂、以及类似的中间相。
2. 通过共价键连接起来的聚合物网络。完全无序。
3. 由螺旋或微晶结构等物理作用单元把分子链连接起来所形