

Е.Я. Денисюк, Н.К. Салихова

Институт механики сплошных сред УрО РАН (г. Пермь)

НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ НЕОДНОРОДНО НАБУХШЕГО ОБРАЗЦА СЕТЧАТОГО ПОЛИМЕРА СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

The general system of equations characterizing the elastic properties and deformation behavior of elastic materials saturated with liquid is formulated. The problem of the stress-strain state of non-uniformly swollen cross-linked polymers of spherical form with symmetrical distribution of a solvent is considered. The exact solution of the problem examined is obtained. The stress-strain state of the spherical sample caused by the non-uniform distribution of solvent is studied.

Высокоэластичные сетчатые полимерные материалы, к которым относятся эластомеры и полимерные гели, обладают следующими свойствами. Они способны поглощать органические и неорганические растворители, многократно увеличиваясь в объеме. Полимерная сетка при взаимодействии с растворителем препятствует растворению материала в жидкости, поэтому имеет место явление ограниченного набухания. В набухшем состоянии сохраняются форма и способность к обратимым упругим деформациям (свойство высокоэластичности). Наличие этих качеств сетчатых полимеров используется во многих современных технологиях: в биотехнологиях (сепарация протеинов), в медицине и фармакологии (лекарственные гели), сельском хозяйстве, ландшафтном дизайне (увлажнители почвы) и т.д. [1–3].

При поглощении жидкости материалом происходит его набухание, изменение физико-механических свойств, в нем возникают значительные градиенты концентрации растворителя, которые порождают большие деформации и приводят к появлению внутренних напряжений. Подобного рода явления необходимо учитывать и изучать при проектировании технологических процессов и режимов эксплуатации изделий из полимерных материалов в среде растворителя.

Настоящая работа посвящена изучению напряженно-деформированного состояния сетчатых полимеров, порождаемого неоднородным распределением растворителя. Здесь это сделано в рамках модельной задачи о механическом равновесии неоднородно набухшего в растворителе сферического образца полимерного геля.

Механическое равновесие упругих материалов, содержащих жидкость

Рассмотрим неоднородно набухший образец эластомера или полимерного геля, который подвергнут внешнему механическому нагружению. Распределение растворителя в его объеме задано. Пусть Γ_1 – часть границы, на которой действуют поверхностные силы \mathbf{g} , а на другой ее части Γ_2 – заданы перемещения. Обозначим Ω – область пространства, которое занимает образец в деформированном состоянии.

Состояние материала с произвольным распределением растворителя в общем случае не является термодинамически равновесным, что вызывает диффузию растворителя. Но диффузия и порождаемая им эволюция напряженно-деформированного состояния образца – весьма медленные процессы, что позволяет считать текущее состояние сетчатого полимера механически равновесным [4–6].

Общая система уравнений, описывающая механическое равновесие упругого материала с заданным распределением жидкости в приближении несжимаемой смеси, имеет следующий вид [6, 7]:

$$\nabla \cdot \mathbf{T} = 0, \quad \det \mathbf{F} = J_*(q^k), \quad \mathbf{R} \in \Omega; \quad (1)$$

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{T} = \mathbf{g}, \quad (\mathbf{R} \in \Gamma_1); \quad \mathbf{R} = \mathbf{R}_*(q^k), \quad (\mathbf{R} \in \Gamma_2); \quad (2)$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{F}^T \cdot (\partial f / \partial \mathbf{F})_{n_1, n_2} - p \mathbf{E}, \quad (3)$$

где \mathbf{T} – тензор упругих напряжений Коши, $\mathbf{T} = J^{-1} \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{P}$; \mathbf{F} – тензор градиента деформации; $J = \det \mathbf{F}$ – третий инвариант градиента деформации; функция $J_*(q^k)$ характеризует распределение растворителя в объеме материала; q^k , $k = \overline{1, 3}$ – система материальных координат, связанная с упругой матрицей; \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 – концентрация растворителя и упругой матрицы в текущем состоянии смеси соответственно.

Условие несжимаемости смеси задается соотношением

$$J = \varphi_2^0 / \varphi_2, \quad (4)$$

где φ_2 , φ_2^0 – объемная доля упругой матрицы соответственно в текущей и отсчетной конфигурации, J – характеризует локальное относительное из-

менение объема материала. Приближение несжимаемой смеси означает, что причиной изменения объемных деформаций материала является поглощение растворителя.

Упругие свойства сетчатых полимеров

Для описания упругих свойств высокоэластичных упругих материалов, содержащих жидкость, воспользуемся теорией полимерных сеток Флори–Ренера. Согласно этой модели плотность свободной энергии и тензор напряжений Коши имеют следующий вид [6]:

$$f = R_0 T \left(n_1 \ln \varphi_1 + \chi n_1 \varphi_2 + \frac{1}{2} n_2 \varphi_2^{-2/3} \hat{I}_1 \right), \quad \hat{I}_1 = I_1(\hat{\mathbf{B}}) = I_1 / J^{2/3}, \quad \hat{\mathbf{B}} = \mathbf{B} / J^{2/3}, \quad (5)$$

$$\mathbf{T} = R_0 T V_2^{-1} \varphi_2^{1/3} \left(\hat{\mathbf{B}} - \frac{1}{3} \hat{I}_1 \mathbf{E} \right) - p \mathbf{E}, \quad (6)$$

где T – абсолютная температура; R_0 – универсальная газовая постоянная; χ – параметр Флори – Хаггинса, I_1 – первый инвариант меры деформации Фингера; V_2 – мольный объем цепей полимерной сетки.

Напряженно-деформированное состояние неоднородно набухшего образца сетчатого полимера сферической формы

Рассмотрим неоднородно набухший образец полимерного геля или эластомера сферической формы. Определим его напряженно-деформированное состояние.

Полагаем, что в исходном состоянии распределение растворителя в материале однородно. Это состояние используем в качестве отсчетного. В центр образца поместим сферическую систему координат (r, ϑ, φ) и свяжем ее с полимерной матрицей. Эти координаты выберем в качестве материальных.

Будем полагать, что растворитель – нелетучий и его общее количество в отсчетной и текущей конфигурациях остается постоянным. Распределение растворителя в объеме материала сферически симметрично и зависит только от радиальной координаты.

Пусть

$$\mathbf{e}_1 = \mathbf{e}_r, \quad \mathbf{e}_2 = \mathbf{e}_\vartheta, \quad \mathbf{e}_3 = \mathbf{e}_\varphi$$

– ортонормированный базис сферической системы координат в отсчетной конфигурации. Тогда радиус-вектор, определяющий отсчетную конфигурацию,

$$\mathbf{r} = r\mathbf{e}_1, \quad \mathbf{e}_1 = \mathbf{e}_1(\vartheta, \varphi). \quad (7)$$

Ортонормированный и координатный базисы связаны соотношениями:

$$\mathbf{r}_1 = \partial\mathbf{r}/\partial r = \mathbf{e}_1, \quad \mathbf{r}_2 = \partial\mathbf{r}/\partial\vartheta = r\mathbf{e}_2, \quad \mathbf{r}_3 = \partial\mathbf{r}/\partial\varphi = \mathbf{e}_3 r \sin\vartheta. \quad (8)$$

Из (8) нетрудно найти фундаментальную матрицу в отсчетной конфигурации $g_{ij} = \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j$, ее определитель

$$g = (r^2 \sin\vartheta)^2. \quad (9)$$

С учетом (8) и (9) получаем взаимный базис:

$$\mathbf{r}^1 = \mathbf{e}_1, \quad \mathbf{r}^2 = r^{-1}\mathbf{e}_2, \quad \mathbf{r}^3 = (r \sin\vartheta)^{-1}\mathbf{e}_3,$$

векторы которого удовлетворяют условиям $\mathbf{r}^i \cdot \mathbf{r}_j = \delta_j^i$. Отличные от нуля производные:

$$\partial\mathbf{e}_1/\partial\vartheta = \mathbf{e}_2, \quad \partial\mathbf{e}_2/\partial\vartheta = -\mathbf{e}_1, \quad \partial\mathbf{e}_1/\partial\varphi = \mathbf{e}_3 \sin\vartheta, \quad (10)$$

$$\partial\mathbf{e}_2/\partial\varphi = \mathbf{e}_2 \cos\vartheta, \quad \partial\mathbf{e}_3/\partial\varphi = -(\mathbf{e}_1 \sin\vartheta + \mathbf{e}_2 \cos\vartheta). \quad (11)$$

Положение частиц в деформированном состоянии (актуальную конфигурацию) представим следующим образом:

$$R = R(r), \quad \Theta = \vartheta, \quad \Phi = \varphi,$$

$$\mathbf{R} = R(r)\mathbf{e}_1.$$

Отсюда из известных соотношений тензорного анализа [8] находим координатный и взаимный ему базисы, соответствующие текущей конфигурации, а также градиент деформаций и меру деформаций Фингера:

$$\mathbf{R}_1 = \lambda_1\mathbf{e}_1, \quad \mathbf{R}_2 = \lambda_2 r\mathbf{e}_2, \quad \mathbf{R}_3 = \mathbf{e}_3 \lambda_2 r \sin\vartheta,$$

$$\mathbf{R}^1 = \lambda_1^{-1}\mathbf{e}_1, \quad \mathbf{R}^2 = (\lambda_2 r)^{-1}\mathbf{e}_2, \quad \mathbf{R}^3 = \mathbf{e}_3 (\lambda_2 r \sin\vartheta)^{-1}, \quad (12)$$

$$\lambda_1 = R'(r), \quad \lambda_2 = \lambda_3 = R/r, \quad J = \sqrt{G}/\sqrt{g} = \lambda_1 \lambda_2^2, \quad (13)$$

$$\sqrt{G} = \lambda_1 \lambda_2^2 r^2 \sin\vartheta, \quad (14)$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}^T = \lambda_1 \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1 + \lambda_2 (\mathbf{e}_2 \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3 \mathbf{e}_3),$$

$$\mathbf{B} = \lambda_1^2 \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1 + \lambda_2^2 (\mathbf{e}_2 \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3 \mathbf{e}_3), \quad \hat{\mathbf{B}} = \hat{\lambda}_1^2 \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1 + \hat{\lambda}_2^2 (\mathbf{e}_2 \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3 \mathbf{e}_3),$$

$$\hat{\lambda}_k = \lambda_k / J^{1/3}.$$

Здесь G – определитель фундаментальной матрицы, $G_{ij} = \mathbf{R}_i \cdot \mathbf{R}_j$ в текущей конфигурации; λ_k – главные относительные удлинения полимерной матрицы.

Согласно (6) мера деформации Фингера и тензор упругих напряжений соосны, поэтому

$$\mathbf{T} = \sigma_1 \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1 + \sigma_2 (\mathbf{e}_2 \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3 \mathbf{e}_3),$$

где σ_k – главные компоненты тензора напряжений Коши.

Учитывая (10) – (14), вычислим дивергенцию тензора \mathbf{T} , используя известную формулу тензорного анализа [8] $\nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{1}{\sqrt{G}} \frac{\partial}{\partial q_k} (\sqrt{G} \mathbf{R}^k \cdot \mathbf{A})$, где \mathbf{A} – тензор второго ранга:

$$\nabla \cdot \mathbf{T} = \mathbf{e}_1 \left(\frac{1}{\lambda_1} \frac{\partial \sigma_1}{\partial r} - \frac{2}{r \lambda_2} (\sigma_2 - \sigma_1) \right).$$

Таким образом, система уравнений (1)–(3), описывающая напряженно-деформированное состояние образца сетчатого полимера сферической формы, порожаемое неоднородным распределением растворителя, принимает следующий вид:

$$\frac{1}{\lambda_1} \frac{\partial \sigma_1}{\partial r} - \frac{2}{r \lambda_2} (\sigma_2 - \sigma_1) = 0, \quad J = \lambda_1 \lambda_2^2, \quad (15)$$

$$\sigma_1 = 0 \quad \text{при} \quad r = r_0. \quad (16)$$

Здесь r_0 – радиус образца в отсчетной конфигурации, $J = J(r)$ – заданная функция, характеризующая распределение растворителя в объеме материала. Граничное условие вида (16) соответствует случаю, когда на всей границе образца задаются поверхностные силы. В данном случае поверхностные силы равны нулю, т.е. сетчатый полимер внешнему механическому нагружению не подвергается.

Из соотношений (13) получаем следующее дифференциальное уравнение:

$$R'(r) \frac{R^2}{r^2} = J(r),$$

решение которого

$$R^3 = 3 \int_0^r J(s) s^2 ds. \quad (17)$$

Постоянная интегрирования в (17) была найдена при условии $R(0) = 0$.

Соотношение (17) позволяет определить текущую конфигурацию частиц упругой матрицы по заданному распределению растворителя в образце.

Принимая во внимание условие несжимаемости (4), из соотношения (6) находим

$$\sigma_k = G_0 J^{-1} \left(\lambda_k^2 - \frac{1}{3} I_1 \right) - p, \quad k = 1, 2, \quad (18)$$

где $G_0 = RTV_2^{-1} (\phi_2^0)^{1/3}$ – модуль сдвига материала в отсчетном состоянии.

Из соотношения (18) следует, что

$$\sigma_2 - \sigma_1 = G_0 J^{-1} (\lambda_2^2 - \lambda_1^2). \quad (19)$$

Подставив (19) в первое выражение (15) и проинтегрировав полученное выражение, имеем

$$\sigma_1 = -2G_0 \int_r^{r_0} (R(s))^{-1} (1 - \lambda_1^2 \lambda_2^2) ds. \quad (20)$$

Константа интегрирования в (20) найдена с учетом граничного условия (16). Отсюда и из соотношения (18) получаем гидростатическое давление

$$p = G_0 J^{-1} \left(\lambda_k^2 - \frac{1}{3} I_1 \right) - \sigma_1. \quad (21)$$

Полученные выражения (17)–(21) описывают напряженно-деформированное состояние неоднородно набухшего сферического образца при произвольном симметричном распределении растворителя. В качестве примера рассмотрим случай квадратичного распределения растворителя $J = J_0 + kr^2$, где параметр k характеризует степень неоднородности распределения растворителя в образце.

Тогда аналитическое решение задачи (15)–(16) имеет вид

$$\sigma_1 = -8 \cdot 5^{1/3} \omega^{-1} kr^2 (5r_0 + 4kr^2) (r - r_0),$$

$$\sigma_2 = -4 \cdot 5^{-2/3} (J\omega)^{-1} kr^2 (5r_0 + 4kr^2) (kr^2 (13r - 10r_0) + 5J_0 (3r - 2r_0)),$$

$$p = 8 \cdot 3 \cdot 5^{-2/3} (J\omega)^{-1} kr^2 (5r_0 + 4kr^2) (3kr^2 (6r - 5r_0) + 5J_0 (4r - 3r_0)).$$

Здесь введено обозначение $\omega = (5J_0 + 3kr^2)^2 (5J_0 r^3 + 3kr^5)^{1/3}$.

На рис. 1–4 приведены результаты численного расчета напряженно-деформированного состояния образца при различных типах распределения растворителя. Кривые 1–3 соответствуют различным видам распределения растворителя, которые представлены на рис. 1, *а*, *б*. Зависимость действующего в шаре гидростатического давления от радиальной координаты показана на рис. 3.

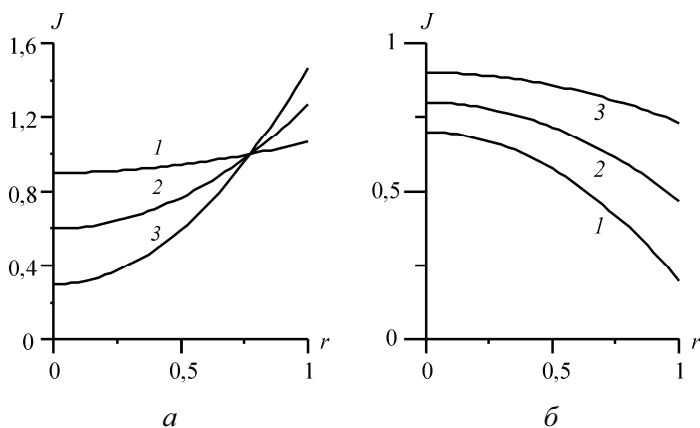


Рис. 1. Различные типы распределения растворителя в образце: *а* – растворитель локализован на поверхности шара; 1 – $k = 1,1(6)$, 2 – $k = 0, (6)$, 3 – $k = 0,1(6)$; *б* – растворитель сосредоточен в центре шара; 1 – $k = -0,5$, 2 – $k = -0, (3)$, 3 – $k = -0,1(6)$

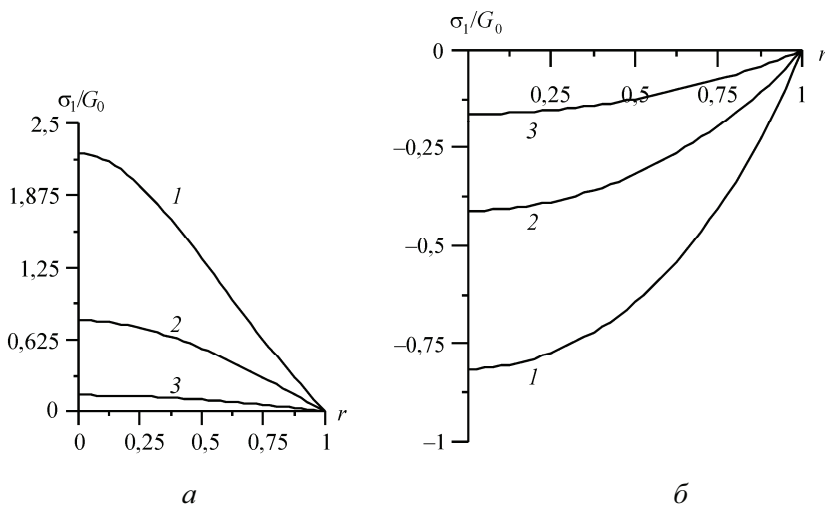


Рис. 2. Распределение радиальных напряжений σ_1 в сферическом образце, порождаемое неоднородным распределением растворителя: *а* – соответствует распределению (1, *а*); *б* – соответствует распределению (1, *б*)

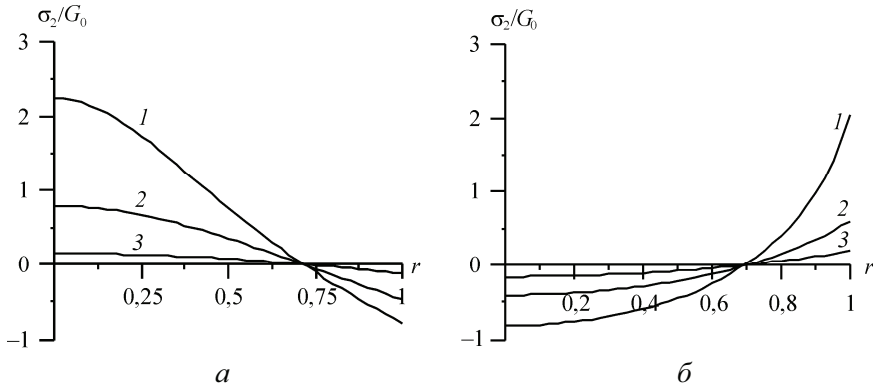


Рис. 3. Распределение напряжений σ_2 в образце сетчатого полимера сферической формы, порождаемое неоднородным распределением растворителя: *a* – соответствует распределению (1, *a*); *б* – соответствует распределению (1, *б*)

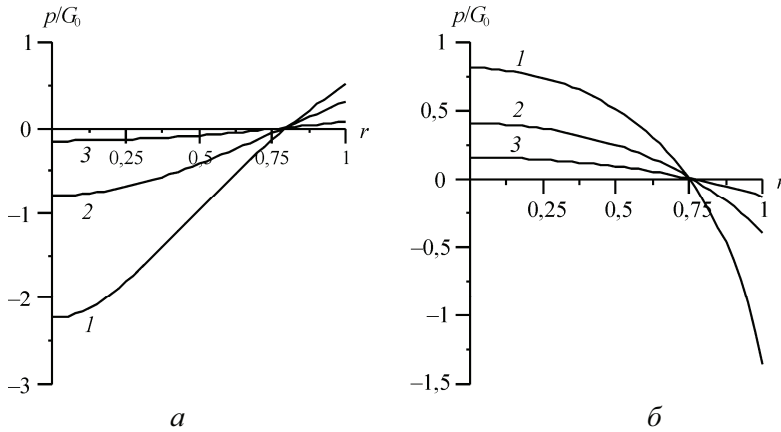


Рис. 4. Зависимость гидростатического давления в шаре от радиальной координаты: *a* – соответствует распределению (1, *a*); *б* – соответствует распределению (1, *б*)

Из рис. 4 видно, что в случае, когда растворитель локализован вблизи границы образца, то в его центре гидростатическое давление (в центре) отрицательно. Если же растворитель сосредоточен в центральной части образца, то в центре образца давление положительно. Это объясняется тем, что в первом случае более набухшие периферийные области материала стремятся расшириться, но их удерживает более «сухое» ядро в центре образца, которое оказывается подвергнутым (со стороны периферийных областей) воздействию растягивающих напряжений. Во втором случае, наоборот, более «сухой» периферийный слой оказывается в растянутом состоянии и стремится сократиться. Поэтому центр образца оказывается под воздействием сжимающих напряжений.

Заключение

Таким образом, в работе сформулирована нелинейная задача, описывающая напряженно-деформированное состояние неоднородно набухшего образца сетчатого полимера сферической формы с радиально симметричным распределением растворителя при конечных деформациях полимерной матрицы. В рамках теории полимерных сеток Флори–Ренера получено ее точное решение для различных типов распределения растворителя. Установлена зависимость внутренних напряжений, порождаемых неоднородным распределением растворителя, и гидростатического давления от радиальной координаты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и администрации Пермского края (коды проектов: РФФИ 08-08-00541 и РФФИ – Урал 10-01-96031).

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 // Прикладная механика и техническая физика. – 1997. – Т. 38, № 6. – С. 113–129.
5. Денисюк Е.Я., Терешатов В.В. Нелинейная теория процессов набухания эластомеров в низкомолекулярных жидкостях // Высокомолекулярные соединения А. – 2000. – Т. 42, № 1. – С. 71–83.
6. Денисюк Е.Я. Деформационное поведение полимерных сеток, содержащих растворитель или взаимодействующих с растворителем // Высокомолекулярные соединения А. – 2008. – Т. 50, № 6. – С. 1255–1268.
7. Денисюк Е.Я. Механика и термодинамика высокоэластичных материалов, насыщенных жидкостью // Механика твердого тела. – 2010. – № 1. – С. 118–138.
8. Лурье А.И. Нелинейная теория упругости. – М.: Наука, 1980. – 512 с.

Получено 12.07.2010