

УДК 541.64:539.3

ПРОЦЕССЫ НАБУХАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИ НАГРУЖЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК¹

© 2010 г. Е. Я. Денисюк

*Учреждение Российской академии наук
Институт механики сплошных сред Уральского отделения РАН
614013 Пермь, ул. Ак. Королева, 1*

Поступила в редакцию 23.04.2009 г.
Принята в печать 28.08.2009 г.

Набухание сетчатых полимеров рассматривается как совокупность связанных процессов диффузии растворителя и деформирования полимерной матрицы. Полимер и растворитель полагаются несжимаемыми средами. Показано, что в этом случае градиент химического потенциала растворителя, являющийся движущей силой диффузии, можно представить в виде дивергенции симметричного тензора второго ранга – осмотического тензора напряжений. Последний в отличие от химического потенциала является хорошо определенной термодинамической функцией состояния системы полимер–растворитель. Уравнения и граничные условия, описывающие процессы набухания полимерных сеток при различных видах механического нагружения, сформулированы в терминах осмотического тензора напряжений. Общая теория проиллюстрирована примером описания кинетики набухания плоского образца в условиях фиксированного одноосного растяжения.

ВВЕДЕНИЕ

Набухание сетчатых полимеров в растворителе играет важную роль во многих практических процессах [1, 2], а в физической химии полимеров применяется для исследования структуры и свойств полимерных сеток [3, 4]. В настоящее время разработано большое количество теоретических моделей, предназначенных для описания свободного набухания материала, т.е. случая, когда в ходе поглощения растворителя материал внешнему механическому воздействию не подвергается [5–8]. Однако во многих реальных ситуациях поглощение и диффузия растворителя протекают при одновременном воздействии на материал внешнего механического нагружения. Последнее может существенно влиять на диффузионную кинетику переноса жидкости, а диффузионный процесс – на деформационное поведение материала и его упругую реакцию. Изучение такого рода явлений представляет интерес как для применения, так и для разработки новых экспериментальных методов исследования свойств полимерных сеток.

В настоящей работе предложен общий подход, позволяющий формулировать математические модели неравновесных процессов набухания по-

лимерных сеток при различных видах внешнего механического нагружения. Он основан на теории механодиффузии [9], с помощью которой ранее были изучены диффузионные режимы свободного набухания и транспортные свойства сетчатых эластомеров [10–13]. Эта теория описывает связанные процессы диффузии жидкости и деформирования в упругих смесях, представляющих собой упругий материал и растворенную в нем жидкость. При рассмотрении таких процессов в сетчатых эластомерах и полимерных гелях систему полимер–растворитель можно считать несжимаемой аддитивной смесью, полагая, что полимер и растворитель – несжимаемые среды, а объем набухшего в растворителе полимера равен сумме объемов “сухого” материала и поглощенного растворителя.

Такое приближение во многих случаях вполне оправдано и широко применяется в механике и физической химии полимеров. Однако при постановке и решении конкретных механодиффузионных задач оно приводит к некоторым трудностям, связанным с тем обстоятельством, что гидростатическое давление в несжимаемой смеси не является термодинамической функцией состояния системы, а есть лагранжев параметр, учитывающий наличие связи между объемной деформацией материала и концентрацией растворенной в нем жидкости. При этом давление входит как в тензор механических напряжений, так и в химический потенциал растворителя и, следовательно, в выражение для плотности диффузионного потока растворителя и уравнение диффузии

¹ 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 (НС-3717.2008.1).

E-mail: denisyuk@icmm.ru (Денисюк Евгений Яковлевич).

[9]. Исходная задача существенно упрощается, если гидростатическое давление удастся определить из решения уравнения механического равновесия, а затем исключить его из уравнения диффузии. Именно такая процедура применялась при решении задач, описывающих кинетику свободного набухания полимерных сеток [10–13].

В настоящей работе показано, что данная процедура может быть реализована в самом общем виде. В результате ее применения в теории естественным образом возникает так называемый осмотический тензор напряжений, который ранее был введен при описании термодинамически равновесных режимов деформирования полимерных сеток в среде растворителя [14]. Он оказывается хорошо определенной термодинамической функцией состояния системы и в случае несжимаемой смеси способен полностью взять на себя роль химического потенциала растворителя. При введении осмотического тензора напряжений общая теория механодиффузионных процессов в несжимаемых смесях становится более прозрачной как с точки зрения механики, так и с позиций термодинамики, а ее применение к частным задачам существенно упрощается. Ниже это продемонстрировано на примере задачи о набухании плоского образца сетчатого полимера в условиях фиксированного одноосного растяжения.

ТЕОРИЯ МЕХАНОДИФФУЗИИ ДЛЯ НЕСЖИМАЕМЫХ СМЕСЕЙ

Исходная система уравнений, описывающая механодиффузионные процессы (в изотермических условиях) в несжимаемой смеси, состоящей из упругого материала и растворенной в нем жидкости (растворителя), имеет вид [9, 10]

$$Dn_1/Dt + n_1 \nabla \cdot \mathbf{v}_2 = -\nabla \cdot \mathbf{j} \quad (1)$$

$$Dn_2/Dt + n_2 \nabla \cdot \mathbf{v}_2 = 0 \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{T} = 0 \quad (3)$$

$$\mathbf{j} = -n_1 \mathbf{K} \cdot \nabla \mu \quad (4)$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{F}^T \cdot (\partial f / \partial \mathbf{F})_{n_1, n_2} - p \mathbf{E} \quad (5)$$

$$\mu = (\partial f / \partial n_1)_{\mathbf{F}, n_2} + V_1 p \quad (6)$$

$$f = f(\mathbf{F}, n_1, n_2) \quad (7)$$

$$J = \phi_2^0 / \phi_2 \quad (8)$$

$$\phi_1 = V_1 n_1 / (V_1 n_1 + V_2 n_2), \quad \phi_2 = V_2 n_2 / (V_1 n_1 + V_2 n_2) \quad (9)$$

Здесь n_1, n_2 — мольная плотность (концентрации) растворителя и вещества упругой матрицы соответственно; $\mathbf{j} = n_1(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)$ — плотность диффузионного потока жидкости; $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$ — поле скоростей жидкости и упругой матрицы соответственно;

$D/Dt = \partial/\partial t + \mathbf{v}_2 \cdot \nabla$ — материальная производная по времени; \mathbf{T} — тензор напряжений Коши; μ — химический потенциал растворителя; p — гидростатическое давление; \mathbf{E} — единичный тензор; \mathbf{K} — коэффициент проницаемости материала, который является положительным тензором второго ранга и в общем случае зависит от концентрации растворителя и деформации материала; ϕ_1, ϕ_2 — объемная доля жидкости и вещества упругой матрицы соответственно; ϕ_2^0 — объемная доля упругой матрицы в отсчетном состоянии; константы V_1, V_2 — мольные объемы растворителя и вещества упругой матрицы; $J = \det \mathbf{F}$ — третий инвариант градиента деформации \mathbf{F} , характеризующий объемную (локальную) степень набухания материала относительно отсчетного состояния.

Соотношения (1), (2) — это уравнения переноса растворителя и баланса вещества упругой матрицы; уравнение (3) — условие механического равновесия смеси; выражение (4) — физическое уравнение для плотности диффузионного потока жидкости. Тензор напряжений Коши (5) и химический потенциал растворителя (6) выражаются через плотность свободной энергии смеси, которая является функцией вида (7).

Условие несжимаемости смеси (8) означает, что единственной причиной изменения объема материала является поглощение растворителя. Объемные доли компонентов смеси определяются формулами (9). Однако для несжимаемой аддитивной смеси $V_1 n_1 + V_2 n_2 = 1$ и, следовательно,

$$\phi_1 = V_1 n_1, \quad \phi_2 = V_2 n_2 \quad (10)$$

Тем не менее, в соотношениях (7)–(9) концентрации компонентов смеси n_1 и n_2 необходимо рассматривать как независимые переменные, а условие несжимаемости (8) — как уравнение, устанавливающее их взаимосвязь между собой и деформацией материала. В выражениях для тензора напряжений (5) и химического потенциала (6) наличие связи (8) учитывается методом множителей Лагранжа [9, 14]. Таким лагранжевым множителем здесь служит гидростатическое давление, и по этой причине оно не является термодинамической функцией состояния смеси.

Деформированное состояние упругой смеси (при конечных деформациях) описывается так же, как и в нелинейной теории упругости. Вначале выбирается некоторое состояние механически ненагруженного материала с однородным распределением растворителя. Оно считается недеформированным и называется отсчетным. В нем вводится материальная (лагранжева) система координат (q^1, q^2, q^3) , которая связывается с упругой матрицей. Пространственное положение материальных частиц упругой матрицы в отсчетном со-

стоянии (отсчетная конфигурация) задается радиус-вектором $\mathbf{r} = \mathbf{r}(q^1, q^2, q^3)$, а их положение в деформированном (текущем) состоянии — радиус-вектором $\mathbf{R} = \mathbf{R}(q^1, q^2, q^3, t)$. В отсчетной и текущей конфигурациях вводятся координатные базисы $\mathbf{r}_i = \partial \mathbf{r} / \partial q^i$, $\mathbf{R}_i = \partial \mathbf{R} / \partial q^i$, соответствующие им взаимные базисы \mathbf{r}^i и \mathbf{R}^i , удовлетворяющие соотношению $\mathbf{r}^i \cdot \mathbf{r}_j = \mathbf{R}^i \cdot \mathbf{R}_j = \delta^i_j$, и набла-операторы $\overset{\circ}{\nabla} = \mathbf{r}^i \partial / \partial q^i$, $\nabla = \mathbf{R}^i \partial / \partial q^i$, действующие в отсчетной и текущей конфигурациях смеси соответственно. Градиент деформации \mathbf{F} , меры деформации Фингера \mathbf{B} и Коши–Грина \mathbf{C} , а также их главные инварианты определяются формулами [15]

$$\mathbf{F} = \overset{\circ}{\nabla} \mathbf{R}, \quad \mathbf{B} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F}, \quad \mathbf{C} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^T \quad (11)$$

$$I_1(\mathbf{B}) = \mathbf{E} : \mathbf{B}, \quad I_2(\mathbf{B}) = \frac{1}{2}[I_1^2(\mathbf{B}) - I_1(\mathbf{B}^2)],$$

$$I_3(\mathbf{B}) = \det(\mathbf{B}) = J^2, \quad J = \det \mathbf{F} \quad (12)$$

$$I_1(\mathbf{C}) = I_1(\mathbf{B}), \quad I_2(\mathbf{C}) = I_2(\mathbf{B}), \quad I_3(\mathbf{C}) = I_3(\mathbf{B})$$

Текущее состояние несжимаемой смеси характеризуют функции

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}(q^k, t), \quad J = J(q^k, t), \quad p = p(q^k, t),$$

которые должны определяться из решения краевой задачи, описывающей механодиффузионный процесс. Такая задача включает систему уравнений (1)–(9) и начально-краевые условия, задающие состояние смеси в начальный момент времени, условия ее механического нагружения и взаимодействия (массообмена) с окружающей средой. Следуя работе [9], рассмотрим постановку типичных механодиффузионных задач и сформулируем основные виды граничных условий.

Вначале нужно задать отсчетную конфигурацию смеси. Для этого необходимо выбрать некоторое механически ненагруженное состояние материала с однородным распределением растворителя, ввести материальную систему координат q^k , затем с помощью функции $\mathbf{r} = \mathbf{r}(q^k)$ и величины ϕ_2^0 зафиксировать конфигурацию упругой матрицы и концентрацию растворителя в данном состоянии. Отсчетное состояние считается недеформированным и в дальнейшем служит для определения деформации материала.

Начальное состояние смеси задается функцией $\mathbf{R}_0(q^k)$, такой, что в начальный момент времени $t = 0$ текущая конфигурация смеси

$$\mathbf{R}(q^k, 0) = \mathbf{R}_0(q^k) \quad (13)$$

Функция $\mathbf{R}_0(q^k)$ может быть неизвестна, а задано только начальное распределение растворителя $J_0(q^k)$:

$$J(q^k, 0) = J_0(q^k) \quad (14)$$

В этом случае для определения начальной конфигурации смеси (13) необходимо решить уравнение механического равновесия (3) с соответствующими граничными условиями, задающими внешнее механическое нагружение материала (в начальный момент времени).

Ограничимся рассмотрением двух типов таких условий. Будем полагать, что на части границы тела действуют поверхностные силы с плотностью $\mathbf{g}(q^k, t)$, а пространственное положение остальной части границы задано и описывается функцией $\mathbf{R}_*(q^k, t)$. Тогда граничные условия имеют вид

$$\mathbf{N} \cdot \mathbf{T} = \mathbf{g}(q^k, t) \quad (15)$$

$$\mathbf{R}(q^k, t) = \mathbf{R}_*(q^k, t), \quad (16)$$

где \mathbf{N} — единичный вектор внешней нормали в текущей конфигурации, а координаты q^k принимают значения, отвечающие соответствующим частям границы тела.

Сформулируем условия массообмена материала с внешней средой. Предположим, что на части границы тела задан химический потенциал растворителя μ_* , а на остальной ее части — нормальная составляющая плотности диффузионного потока растворителя j_* . Соответствующие граничные условия описываются соотношениями

$$\mu = \mu_*(q^k, t) \quad (17)$$

$$-\mathbf{N} \cdot n_1 \mathbf{K} \cdot \nabla \mu = j_*(q^k, t) \quad (18)$$

Они являются естественным обобщением граничных условий первого и второго рода классической теории диффузии. В частности, первое из них означает, что на границе контакта тела с внешней средой имеет место локальное термодинамическое равновесие.

Сейчас наша цель состоит в том, чтобы исключить гидростатическое давление из выражения для плотности диффузионного потока растворителя (4) и граничных условий массообмена (17)–(18). Для этого соотношения (11) и (12) представим в виде

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_0 - p \mathbf{E}, \quad \mathbf{T}_0 = \mathbf{F}^T \cdot (\partial f / \partial \mathbf{F})_{n_1, n_2}, \quad (19)$$

$$\mu = V_1(p - \pi), \quad \pi = -V_1^{-1}(\partial f / \partial n_1)_{\mathbf{F}, n_2} \quad (20)$$

Из выражения (19) и уравнения механического равновесия (3) находим $\nabla p = \nabla \cdot \mathbf{T}_0$. Отсюда и из равенств (19)–(20) имеем

$$\nabla \mu = V_1(\nabla p - \nabla \pi) = V_1(\nabla \cdot \mathbf{T}_0 - \nabla \pi) = V_1 \nabla \Pi$$

Это позволяет записать плотность диффузионного потока (4) (с учетом первого равенства (10)) в виде

$$\mathbf{j} = -\phi_1 \mathbf{K} \cdot (\nabla \Pi), \quad (21)$$

где тензор второго ранга

$$\mathbf{\Pi} = \mathbf{F}^T \cdot (\partial f / \partial \mathbf{F})_{n_1, n_2} - \pi \mathbf{E} \quad (22)$$

Он имеет такую же структуру, как и тензор механических напряжений (11). Роль гидростатического давления здесь играет определяемый второй формулой (20) параметр π , который в термодинамике растворов называется осмотическим давлением [16]. По этой причине тензор (22) естественно назвать осмотическим тензором напряжений. В работе [14] он был введен при описании термодинамически равновесных состояний полимерных сеток, подвергнутых статическому нагружению в среде растворителя.

Представим граничные условия (17), (18) в терминах осмотического тензора напряжений. Такое представление зависит от условий механического нагружения материала. Следовательно, необходимо рассмотреть различные варианты сочетаний условия массообмена—условия механического нагружения. Особого рассмотрения требует случай, когда на поверхности тела задан химический потенциал растворителя, т.е. граничное условие (17).

Пусть на той части границы тела, где задан химический потенциал (17), действуют поверхностные силы (15). Используя формулу (20), условие (17) запишем как $p - \pi = -\pi_*$, где $\pi_* = -V_1^{-1} \mu_*$ — осмотическое давление растворителя внешней среды. Сюда подставим давление $p = \mathbf{N} \cdot \mathbf{T}_0 \cdot \mathbf{N} - \mathbf{N} \cdot \mathbf{g}$, которое найдем из условия (15) и равенства (19). С учетом определения (22) граничные условия (15) и (17) представим в виде

$$\mathbf{N} \cdot \mathbf{T} = \mathbf{g}(q^k, t), \quad \mathbf{N} \cdot \mathbf{\Pi} \cdot \mathbf{N} = \mathbf{N} \cdot \mathbf{g}(q^k, t) - \pi_*(q^k, t) \quad (23)$$

Случаю, когда на границе тела задан химический потенциал растворителя (17), а ее пространственное положение определяется соотношением (16), отвечают граничные условия

$$\mathbf{R}(q^k, t) = \mathbf{R}_*(q^k, t), \quad \mathbf{N} \cdot (\mathbf{\Pi} - \mathbf{T}) \cdot \mathbf{N} = -\pi_*(q^k, t) \quad (24)$$

Воспользовавшись выражениями (19), (20) и (22), нетрудно проверить, что второе соотношение (24) эквивалентно условию (17).

Что касается граничного условия (18), то оно не зависит от вида механического нагружения тела и с учетом формулы (21) сводится к выражению

$$-\mathbf{N} \cdot \phi_1 \mathbf{K} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{\Pi}) = j_*(q^k, t) \quad (25)$$

В частном случае, когда массообмен с внешней средой отсутствует, в нем следует положить $j_* = 0$.

Таким образом, механо-диффузионные процессы в несжимаемой аддитивной смеси описываются уравнениями (1)–(3), (5), (7)–(9), (21), (22) и начально-краевыми условиями (13)–(16), (23)–(25). В частности, из выражения (21) следует, что движущей силой диффузии здесь служит дивергенция осмотического тензора напряжений, которая (с точностью постоянного множителя) эквивалентна градиенту химического потенциала растворителя. Однако в отличие от химического потенциала, содержащего гидростатическое давление, осмотический тензор напряжений оказывается функцией состояния смеси. Это видно из формулы (22) и определения осмотического давления (20).

Из выражения (21) также следует, что дивергенция осмотического тензора напряжений является естественной мерой отклонения несжимаемой смеси от термодинамического равновесия. В частности, если

$$\nabla \cdot \mathbf{\Pi} = 0, \quad (26)$$

то диффузия растворителя отсутствует и смесь находится в термодинамически равновесном состоянии, которое можно определить из решения уравнения (26) с соответствующими граничными условиями, задающими действующие на смесь внешние механические нагрузки [14].

По-видимому, впервые понятие осмотического тензора напряжений было введено Li и Tanaka [7] из эвристических соображений при описании процессов набухания полимерных сеток в приближении малых деформаций материала. Основное уравнение их теории имеет вид

$$\partial \mathbf{u} / \partial t - \zeta^{-1} \nabla \cdot \mathbf{\Pi} = 0, \quad (27)$$

где \mathbf{u} — поле перемещений полимерной матрицы, а константа ζ — коэффициент трения между растворителем и полимером. Интересно сравнить его с аналогичным уравнением, вытекающим из рассматриваемой здесь теории.

Для этого равенства (1), (2) умножим на V_1 , V_2 соответственно и сложим. Учитывая соотношения (10) и тождество $\phi_1 + \phi_2 = 1$, получим

$$\nabla \cdot (\mathbf{v}_2 + V_1 \mathbf{j}) = 0 \quad (28)$$

Поле перемещений полимерной матрицы $\mathbf{u}(q^k, t) = \mathbf{R}(q^k, t) - \mathbf{r}(q^k)$ и, следовательно, скорость ее движения $\mathbf{v}_2 = \partial \mathbf{R} / \partial t = \partial \mathbf{u} / \partial t$. (Производные по времени здесь берутся при фиксированных значениях материальных координат.) Подставив приведенное равенство и формулу (21) в уравнение (28), получаем соотношение

$$\nabla \cdot [\partial \mathbf{u} / \partial t - V_1 \phi_1 \mathbf{K} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{\Pi})] = 0 \quad (29)$$

Из сравнения соотношений (27)–(29) нетрудно заметить, что уравнение (27) эквивалентно равенству $\mathbf{v}_2 = -V_1 \mathbf{j}$, которое означает, что деформация материала может возникать только в результате поглощения и диффузии растворителя. Это существенно ограничивает область применения теории Ли и Танаки. В частности, она не позволяет описывать процессы набухания материала, подвергаемого механическому нагружению, поскольку причиной деформации в данном случае является не только поглощение растворителя, но и внешние силы.

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ В ОТСЧЕТНОЙ КОНФИГУРАЦИИ

Система уравнений и граничных условий, сформулированная выше, описывает механо-диффузионный процесс в текущей конфигурации смеси, которая, как правило, неизвестна и подлежит определению. Однако этот же процесс можно описать в отсчетной конфигурации. Возможность такого описания основана на том, что деформация есть взаимно однозначное (достаточно гладкое) отображение отсчетной конфигурации в текущую [15]. Это позволяет все уравнения и параметры, характеризующие текущее состояние тела, отобразить на область пространства, занимаемую им в отсчетной конфигурации, что во многих случаях приводит к заметному упрощению задачи.

Для представления уравнений в отсчетной конфигурации воспользуемся известными соотношениями [15]

$$\nabla = \mathbf{F}^{-1} \cdot \overset{\circ}{\nabla}, \quad \overset{\circ}{\nabla} \cdot \mathbf{J} \mathbf{F}^{-T} = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{v}_2 = J^{-1} \partial J / \partial t, \quad (30)$$

где $\mathbf{F}^{-T} = (\mathbf{F}^T)^{-1}$ – обратный тензор к транспонированному. Здесь и далее полагается, что все величины, характеризующие состояние смеси, являются функциями материальных координат, поэтому частная производная по времени эквивалентна субстанциональной производной: $(\partial / \partial t)_{q^k} = D / Dt$.

Применив формулы (30) к уравнениям (1)–(3), (21), получаем следующие соотношения:

$$\partial N_1 / \partial t = -\overset{\circ}{\nabla} \cdot (V_1 \mathbf{j}^0), \quad \partial N_2 / \partial t = 0, \quad (31)$$

$$\overset{\circ}{\nabla} \cdot \mathbf{T}^0 = 0 \quad (32)$$

$$\mathbf{j}^0 = \mathbf{J} \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{j} = -\phi_1 \mathbf{J} \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{K} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{\Pi}) = \quad (33)$$

$$= -\phi_1 \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{K} \cdot (\overset{\circ}{\nabla} \cdot \mathbf{\Pi}^0)$$

$$\mathbf{T}^0 = \mathbf{J} \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{T}, \quad \mathbf{\Pi}^0 = \mathbf{J} \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{\Pi} \quad (34)$$

$$N_1 = J n_1, \quad N_2 = J n_2, \quad (35)$$

где \mathbf{T}^0 – тензор напряжений Пиолы, $\mathbf{\Pi}^0$ – осмотический тензор напряжений Пиолы, \mathbf{j}^0 – плотность диффузионного потока Пиолы, N_1, N_2 – мольные концентрации растворителя и цепей полимерной сетки соответственно, отнесенные к единичному объему смеси в отсчетной конфигурации. Согласно второму уравнению (31), величина N_2 от времени не зависит – она определяется выбором отсчетного состояния смеси. Из выражений (8), (10) и (35) следует, что

$$N_1 = V_1^{-1} (J - \phi_2^0), \quad N_2 = V_2^{-1} \phi_2^0 \quad (36)$$

Подставив выражение (33) в первое уравнение (31) и учитывая первое равенство (36), находим уравнение диффузии растворителя в отсчетной конфигурации

$$\partial J / \partial t = \overset{\circ}{\nabla} \cdot [V_1 \phi_1 \mathbf{J} \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{K} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{\Pi})], \quad (37)$$

Применив формулы (30) к граничным условиям (23)–(25), получаем

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}^0 = \mathbf{g}^0(q^k, t),$$

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{\Pi}^0 \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{n} = \mathbf{g}^0 \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{n} - (\mathbf{n} \cdot \mathbf{C}^{-1} \cdot \mathbf{n}) J \pi_*$$

$$\mathbf{R}(q^k, t) = \mathbf{R}_*(q^k, t), \quad (38)$$

$$\mathbf{n} (\mathbf{\Pi}^0 - \mathbf{T}^0) \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{n} = -(\mathbf{n} \mathbf{C}^{-1} \cdot \mathbf{n}) J \pi_*$$

$$-\mathbf{n} \cdot \phi_1 \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{K} \cdot (\overset{\circ}{\nabla} \cdot \mathbf{\Pi}^0) = j_*^0 \quad (39)$$

$$\mathbf{g}^0 = (\mathbf{n} \cdot \mathbf{C}^{-1} \cdot \mathbf{n})^{1/2} J \mathbf{g}, \quad j_*^0 = J (\mathbf{n} \cdot \mathbf{C}^{-1} \cdot \mathbf{n})^{1/2} j_*,$$

где \mathbf{g}^0 и j_*^0 – поверхностные силы и нормальная составляющая диффузионного потока на границе тела. Единичный вектор внешней нормали в отсчетной конфигурации \mathbf{n} связан с вектором нормали в текущей конфигурации соотношением [15] $\mathbf{N} = (\mathbf{n} \cdot \mathbf{C}^{-1} \cdot \mathbf{n})^{-1/2} \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{n}$.

НЕСЖИМАЕМАЯ ИЗОТРОПНАЯ СМЕСЬ

Плотность свободной энергии изотропной несжимаемой смеси можно представить в виде [9, 14]

$$f = f(\hat{I}_1, \hat{I}_2, n_1, n_2) \quad (40)$$

Здесь \hat{I}_1, \hat{I}_2 – главные инварианты меры деформации искажения формы $\hat{\mathbf{B}}$, определяемые формулами

$$\hat{\mathbf{B}} = \mathbf{B} / J^{2/3}, \quad \hat{I}_1 = I_1(\hat{\mathbf{B}}) = I_1 / J^{2/3}, \quad (41)$$

$$\hat{I}_2 = I_2(\hat{\mathbf{B}}) = I_2 / J^{4/3},$$

где I_s ($s = 1, 2, 3$) – инварианты меры деформации Фингера.

Применив соотношения (5), (6), (20), (22) к выражению (40) и используя формулы дифференцирования [9, 15]

$$\partial \hat{I}_1 / \partial \mathbf{F} = 2\mathbf{F}^{-T} \cdot (\hat{\mathbf{B}} - \hat{I}_1 \mathbf{E} / 3),$$

$\partial \hat{I}_2 / \partial \mathbf{F} = 2\mathbf{F}^{-T} \cdot [(\hat{\mathbf{B}} - \hat{I}_1 \mathbf{E} / 3) \hat{I}_1 - (\hat{\mathbf{B}}^2 - I_1(\hat{\mathbf{B}}^2) \mathbf{E} / 3)]$,
находим, что

$$\mu = (\partial f / \partial n_1)_{\hat{I}_1, \hat{I}_2, n_2} + V_1 p \quad (42)$$

$$\mathbf{T} = \xi_1 \left(\hat{\mathbf{B}} - \frac{1}{3} \hat{I}_1 \mathbf{E} \right) - \xi_2 \left(\hat{\mathbf{B}}^2 - \frac{1}{3} \hat{I}_1 (\hat{\mathbf{B}}^2) \mathbf{E} \right) - p \mathbf{E} \quad (43)$$

$$\mathbf{\Pi} = \xi_1 \left(\hat{\mathbf{B}} - \frac{1}{3} \hat{I}_1 \mathbf{E} \right) - \xi_2 \left(\hat{\mathbf{B}}^2 - \frac{1}{3} I_1 (\hat{\mathbf{B}}^2) \mathbf{E} \right) - \pi \mathbf{E}, \quad (44)$$

$$\pi = -V_1^{-1} (\partial f / \partial n_1)_{\hat{I}_1, \hat{I}_2, n_2}$$

$$\xi_1 = 2\partial f / \partial \hat{I}_1 + 2\hat{I}_1 \partial f / \partial \hat{I}_2, \quad \xi_2 = 2\partial f / \partial \hat{I}_2 \quad (45)$$

Коэффициент проницаемости – это положительный тензор второго ранга, который в общем случае зависит от деформации материала и концентрации растворителя. Для изотропной несжимаемой смеси он имеет следующую структуру [9, 13]:

$$\mathbf{K} = k_0 \mathbf{E} + k_1 \hat{\mathbf{B}} + k_2 \hat{\mathbf{B}}^2, \quad k_s = k_s(\hat{I}_1, \hat{I}_2, \phi_2), \quad (46)$$

$$(s = 0, 1, 2)$$

Параметризация свободной энергии и всех определяющих соотношений смеси в терминах меры деформации искажения формы и ее инвариантов (41) делает их независимыми от выбора отсчетной конфигурации, в качестве которой может служить любое механически ненагруженное состояние материала с однородным распределением растворителя в его объеме [14]. Благодаря этому удается легко осуществлять выбор наиболее удобной (при описании конкретного процесса) отсчетной конфигурации.

В качестве примера построим соотношения для тензора напряжений, химического потенциала растворителя и осмотического тензора напряжений на основе теории полимерных сеток Флори–Ренера [17]. Инвариантное выражение для плотности свободной энергии набухшего в растворителе сетчатого полимера, вытекающее из этой теории, имеет вид [9, 14]

$$f = RT \left(n_1 \ln \phi_1 + \chi n_1 \phi_2 + \frac{1}{2} n_2 \phi_2^{-2/3} \hat{I}_1 \right)$$

(T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная, χ – параметр Флори–Хаггинса, n_2 – мольная концентрация цепей полимерной сетки). Для простоты здесь опущены некоторые несущественные для дальнейшего изложения коэффициенты и слагаемые. Отсюда (с помощью формул (42)–(45)) получаем выражения

$$\mathbf{T} = RT V_2^{-1} \phi_2^{1/3} \left(\hat{\mathbf{B}} - \frac{1}{3} \hat{I}_1 \mathbf{E} \right) - p \mathbf{E} \quad (47)$$

$$\mu = RT \left(\ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2 + \frac{1}{3} Z^{-1} \phi_2^{1/3} \hat{I}_1 \right) + V_1 p \quad (48)$$

$$\pi = -RT V_1^{-1} \left(\ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2 + \frac{1}{3} Z^{-1} \phi_2^{1/3} \hat{I}_1 \right)$$

$$\mathbf{\Pi} = RT V_1^{-1} \left[Z^{-1} \phi_2^{1/3} \hat{\mathbf{B}} + \left(\ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2 \right) \mathbf{E} \right], \quad (49)$$

где безразмерный параметр $Z = V_2 / V_1$ (V_2 – средний мольный объем цепей полимерной сетки). При их выводе использована формула дифференцирования объемных долей компонентов

$$\partial \phi_2 / \partial n_1 = -\partial \phi_1 / \partial n_1 = -\phi_2^2 / (Z n_2)$$

и соотношения (10).

При больших степенях набухания полимерной сетки $\phi_2 \ll 1$, что позволяет в выражениях (48) и (49) воспользоваться разложением

$$\ln \phi_1 = \ln(1 - \phi_2) = -\phi_2 - \phi_2^2 / 2 + O(\phi_2^3) \quad (50)$$

Ограничившись двумя первыми членами разложения, получаем соотношения

$$\pi = -RT V_1^{-1} \left(\frac{1}{3} Z^{-1} \phi_2^{1/3} \hat{I}_1 - b \phi_2^\alpha \right) \quad (51)$$

$$\mathbf{\Pi} = RT V_1^{-1} \left(Z^{-1} \phi_2^{1/3} \hat{\mathbf{B}} - b \phi_2^\alpha \mathbf{E} \right), \quad (52)$$

где $\alpha = 2$ и $b = 1/2 - \chi$. Данные асимптотические формулы справедливы при $\chi < 1/2$, т.е. для хороших растворителей. Для так называемых тетра-растворителей $\chi = 1/2$ и, следовательно, параметр $b = 0$, поэтому в формуле (50) необходимо учесть следующий член разложения. В результате получаются те же выражения (51), (52), в которых $\alpha = 3$ и $b = 1/3$.

Отметим, что набухшие в хорошем растворителе полимерные сетки во многом ведут себя как полуразбавленные полимерные растворы. Их свойства описываются скейлинговым законом Де Клуазо [18], согласно которому в соотношениях (51), (52) следует положить $\alpha = 9/4$.

НАБУХАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК В УСЛОВИЯХ ОДНООСНОГО РАСТЯЖЕНИЯ

Сформулированную выше систему уравнений применим к описанию неравновесного процесса набухания сетчатых полимеров в условиях фиксированного одноосного растяжения. Задачу рассмотрим в следующей постановке. Плоский (изотропный) образец эластомера или полимерного геля (рис. 1) подвергается одноосному растяжению в продольном направлении и в начальный момент времени $t = 0$ помещается в растворитель. Требуется установить диффузионную кинетику поглощения растворителя материалом, а также

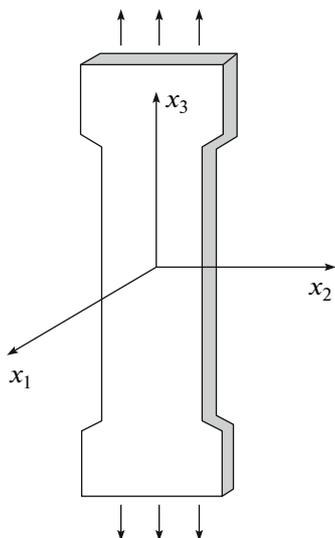


Рис. 1. Образец сетчатого полимера, набухающий в растворителе в условиях одноосного растяжения.

определить эволюцию напряженно-деформированного состояния образца и его упругой реакции.

Полагая, что толщина образца много меньше всех остальных размеров, образец будем рассматривать как бесконечно протяженный плоский слой. Исходя из симметрии задачи, будем также считать, что текущее распределение растворителя симметрично относительно продольной плоскости, проходящей через центр образца, и не зависит от продольных координат. Это позволяет рассматривать задачу в одномерной постановке.

В качестве отсчетного выберем произвольное состояние механически ненагруженного слоя с однородным распределением растворителя. Пусть $2h$ — его толщина, а ϕ_2^0 — объемная доля полимера в таком состоянии. В центре слоя поместим декартову (материальную) систему координат x_k и свяжем ее с полимерной матрицей. Ось x_1 направим поперек слоя, а оси x_2, x_3 — вдоль слоя. Радиус-векторы, определяющие отсчетную и текущую конфигурации образца, представим в виде

$$\mathbf{r} = \sum_{k=1}^3 x_k \mathbf{e}_k, \quad \mathbf{R} = \sum_{k=1}^3 X_k \mathbf{e}_k \quad (53)$$

$$X_1 = X_1(x_1, t), \quad X_2 = \lambda_2(t)x_2, \quad X_3 = \lambda_3 x_3, \quad (54)$$

где \mathbf{e}_k — ортонормированный декартов базис, X_k — декартовы координаты, определяющие пространственное положение частиц полимерной матрицы в текущем состоянии; λ_2, λ_3 — относительное удлинение слоя в продольных направлениях, причем λ_3 — заданная фиксированная величина, характеризующая степень растяжения об-

разца (вдоль оси x_3). Отсюда находим градиент деформации и меры деформации:

$$\mathbf{F} = \overset{\circ}{\nabla} \mathbf{R} = \sum_{i=1}^3 \mathbf{e}_i \partial \mathbf{R} / \partial x_i = \sum_{i=1}^3 \lambda_i \mathbf{e}_i \mathbf{e}_i \quad (55)$$

$$\mathbf{B} = \sum_{i=1}^3 \lambda_i^2 \mathbf{e}_i \mathbf{e}_i, \quad \hat{\mathbf{B}} = \sum_{i=1}^3 \hat{\lambda}_i^2 \mathbf{e}_i \mathbf{e}_i \quad (56)$$

$$\hat{\lambda}_i = \lambda_i / J^{1/3} \quad (57)$$

$$J(x_1, t) = \lambda_1(x_1, t) \lambda_2(t) \lambda_3, \quad \lambda_1(x_1, t) = \partial X_1(x_1, t) / \partial x_1 \quad (58)$$

Здесь $\lambda_1(x_1, t)$ — локальное относительное поперечное удлинение слоя. Согласно первой формуле (58),

$$\lambda_1 = J / (\lambda_2 \lambda_3) \quad (59)$$

Тензор напряжений (43) и осмотический тензор напряжений (44) соосны с мерой деформации Фингера. Последняя в силу равенств (55)–(56) соосна с градиентом деформации и имеет диагональную структуру, поэтому тензоры (43), (44) и соответствующие им тензоры Пиолы (34) также диагональны:

$$\mathbf{T} = \sum_{k=1}^3 \sigma_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k, \quad \mathbf{\Pi} = \sum_{k=1}^3 \Pi_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \quad (60)$$

$$\mathbf{T}^0 = \sum_{k=1}^3 \sigma_k^0 \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k, \quad \mathbf{\Pi}^0 = \sum_{k=1}^3 \Pi_k^0 \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \quad (61)$$

$$\sigma_k^0 = J \lambda_k^{-1} \sigma_k, \quad \Pi_k^0 = J \lambda_k^{-1} \Pi_k \quad (62)$$

Отметим, что компоненты тензоров Пиолы σ_k^0, Π_k^0 характеризуют напряжения, отнесенные к исходному сечению недеформированного материала в отсчетной конфигурации, а σ_k, Π_k — “истинные” напряжения, отнесенные к текущему сечению образца.

Согласно формулам (55)–(62), параметры текущего состояния материала могут зависеть только от поперечной координаты x_1 и времени, поэтому уравнение диффузии (37), уравнение механического равновесия (32) и система и начально-краевых условий, описывающих процесс набухания плоского слоя, приобретают вид

$$\frac{\partial J}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_1} \left(V_1 \phi_1 J \lambda_1^{-2} K_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \Pi_1 \right), \quad 0 < x_1 < h, \quad t > 0 \quad (63)$$

$$\partial \sigma_1^0 / \partial x_1 = 0, \quad 0 < x_1 < h, \quad t > 0, \quad (64)$$

$$J(x_1, 0) = J_0 = \phi_2^0 / \phi_2, \quad (65)$$

$$\lambda_1(x_1, 0) = \lambda_2(0) = (J_0 / \lambda_3)^{1/2} \quad \text{при } t = 0$$

$$\sigma_1^0 = 0, \quad \Pi_1 = 0 \quad \text{при } x_1 = h \quad (66)$$

$$\langle \sigma_2^0 \rangle = 0, \quad P(t) = \langle \sigma_3^0 \rangle \quad (67)$$

$$\partial \Pi_1 / \partial x_1 = 0 \quad \text{при} \quad x_1 = 0, \quad (68)$$

где ϕ_{20} — объемная доля полимера в начальном состоянии образца, K_1 — поперечная компонента тензора проницаемости (46), $P(t)$ — текущая упругая реакция образца, равная действующей вдоль оси x_3 средней силе, отнесенной к единичной площади поперечного сечения образца в отсчетной конфигурации. Угловыми скобками обозначен интеграл $h^{-1} \int_0^h \dots dx_1$. Условия (66) и (67) означают, что в поперечном направлении и вдоль оси x_2 образец механическому нагружению не подвергается, а на его границе с растворителем имеет место локальное термодинамическое равновесие (химический потенциал жидкой фазы растворителя здесь полагается равным нулю). Условие (68) вытекает из симметрии диффузионного процесса.

Интегральными характеристиками процесса являются кинетическая кривая $g(t)$ и релаксационная кривая $R(t)$:

$$g(t) = (\langle J(x, t) \rangle - J_0) / (\bar{J} - J_0), \quad (69)$$

$$R(t) = (P_0 - P(t)) / (P_0 - \bar{P})$$

Здесь \bar{J} , \bar{P} — равновесные (предельные) значения функций $J(x, t)$ и $P(t)$, характеризующие объемную степень набухания и упругую реакцию деформированного образца после завершения диффузионного процесса и достижения им термодинамического равновесия с растворителем.

Нетрудно видеть, что решение уравнения механического равновесия (64) с учетом первого граничного условия (66) сводится к тождеству

$$\sigma_1^0 = \sigma_1 \equiv 0 \quad (70)$$

Далее параметры λ_k , J не являются независимыми — они связаны между собой соотношением (59). В качестве независимых переменных выберем J , λ_2 , λ_3 . Среди них только J зависит от координаты x_1 , поэтому $\partial \Pi_1 / \partial x_1 = \partial \Pi_1 / \partial J \partial J / \partial x_1$ и уравнение диффузии (63), а также граничное условие (68) можно записать в виде

$$\frac{\partial J}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_1} \left(D(J, \lambda_2, \lambda_3) \frac{\partial J}{\partial x_1} \right), \quad 0 < x_1 < h, \quad t > 0 \quad (71)$$

$$D = V_1 \phi_1 J \lambda_1^{-2} K_1 (\partial \Pi_1 / \partial J) \quad (72)$$

$$\partial J / \partial x_1 = 0 \quad \text{при} \quad x_1 = 0, \quad (73)$$

где функция $D = D(J, \lambda_2, \lambda_3)$ — коэффициент диффузии растворителя в материале.

К полученной системе уравнений необходимо добавить физические соотношения для тензора напряжений, осмотического тензора напряжений и коэффициента проницаемости. Для этого обратимся к теории Флори—Ренера. Из выражений (47) и (49) с учетом формул (8), (55)–(62) имеем

$$\Pi_1 = RTV_1^{-1} [Z^{-1}(\phi_2^0)^{1/3} J \lambda_2^{-2} \lambda_3^{-2} + \ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2] \quad (74)$$

$$\sigma_k^0 = G \lambda_k^{-1} (\lambda_k^2 - I_1/3) - J \lambda_k^{-1} p \quad (k = 1, 2, 3) \quad (75)$$

Здесь $\phi_2 = \phi_2^0 / J$, $\phi_1 = 1 - \phi_2^0 / J$, константа $G = RTV_2^{-1} (\phi_2^0)^{1/3}$ — это модуль сдвига материала в отсчетном состоянии.

Используя формулу (75) для $k = 1$, с помощью уравнения (70) выразим давление p и подставим его в выражения для σ_2^0 , σ_3^0 . В результате получим

$$\sigma_k^0 = G (\lambda_k - J^2 \lambda_2^{-2} \lambda_3^{-2} \lambda_k^{-1}) \quad \text{при} \quad k = 2, 3 \quad (76)$$

Отсюда и из уравнений (67) находим продольное удлинение образца и его упругую реакцию:

$$\lambda_2^4(t) = \langle J^2(x_1, t) \rangle \lambda_3^{-2}, \quad (77)$$

$$P(t) = G (\lambda_3 - \lambda_3^{-2} \langle J^2(x_1, t) \rangle)^{1/2}$$

С учетом соотношения (74) второе граничное условие (66) приводит к уравнению

$$Z^{-1}(\phi_2^0)^{1/3} J \lambda_2^{-2} \lambda_3^{-2} + \ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2 = 0 \quad \text{при} \quad x_1 = h, \quad (78)$$

которое (в неявном виде) определяет текущую локальную степень набухания материала на его границе с растворителем.

Из выражения (74) вычислим производную

$$\partial \Pi_1 / \partial J = RTV_1^{-1} J^{-1} \phi_1^{-1} [Z^{-1}(\phi_2^0)^{1/3} \phi_1 J \lambda_2^{-2} \lambda_3^{-2} + \phi_2^2 (1 - 2\chi \phi)] \quad (79)$$

Подставив ее в формулу (72), найдем коэффициент диффузии растворителя

$$D = RTK_1 J^{-2} \lambda_2^2 \lambda_3^2 [Z^{-1}(\phi_2^0)^{1/3} \phi_1 J \lambda_2^{-2} \lambda_3^{-2} + \phi_2^2 (1 - 2\chi \phi)] \quad (80)$$

Сюда входит поперечная компонента тензора проницаемости K_1 , которая, согласно общему выражению (46) и соотношениям (57), (59), является функцией вида

$$K_1 = k_0 + k_1 \hat{\lambda}_1^2 + k_2 \hat{\lambda}_1^4 = k_0 + k_1 J^{4/3} \lambda_2^{-2} \lambda_3^{-2} + k_2 J^{8/3} \lambda_2^{-4} \lambda_3^{-4},$$

где величина k_s ($s = 0, 1, 2$) зависит от концентрации растворителя и деформации материала. Теории, позволяющей установить данную зависимость, в настоящее время не существует, поэтому для ее определения необходимо обратиться к эксперименту. Обсуждаемая здесь задача может слу-

жить теоретической основой такого эксперимента.

Из уравнений (71), (73), (77), (78) следует, что равновесная степень набухания деформированного материала $\bar{J} = \lim_{t \rightarrow \infty} J(x_i, t)$ — это не зависящая

от x_1 константа, а равновесное продольное удлинение образца

$$\bar{\lambda}_2^2 = \bar{J} \lambda_3^{-1} \quad (81)$$

Отсюда и из соотношения (78) получаем уравнение для \bar{J} :

$$Z^{-1}(\phi_2^0)^{1/3} \lambda_3^{-1} + \ln \bar{\phi}_1 + \bar{\phi}_2 + \chi \bar{\phi}_2^2 = 0, \quad \bar{\phi}_2 = \phi_2^0 / \bar{J}, \quad (82)$$

$$\bar{\phi}_1 = 1 - \phi_2^0 / \bar{J}$$

Из формул (65), (69), (77) находим начальные и предельные значения упругой реакции образца и выражение для релаксационной кривой набухания:

$$\bar{P} = G(\lambda_3 - \lambda_3^{-2} \bar{J}), \quad P_0 = G(\lambda_3 - \lambda_3^{-2} J_0) \quad (83)$$

$$R(t) = (\langle J^2(x_i, t) \rangle^{1/2} - J_0) / (\bar{J} - J_0) \quad (84)$$

Система уравнений и краевых условий (65), (71), (73), (77), (78), (80) описывает процесс набухания сетчатых полимеров в условиях одноосного растяжения в рамках модели Флори–Ренера. Ее решение сводится к поиску неизвестных функций $J(x_i, t)$ и $\lambda_2(t)$, зная которые и используя соотношения (69), (76) и (81)–(84), можно полностью описать диффузионную кинетику поглощения растворителя материалом и эволюцию его напряженно-деформированного состояния. Однако из-за нелинейности задачи построить ее точное аналитическое решение не представляется возможным. Тем не менее, достаточно полную картину кинетики набухания можно составить, прибегнув к асимптотическим методам. Такой подход оказался весьма эффективным при изучении кинетики свободного набухания сетчатых полимеров [10, 12]. Он основан на анализе асимптотических свойств решения на различных стадиях (начальной и конечной) процесса и рассмотрении предельных случаев больших и малых деформаций, сопровождающих процесс набухания материала.

Сформулируем систему уравнений, описывающих процесс поглощения растворителя сильно набухающими полимерами. Для этого воспользуемся асимптотическим соотношением (52), из которого находим

$$\Pi_1 = RTV_1^{-1} [Z^{-1}(\phi_2^0)^{1/3} J \lambda_2^{-2} \lambda_3^{-2} - b(\phi_2^0)^\alpha J^{-\alpha}] \quad (85)$$

Приравняв это выражение нулю, получаем условие на границе материала с растворителем

$$Z^{-1}(\phi_2^0)^{1/3} J \lambda_2^{-2} \lambda_3^{-2} - b(\phi_2^0)^\alpha J^{-\alpha} = 0, \quad \text{при } x_1 = h,$$

а с учетом формулы (81) — уравнение

$$Z^{-1}(\phi_2^0)^{1/3} \lambda_3^{-1} - b(\phi_2^0)^\alpha \bar{J}^{-\alpha} = 0,$$

описывающее равновесную степень набухания одноосно деформированного образца. Отсюда, с учетом первой формулы (77), имеем

$$J^{\alpha+1}(h, t) = \bar{J}^\alpha \lambda_3 \lambda_2^2(t) = \bar{J}^\alpha \langle J^2(x_i, t) \rangle^{1/2} \quad (86)$$

Введем безразмерную концентрацию растворителя

$$u = (J - J_0) / (\bar{J} - J_0)$$

и выразим через нее объемную степень набухания материала:

$$J = \bar{J}[(1 - \eta)u + \eta], \quad \eta = J_0 / \bar{J}$$

Тогда уравнение диффузии (71) и начально-краевые условия (65), (73), (86) примут вид

$$u_t = (Du_{x_i})_{x_i}, \quad u = u(x_i, t), \quad t > 0, \quad 0 < x_i < h \quad (87)$$

$$u(x_i, 0) = 0, \quad u_{x_i}(0, t) = 0 \quad (88)$$

$$(1 - \eta)u(h, t) + \eta = \langle [(1 - \eta)u(x_i, t) + \eta]^2 \rangle^d, \quad (89)$$

$$d = (2\alpha + 2)^{-1}$$

Рассмотрим набухание образца на завершающей стадии процесса, когда его текущее состояние близко к равновесному и его можно описать в приближении малых деформаций материала, которые определим следующим образом:

$$J(x_i, t) = \bar{J}(1 + \theta(x_i, t)) \quad \lambda_2(t) = \bar{\lambda}_2(1 + \varepsilon(t)),$$

где θ , ε — объемная и продольная (вдоль оси x_2) деформации, “отсчитываемые” от конечного равновесного состояния материала. Полагая их малыми, линеаризуем исходную систему уравнений (65), (71), (73), (80), (86), а также соотношения (69) и (84) в окрестности $J = \bar{J}$ и $\lambda_2 = \bar{\lambda}_2$. В результате получим

$$\theta_t = (\bar{D}\theta_{x_i})_{x_i}, \quad \theta = \theta(x_i, t), \quad t > t_0, \quad 0 < x_i < h \quad (90)$$

$$\theta(x_i, t_0) = \theta_0(x_i), \quad \theta_{x_i}(0, t) = 0 \quad (91)$$

$$\theta(h, t) = \gamma \langle \theta(x_i, t) \rangle \quad (92)$$

$$\theta(h, t) = 2\gamma\varepsilon(t), \quad \varepsilon(t) = \langle \theta(x_i, t) \rangle / 2 \quad (93)$$

$$\gamma = \frac{Z^{-1}(\phi_2^0)^{1/3} \bar{\phi}_1 \lambda_3^{-1}}{Z^{-1}(\phi_2^0)^{1/3} \bar{\phi}_1 \lambda_3^{-1} + \bar{\phi}_2^2 (1 - 2\chi \bar{\phi}_1)} \quad (94)$$

$$\bar{D} = RT\bar{K}_1 \bar{J}^{-1} \lambda_3 [Z^{-1}(\phi_2^0)^{1/3} \bar{\phi}_1 \lambda_3^{-1} + \bar{\phi}_2^2 (1 - 2\chi \bar{\phi}_1)] \quad (95)$$

$$g(t) = 1 + (1 - J_0 / \bar{J})^{-1} \langle \theta(x_i, t) \rangle, \quad (96)$$

$$R(t) = g(t), \quad (\text{при } t \rightarrow \infty)$$

Здесь t_0 — момент времени, начиная с которого величины θ и ε являются малыми; функция $\theta_0(x_i)$ описывает распределение растворителя, возникшее в образце в момент $t = t_0$ в ходе предшествующего диффузионного процесса; \bar{D} — значение коэффициента диффузии растворителя в равновес-

но набухшем образце, подвергнутом одноосному растяжению. Константа γ , согласно первому равенству (93), характеризует изменение равновесной концентрации растворителя в одноосно деформированном набухшем до равновесия материале при его малом деформировании вдоль оси x_2 . Для сильно набухающих материалов (при $\bar{\phi}_2 \ll 1$) справедливы асимптотические формулы

$$\gamma = \frac{1}{3} - \frac{1}{27} \left(\frac{1}{2} - \chi \right)^{-1} \bar{\phi}_2 + O \left[\left(\frac{1}{2} - \chi \right)^{-2} \bar{\phi}_2^2 \right] \quad \text{при } \chi < 1/2$$

$$\gamma = \frac{1}{4} - \frac{3}{64} \bar{\phi}_2 + O(\bar{\phi}_2^2) \quad \text{при } \chi = 1/2$$

Они вытекают из соотношений (82) и (94).

Задачи (87)–(89) и (90)–(92) полностью аналогичны соответствующим задачам, полученным при описании свободного набухания плоского слоя [10, 12]. Они различаются только величиной входящих в них констант. В частности, в случае свободного набухания плоского слоя

$$d = 2(3\alpha + 3)^{-1} \quad (97)$$

$$\gamma = \frac{4}{3} \frac{Z^{-1} \bar{\phi}_2^{1/3} \bar{\phi}_1}{Z^{-1} \bar{\phi}_2^{1/3} \bar{\phi}_1 + \bar{\phi}_2^2 (1 - 2\chi \bar{\phi}_1)} \quad (98)$$

$$\bar{D} = RT \bar{K}_1 (\bar{\phi}_2 / \bar{\phi}_2^0)^{2/3} [Z^{-1} \bar{\phi}_2^{1/3} \bar{\phi}_1 + \bar{\phi}_2^2 (1 - 2\chi \bar{\phi}_1)],$$

где $\bar{\phi}_2$ – объемная доля полимера в набухшем до равновесия ненагруженном материале, определяемая из уравнения

$$Z^{-1} \bar{\phi}_2^{1/3} + \ln \bar{\phi}_1 + \bar{\phi}_2 + \chi \bar{\phi}_2^2 = 0 \quad (99)$$

В этом можно убедиться с помощью тех же рассуждений, которые были использованы при выводе уравнений (88)–(90) и (91)–(93), заменив соотношения (67) и (77) на равенства

$$\langle \sigma_2^0 \rangle = \langle \sigma_3^0 \rangle = 0, \quad \lambda_2(t) = \lambda_3(t) = \langle J^2(x_i, t) \rangle^{1/6} \quad (100)$$

В частности отметим, что в случае свободного набухания поведение величины γ при $\bar{\phi}_2 \ll 1$ описывается асимптотическими формулами

$$\gamma = \frac{4}{9} - \frac{4}{81} \left(\frac{1}{2} - \chi \right)^{-1} \bar{\phi}_2 + O \left[\left(\frac{1}{2} - \chi \right)^{-2} \bar{\phi}_2^2 \right], \quad \chi < 1/2$$

$$\gamma = \frac{1}{3} - \frac{1}{16} \bar{\phi}_2 + O(\bar{\phi}_2^2), \quad \chi = 1/2$$

Установленная аналогия не случайна: в ее основе лежит схожесть физических явлений, возникающих при свободном набухании плоского слоя и в условиях одноосного растяжения. Согласно уравнениям (77) и (78), из-за поглощения растворителя образец деформируется в продольном направлении (вдоль оси x_2), что приводит к смещению локального термодинамического равновесия на границе материала с растворителем и вызывает рост граничной концентрации растворителя в образце. Этот нестационарный граничный режим влияет на характер процесса поглощения раство-

рителя материалом и является основной причиной так называемых аномалий кинетики набухания. Аналогичная картина наблюдается при свободном набухании плоского слоя. Отличие заключается в том, что (согласно равенствам (100)) образец в данном случае внешнему механическому нагружению не подвергается и испытывает одинаковые деформации по всем продольным направлениям.

Данная аналогия позволяет воспользоваться решениями, полученными в работах [10, 12] при описании свободного набухания плоского слоя. В частности, при $\eta \ll 1$, $D = \text{const}$ и достаточно малых временах задача (87)–(89) имеет приближенное автомодельное решение

$$u(x, \tau) = \tau^m f(\xi), \quad \xi = x/\tau^{1/2}, \quad m = (2d - 4)^{-1},$$

где $\tau = Dh^{-2}t$, $x = 1 - x_1/h$ – безразмерные время и координата (начало координат здесь совмещено с границей между материалом и растворителем). Функция $f(\xi)$ является решением краевой задачи

$$f'' + \xi f' / 2 - mf = 0, \quad f(0) = 1, \\ f(+\infty) = 0, \quad 0 < \xi < +\infty,$$

а кинетическая кривая набухания имеет вид

$$g(\tau) = M\tau^q, \quad q = m + 1/2 = (1 - d)/(2 - 4d),$$

$$M = \int_0^{\infty} f(\xi) d\xi$$

С учетом второго равенства (89) $q = 1/2 + \alpha^{-1}/4$.

Задача (90)–(92) имеет решение вида [12]

$$\theta(x_i, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(-v_n^2 \bar{D} h^{-2} t) \cos(v_n x_i h^{-1}), \quad (101)$$

где v_n – положительные корни уравнения

$$v_n = \gamma \text{tg} v_n \quad (102)$$

Коэффициенты A_n зависят от распределения растворителя в образце в момент времени $t = t_0$, для определения которого необходимо решить нелинейную задачу (71), (73), (77), (78), (80). Тем не менее, выражение (101) позволяет установить асимптотическую формулу, описывающую поведение кинетической и релаксационной кривых набухания при $t \rightarrow \infty$. Подставив его в соотношение (96), находим

$$R(t) \approx g(t) \approx 1 - C \exp(-v_1^2 \bar{D} h^{-2} t), \quad (103)$$

где v_1 – первый корень уравнения (102), C – константа.

Выражение (103) можно использовать для экспериментального изучения деформационной зависимости коэффициента проницаемости сетчатых полимеров. Идея такого эксперимента состоит в следующем. Образец сетчатого полимера подвергается фиксированному растяжению и по-

мещается в растворитель. В процессе набухания определяется изменение его упругой реакции. По полученным экспериментальным данным строится релаксационная кривая (69), по конечному участку которой с помощью формулы (103) определяется коэффициент диффузии растворителя \bar{D} . Коэффициент проницаемости \bar{K}_1 находится из уравнения (95). Параметры χ и V_2 , входящие в выражения (94) и (95), определяются из независимых экспериментов стандартным методом, например, по результатам измерения равновесного (свободного) набухания материала и его модуля сдвига. Равновесное значение $\bar{\phi}_2$ можно найти путем взвешивания образца после завершения процесса и достижения материалом термодинамического равновесия с растворителем.

Имея семейство экспериментальных релаксационных кривых набухания при различных степенях растяжения материала, с помощью изложенного метода можно определить значения коэффициента проницаемости \bar{K}_1 для различных λ_3 . Полученные данные могут быть использованы для восстановления деформационной зависимости коэффициента проницаемости сетчатых эластомеров и полимерных гелей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что систему уравнений и граничных условий, описывающую механо-диффузионные процессы переноса растворителя в полимерной сетке в приближении несжимаемой смеси, можно сформулировать в терминах осмотического тензора напряжений, который в отличие от химического потенциала является хорошо определенной функцией состояния системы полимер–растворитель. Он естественным образом возникает в теории в результате исключения из химического потенциала растворителя гидростатического давления с помощью уравнения механического равновесия и имеет такую же структуру, как и тензор механических напряжений. В случае несжимаемой смеси осмотический тензор напряжений полностью выполняет функции химического потенциала. Его дивергенция является движущей силой диффузии и естественной мерой отклонения состояния несжимаемой смеси от термодинамического равновесия (в изотермических условиях).

Теория, сформулированная в терминах осмотического тензора напряжений, оказывается более эффективной в приложениях. Это показано на примере задачи о набухании плоского образца эластомера в условиях одноосного растяжения. Получены уравнения и их приближенные (асимптотические) решения, описывающие кинетику набухания и эволюцию напряженно-де-

формированного состояния образца для предельных случаев, когда поглощение растворителя сопровождается большими и малыми деформациями материала. Установлено, что они полностью аналогичны соответствующим уравнениям и решениям, характеризующим процесс свободного набухания плоского слоя, и отличаются только значениями входящих в них констант.

Данная аналогия объясняется схожестью физических процессов, наблюдаемых при свободном набухании плоского слоя и в условиях одноосного растяжения: в обоих случаях из-за поглощения растворителя материал деформируется в продольном направлении, что приводит к смещению локального термодинамического равновесия на границе материала с растворителем и вызывает рост граничной концентрации растворителя в образце. Этот нестационарный граничный режим влияет на характер диффузионной кинетики поглощения растворителя материалом и описывается сходными по структуре уравнениями.

Получено асимптотически точное решение, описывающее зависимость от времени упругой реакции образца и количества поглощаемой жидкости на конечной стадии набухания. Предложен метод определения коэффициента диффузии растворителя и коэффициента проницаемости сетчатых полимеров по экспериментальным релаксационным кривым, характеризующим изменение во времени упругой реакции набухающего образца в условиях одноосного растяжения. Данный метод может быть использован для экспериментального изучения деформационной зависимости транспортных свойств сетчатых полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Galaev I.Y., Mattiasson B.* // Trends in Biotechnology. 1999. V. 17. № 8. P. 335.
2. *Kim J.J., Park K.* // Bioseparation. 1999. V. 7. № 4–5. P. 177.
3. *Малкин А.Я., Чалых А.Е.* Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
4. *Treloar L.R.G.* The Physics of Rubber Elasticity. Oxford: Clarendon Press, 1975.
5. *Tanaka T., Fillmore D.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 3. P. 1214.
6. *Peters A., Candau S.J.* // Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. P. 2278.
7. *Li Y., Tanaka T.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 2. P. 1365.
8. *Rossi G., Mazich K.A.* // Phys. Rev. E. 1993. V. 48. № 2. P. 1182.
9. *Денисюк Е.Я., Терешатов В.В.* // Прикл. механика и техн. физика. 1997. Т. 38. № 6. С. 113.

10. Денисюк Е.Я., Терешатов В.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 1. С. 71.
11. Денисюк Е.Я., Терешатов В.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 12. С. 2130.
12. Денисюк Е.Я., Волкова Е.Р. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45, № 7. С. 1160.
13. Денисюк Е.Я., Волкова Е.Р. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 5. С. 896.
14. Денисюк Е.Я. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 7. С. 1255.
15. Лурье А.И. Нелинейная теория упругости. М.: Наука, 1980.
16. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
17. Flory P.J., Rehner J. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. № 11. P. 512.
18. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.