

УДК 539.18:541.64

Е.Я. Денисюк, Н.К. Салихова

Институт механики сплошных сред УрО РАН (г. Пермь)

УПРУГИЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕОДНОРОДНО НАБУХШИХ СЕТЧАТЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ

Abstract

The equations and constitutive relations describing elastic properties and mechanic behavior of materials contained liquid under finite strain are formulated. The stress-strain state and elastic response of non-uniform swollen slab of polymer gel are studied.

Объектами исследования в данной работе являются эластомеры и полимерные гели. На молекулярном уровне такие материалы представляют собой пространственную сетку, состоящую из длинных и гибких макромолекулярных цепей, соединённых между собой химическими связями [4]. Межцепное пространство полимерной сетки может заполнять низкомолекулярная жидкость (растворитель).

Как известно, такие материалы могут испытывать большие обратимые упругие деформации. Они способны поглощать органические и неорганические растворители, многократно (в десятки и сотни раз) увеличиваясь в объёме. При этом полимерная сетка препятствует их растворению в жидкости, поэтому они лишь ограниченно набухают. В набухшем состоянии сохраняют свою форму и способность к обратимым упругим деформациям (свойство высокоэластичности). Наличие данных свойств объясняется их структурой.

Благодаря своим качествам полимерные гели и эластомеры находят применение во многих современных технологиях: в биотехнологиях, медицине, сельском хозяйстве, ландшафтном дизайне и т.д. [1–3]. Изделия на основе эластомеров (полиуретановые валки, дозирующие мембраны в лакокрасочной промышленности, защитные покрытия, масло- и трубопроводы, уплотнительные элементы и т.д.) предназначены для эксплуатации в физически агрессивных средах – органических растворителях и их парах.

Внутри материала в ходе поглощения растворителя и его набухания возникают значительные градиенты концентрации растворителя, которые порождают большие деформации и сложнапряжённое состояние. В связи с этим возникает необходимость учитывать и изучать подобного рода явления при проектировании технологических процессов и режимов эксплуатации изделий из полимерных материалов в агрессивных средах.

Данная работа посвящена исследованию упругих свойств и механического поведения сетчатых эластомеров и полимерных гелей, содержащих растворитель. Формулируется общая система уравнений, описывающих напряжённо-деформированное состояние нелинейно-упругого материала с неоднородным распределением растворителя. Общая теория иллюстрируется на примере неоднородно набухшего плоского слоя эластомера или полимерного геля.

Механика и термодинамика упругих материалов, содержащих жидкость

Рассмотрим образец полимерного геля или эластомера с заданным в его объеме неоднородным распределением растворителя, который подвергнут механическому нагружению. Внешние механические нагрузки, действующие внутри материала, и неоднородное распределение растворителя порождают в нем напряжённо-деформированное состояние.

Сформулируем общую систему уравнений, описывающих это напряжённо-деформированное состояние. Уравнения равновесия выведем из вариационного принципа, который сформулируем на основе законов термодинамики.

В качестве отсчетного выберем механически ненагруженное состояние образца, в котором жидкость распределена однородно. Пусть Ω^0 – область пространства, которое занимает материал в этом состоянии. В результате механического нагружения и взаимодействия с растворителем он переходит в деформированное состояние, и Ω – область пространства, занимаемого им в этом состоянии. Будем полагать, что на части границы полимерного геля $\Gamma_1^0 \subset \partial\Omega^0$ (в отчётной конфигурации) действуют поверхностные силы \mathbf{g}^0 . В текущей конфигурации они описываются векторным полем \mathbf{g} , которое определено на поверхности $\Gamma_1 \subset \partial\Omega$, являющейся образом Γ_1^0 . Положение в пространстве остальной части границы материала $\Gamma_2^0 = \partial\Omega^0 \setminus \Gamma_1^0$, образом которого является $\Gamma_2 = \partial\Omega \setminus \Gamma_1$, задано и определяется в отсчетном и деформированном состоянии функциями $\mathbf{r} = \mathbf{r}_*(q^k)$ и $\mathbf{R} = \mathbf{R}_*(q^k)$ соответственно. При этом q^k , $k = \overline{1, 3}$ – система материальных координат, связанная с упругой матрицей.

Согласно второму закону термодинамики изменение энтропии смеси (упругой среды, насыщенной жидкостью) ΔS должно удовлетворять неравенству $T\Delta S \geq Q$, где T – температура окружающей среды, играющей роль термостата, Q – количество теплоты, полученное смесью от термостата.

Если система находится в состоянии устойчивого равновесия, то самопроизвольный переход в другие (соседние) состояния термодинамически невозможен. Это выражается неравенством (по Гиббсу)

$$T\Delta S < Q. \quad (1)$$

По первому закону термодинамики изменение внутренней энергии смеси

$$\Delta U = Q + A, \quad (2)$$

где U – внутренняя энергия смеси, A – работа поверхностных сил.

Выразив из (2) величину Q и подставив ее в (1), получим

$$\Delta F - A > 0, \quad (3)$$

где $F = U - TS$ – свободная энергия смеси.

Входящие в неравенство (3) величины являются функционалами следующего вида:

$$\Delta F = F(\tilde{\mathbf{R}}, \tilde{N}_1) - F(\mathbf{R}, N_1), \quad F(\mathbf{R}, N_1) = \int_{\Omega^0} f^0 dV^0, \quad A(\tilde{\mathbf{R}}, \delta\mathbf{R}) = \int_{\Gamma_1^0} \tilde{\mathbf{g}}^0 \cdot \delta\mathbf{R} dS^0.$$

Здесь f^0 – плотность свободной энергии смеси, отнесённая к единичному объёму отсчётной конфигурации; N_1 – функция, зависящая от материальных координат и описывающая распределение жидкости в деформированном материале.

Решение вариационного неравенства (если оно существует и все входящие в него функционалы обладают достаточной гладкостью) должно удовлетворять

вариационному уравнению (4), смысл которого заключается в обращении в ноль линейной части неравенства (3), то есть обращении в ноль первой вариации.

$$\delta F - \int_{\Gamma_1^0} \mathbf{g}^0 \cdot \delta \mathbf{R} dS^0 = 0. \quad (4)$$

Отсчетная конфигурация варьированию не подвергается, поэтому $\delta \mathbf{F} = \delta \overset{0}{\nabla} \mathbf{R} = \overset{0}{\nabla} \delta \mathbf{R}$.

Используя тождество $\mathbf{P} : \delta \mathbf{F}^T = \overset{0}{\nabla} \cdot (\mathbf{P} \cdot \delta \mathbf{R}) - (\overset{0}{\nabla} \cdot \mathbf{P}) \cdot \delta \mathbf{R}$, теорему Гаусса – Остроградского и $\delta \mathbf{R}(q^k) = 0$ при $\mathbf{r}(q^k) \in \Gamma_2^0$, получим

$$\int_{\Omega^0} (\overset{0}{\nabla} \cdot \mathbf{P}) \cdot \delta \mathbf{R} dV^0 - \int_{\Gamma_1^0} (\mathbf{n}^0 \cdot \mathbf{P} - \mathbf{g}^0) \cdot \delta \mathbf{R} dS^0 = 0, \quad (5)$$

$\mathbf{P} = \left(\frac{\partial f^0}{\partial \mathbf{F}} \right)_{N_1, N_2}$ – тензор напряжений Пиолы, N_2 – концентрация вещества упругой

матрицы, \mathbf{n}^0 – внешняя нормаль в отсчетной конфигурации.

Представив систему уравнений в текущей конфигурации, получаем следующую краевую задачу:

$$\nabla \cdot \mathbf{T} = 0, \quad J = J_*(q^k), \quad \mathbf{R} \in \Omega; \quad (6)$$

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{T} = \mathbf{g}, \quad (\mathbf{R} \in \Gamma_1); \quad \mathbf{R} = \mathbf{R}_*(q^k), \quad (\mathbf{R} \in \Gamma_2); \quad (7)$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{F}^T \cdot (\partial f / \partial \mathbf{F})_{n_1, n_2} - p \mathbf{E}, \quad (8)$$

где $\mathbf{T} = J^{-1} \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{P}$ – тензор напряжений Коши; \mathbf{F} – тензор градиента деформации; $J = \det \mathbf{F}$ – третий инвариант градиента деформации; функция $J_*(q^k)$, характеризующая распределение растворителя в объеме материала; \mathbf{E} – единичный тензор; \mathbf{n} – внешняя нормаль в текущей конфигурации; p – действующее в смеси гидростатическое давление; f – плотность свободной энергии в деформированном состоянии; n_1, n_2 – концентрации растворителя и упругой матрицы в текущем состоянии смеси соответственно.

Будем рассматривать несжимаемую смесь. Условие несжимаемости смеси имеет вид [6]

$$J = \phi_2^0 / \phi_2, \quad (9)$$

где ϕ_2, ϕ_2^0 – объёмная доля упругой матрицы соответственно в отсчётной и текущей конфигурации.

Условие (9) означает, что единственной причиной объёмных деформаций материала является поглощение растворителя.

Следует отметить, что задача, описываемая системой уравнений (6) – (8), является естественным обобщением задачи Эйлера–Лагранжа для несжимаемого материала. В случае однородного распределения растворителя $J = 1$ она оказывается полностью аналогичной статической задаче теории упругости для несжимаемого материала.

В качестве примера рассмотрим неоднородно набухший плоский слой эластомера или полимерного геля в условиях одноосного растяжения в одном из продольных направлений (рис.1, а). Найдем упругую реакцию образца и его напряженно-деформированное состояние.

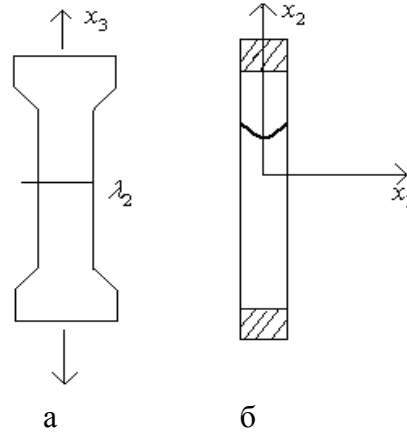


Рис.1. Плоский слой эластомера или полимерного геля с неоднородным распределением растворителя (а) в условиях одноосного растяжения (б)

Примем следующие допущения. Толщина образца много меньше всех остальных размеров, поэтому образец будем рассматривать как бесконечно протяженный плоский слой. Материал и жидкость будем считать несжимаемыми средами. Распределение растворителя в слое считаем симметричным относительно продольной плоскости, которая проходит через центр образца и не зависит от продольных координат. Общее количество растворителя и его распределение в образце в процессе деформирования не меняются.

В качестве отсчетного выберем механически ненагруженное состояние образца с однородным распределением растворителя. В центр образца поместим декартовы координаты x_k и свяжем их с упругой матрицей. Ось x_1 направим поперек слоя, а оси x_2, x_3 – вдоль (рис.1, б). Эти координаты будем рассматривать в качестве материальных.

Пространственное положение частиц полимерной матрицы в отсчетной конфигурации и в деформированном состоянии определим радиус-векторами следующего вида:

$$\mathbf{r} = \sum_{k=1}^3 x_k \mathbf{e}_k, \quad \mathbf{R} = \sum_{k=1}^3 X_k \mathbf{e}_k, \quad X_1 = X_1(x_1), \quad X_2 = \lambda_2 x_2, \quad X_3 = \lambda_3 x_3, \quad (10)$$

где \mathbf{e}_k – ортонормированный декартов базис; X_k – пространственные декартовы координаты, определяющие положение частиц полимерной матрицы в деформированном состоянии; λ_2, λ_3 – константы, характеризующие относительное удлинение слоя в продольных направлениях.

Из соотношений (10) находим градиент деформации и его третий инвариант:

$$\mathbf{F} = \overset{\circ}{\nabla} \mathbf{R} = \sum_{i=1}^3 \lambda_i \mathbf{e}_i \mathbf{e}_i, \quad \mathbf{B} = \sum_{i=1}^3 \lambda_i^2 \mathbf{e}_i \mathbf{e}_i, \quad \widehat{\mathbf{B}} = \sum_{i=1}^3 \widehat{\lambda}_i^2 \mathbf{e}_i \mathbf{e}_i, \quad (11)$$

где \mathbf{B} – мера деформации Фингера.

$$J = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3, \quad \lambda_i = \widehat{\lambda}_i / J^{1/3}, \quad \lambda_1(x_1) = X_1'(x_1). \quad (12)$$

Из первого равенства (12) получим, что поперечное удлинение слоя

$$\lambda_1(x_1) = J(x_1) / (\lambda_2 \lambda_3). \quad (13)$$

Поскольку тензор напряжений Коши и мера Фингера соосны, то $\mathbf{T} = \sum_{k=1}^3 \sigma_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k$, где σ_k – главные компоненты тензора напряжений Коши, которые в силу (12) зависят только от

поперечной координаты x_1 . Тогда уравнение механического равновесия и граничные условия, задающие нагружение слоя, будут иметь вид [6]

$$\partial\sigma_1 / \partial x_1 = 0, \sigma_1 = 0 \text{ при } x_1 = \pm h, \langle \sigma_2^0 \rangle = 0, P = \langle \sigma_3^0 \rangle, \quad (14)$$

где $2h$ – толщина образца в отсчетном состоянии; $\sigma_k^0 = J\lambda_k^{-1}\sigma_k$ – компоненты тензора напряжений Пиолы; угловыми скобками обозначена операция интегрирования вида $\langle \dots \rangle = (2h)^{-1} \int_{-h}^h \dots dx_1$; P – это средняя сила, действующая на единицу площади поперечного сечения слоя в отсчетном состоянии. Она характеризует упругую реакцию образца.

Распределение растворителя в образце зададим симметричной функцией

$$J = J(x_1), J(-x_1) = J(x_1), |x_1| \leq h.$$

Это условие позволяет полагать, что неоднородно набухший слой останется плоским. Второе и третье условие в (14) означает, что вдоль осей x_1, x_2 слой механическому нагружению не подвергается.

Для применения общей теории решения данной задачи необходимо иметь конкретный вид определяющего соотношения (8). Для этого обратимся к теории полимерных сеток Флори–Ренера [7]. Система «полимер – растворитель» в ней рассматривается как изотропная, несжимаемая и аддитивная смесь. Плотность свободной энергии согласно этой теории имеет вид

$$f = RT(n_1 \ln \phi_1 + \chi n_1 \phi_2 + \frac{1}{2} n_2 \phi_2^{-2/3} \hat{I}_1), \quad \hat{I}_1 = I_1(\hat{\mathbf{B}}) = I_1/J^{2/3}, \quad \hat{\mathbf{B}} = \mathbf{B}/J^{2/3}. \quad (15)$$

Здесь T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная; χ – параметр Флори – Хаггинса, I_1 – первый инвариант меры деформации Фингера.

С учетом (8) и (15) тензор напряжений Коши

$$\mathbf{T} = RTV_2^{-1} \phi_2^{1/3} (\hat{\mathbf{B}} - \frac{1}{3} \hat{I}_1 \mathbf{E}) - p \mathbf{E}, \quad (16)$$

где V_2 – мольный объём цепей полимерной сетки.

Используя соотношения (11) и (16), находим

$$\sigma_k = RTV_2^{-1} \phi_2^{1/3} (\hat{\lambda}_k^2 - \frac{1}{3} I_1) - p, \text{ при } k = 1, 2, 3. \quad (17)$$

Из первых двух соотношений (14) получаем, что σ_1 равно нулю. Отсюда, с помощью соотношения (17) для σ_1 , выразим гидростатическое давление p и подставим его в выражения для σ_2 и σ_3 . Далее, учитывая второе равенство (12), условие несжимаемости и соотношение (13), получим

$$\sigma_k^0 = J\lambda_k^{-1}\sigma_k = G(\lambda_k - J^2\lambda_2^{-2}\lambda_3^{-2}\lambda_k^{-1}), \text{ при } k = 2, 3, \quad (18)$$

где $G = RTV_2^{-1}(\phi_2^0)^{1/3}$ – модуль сдвига материала в отсчетном состоянии. Из третьего уравнения (14) и соотношения (18) получаем $\lambda_2^4 = \langle J^2 \rangle \lambda_3^{-2}$. Отсюда и из четвертого выражения (14) находим упругую реакцию слоя

$$P = G(\lambda_3 - \lambda_3^{-2} \langle J^2 \rangle^{1/2}). \quad (19)$$

Это равенство отличается от известной классической формулы наличием во втором слагаемом множителя $\langle J^2 \rangle^{1/2}$, который учитывает неоднородность распределения растворителя.

Неоднородно набухшее состояние материала в данном случае не является термодинамически равновесным. Поэтому с течением времени растворитель равномерно распределится в объеме материала и согласно выражению (19) в конечном состоянии его равновесная реакция будет иметь вид $\bar{P} = G(\lambda_3 - \lambda_3^{-2} J_0)$, где J_0 – отношение объемов материала в конечном и отсчетном состояниях. В качестве отсчетного выберем состояние, относительно которого $J_0 = \langle J \rangle = 1$. Тогда реакция однородно набухшего образца будет описываться классической формулой

$$\bar{P} = G(\lambda_3 - \lambda_3^{-2}). \quad (20)$$

Сравним (20) с величиной реакции неоднородно набухшего образца (19). Функцию $J(x)$ представим в виде $J = 1 + \theta(x)$. В силу выбора отсчетного состояния $\langle \theta \rangle = 0$, поэтому $\langle J^2 \rangle = 1 + \langle \theta^2 \rangle$ и $\bar{P} = G[\lambda_3 - \lambda_3^{-2} (1 + \langle \theta^2 \rangle)^{1/2}]$. Отсюда видно, что

$$\bar{P} - P = G\lambda_3^{-2} \left[(1 + \langle \theta^2 \rangle)^{1/2} - 1 \right] \geq 0. \quad (21)$$

Таким образом, согласно классической теории высокоэластичности упругая реакция неоднородно набухшего плоского образца в условиях одноосного растяжения меньше его реакции в состоянии однородного распределения растворителя (при неизменном количестве растворенной в образце жидкости). В однородном состоянии упругая реакция образца максимальна.

Если слой внешнему механическому нагружению не подвергается, тогда

$$\lambda_2 = \lambda_3, \quad \langle \sigma_2^0 \rangle = \langle \sigma_3^0 \rangle = 0, \quad \sigma_2^0 = \sigma_3^0 = G(\lambda_3 - J^2 \lambda_3^{-5}).$$

Отсюда получаем

$$\lambda_2 = \lambda_3 = \langle J^2 \rangle^{1/6} = (1 + \langle \theta^2 \rangle)^{1/6} \geq 1. \quad (22)$$

Из (22) следует, что по мере выравнивания концентрации растворителя в слое его продольные деформации уменьшаются.

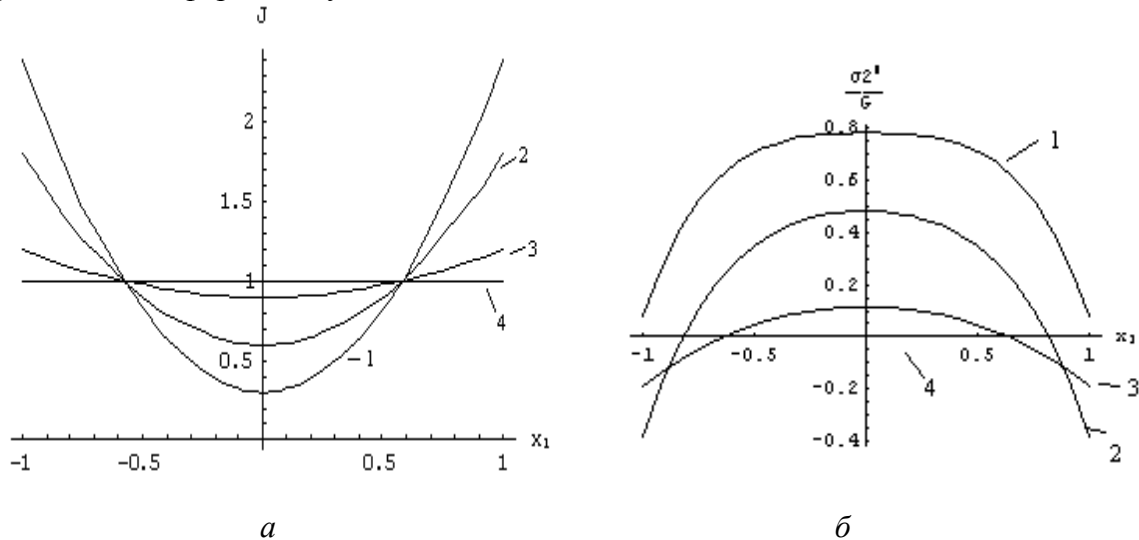


Рис.2. Распределение продольных напряжений σ_2^0 (б) в неоднородно набухшем образце, при заданных распределениях растворителя (а): кривые 1, 2, 3 соответствуют неоднородным состояниям, 4 – однородному распределению

На рис.2 представлены результаты расчёта продольных напряжений (в безразмерном виде) неоднородно набухшего слоя при различных распределениях растворителя в образце. Зависимость упругой реакции от характерного удлинения

показана на рис.3. Кривые 1–3 соответствуют различным распределениям растворителя, которые представлены на рис.2, а.

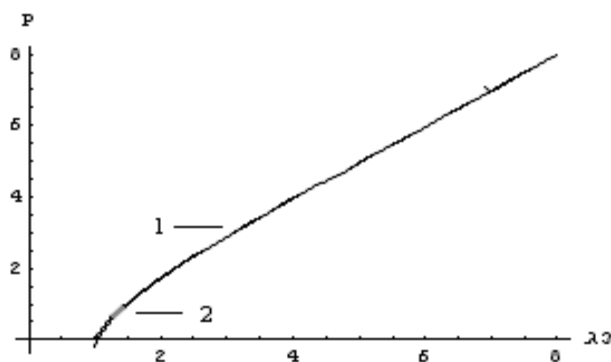


Рис.3. Зависимость упругой реакции от характерного удлинения

Заключение

В данной работе из вариационного принципа, сформулированного на основе законов классической термодинамики, получена общая система уравнений, описывающих напряжённо-деформированное состояние сетчатых полимеров с неоднородным распределением растворителя. Показано, что полученная система уравнений аналогична известной статической задаче теории упругости для несжимаемого материала и в случае однородного распределения растворителя они полностью совпадают.

В рамках модельной задачи рассмотрено деформационное поведение эластомеров и полимерных гелей с неоднородным распределением растворителя. Получено решение задачи об одноосном растяжении неоднородно набухшего плоского слоя полимерного геля с симметричным распределением растворителя. Используя модель полимерных сеток Флори – Ренера, получены неравенства, которые позволяют сравнивать упругую реакцию и деформированное состояние плоских образцов с однородным и неоднородным распределением растворителя. Такие неравенства можно проверить экспериментально в опытах с нелетучими жидкостями. Результаты такой проверки могут быть использованы для оценки адекватности различных моделей полимерных сеток и теорий высокоэластичности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и администрации Пермского края (коды проектов РФФИ 08-08-00541 и РФФИ – Урал 07-01-96017); гранта Президента РФ (НШ-3717.2008.1).

Библиографический список

1. Полимерные системы для контролируемого выделения биологически активных соединений / Л.И. Валуев, Т.А. Валуева, И.Л. Валуев, Н.А. Платэ // Успехи биологической химии. – 2003. – Т. 43. – С. – 307–328.
2. Galaev I.Y., Mattiasson B. 'Smart' polymers and what they could do in biotechnology // Trends in Biotechnology (TIBTECH). – 1999. – Vol. 17. – P. 335–340.
3. Моисеев Ю.В., Заиков Г.Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. – М.: Химия, 1979. – 288 с.

4. Денисюк Е.Я., Терешатов В.В. Теория механодиффузионных процессов переноса многокомпонентных жидкостей в сшитых эластомерах // Прикл. механика и технич. физика. – 1997. – Т. 38. – № 6. – С. 113–129.

5. Денисюк Е.Я., Терешатов В.В. Нелинейная теория процессов набухания эластомеров в низкомолекулярных жидкостях // Высокомолек. соед. А. – 2000. – Т.42. – № 1. – С. 71–83.

6. Денисюк Е.Я. Деформационное поведение полимерных сеток, содержащих растворитель или взаимодействующих с растворителем // Высокомолек. соед. А. – 2008. – Т.50. – № 6. – С. 1255–1268.

7. Rivlin R.S. Large elastic deformation of isotropic materials – further developments of the general theory // Phil. Trans. R. A. – 1948. – Vol. A241. – P. 379 – 383.

Получено 10.06.2009