

УДК 541.64:539.3

ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК, СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРИТЕЛЬ ИЛИ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ С РАСТВОРИТЕЛЕМ¹

© 2008 г. Е. Я. Денисюк

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

Поступила в редакцию 11.04.2007 г.

Принята в печать 22.01.2008 г.

Предложен общий формализм, описывающий как равновесные, так и неравновесные состояния полимерных сеток, содержащих растворитель или взаимодействующих со средой растворителя. Сформулированы два класса задач. В первом случае требуется определить напряженно-деформированное состояние неоднородно набухшего материала, во втором – напряженно-деформированное состояние статически нагруженного материала, который находится в термодинамическом равновесии со средой растворителя. Состояние набухшего материала характеризуется в терминах глобального тензора механических напряжений и химического потенциала растворителя. В случае несжимаемого материала и жидкости вводится осмотический тензор напряжений. Предложен метод построения физических соотношений для тензора механических напряжений, химического потенциала и осмотического тензора напряжений по известным выражениям свободной энергии, вытекающих из различных теорий высокоэластичности. Эффективность общего формализма продемонстрирована на конкретных примерах, в которых рассматривается деформационное поведение и равновесное набухание полимерных сеток, подвергнутых механическому нагружению.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что растяжение в среде растворителя предварительно набухшего образца сетчатого эластомера или полимерного геля вызывает дополнительное набухание материала, а его сжатие приводит к “выдавливанию” растворителя [1, 2]. При более сложных схемах нагружения, например, при кручении, в набухшем образце с течением времени формируется равновесное напряженно-деформированное состояние, в котором растворитель неоднородно распределен в объеме материала [3]. В свою очередь неоднородное распределение растворителя порождает сложное напряженное состояние материала.

Явления и эффекты подобного рода в той или иной степени характерны для всех ограниченно набухающих материалов, и их необходимо учиты-

вать при разработке различных устройств и технологических процессов, основанных на применении полимерных гелей [4, 5], а также при проектировании изделий на основе эластомеров, предназначенных для эксплуатации в физически агрессивных средах [6]. Кроме того, изучение деформационного поведения полимерных сеток в среде растворителя позволяет получать дополнительную информацию, которая может быть использована для проверки различных моделей высокоэластичности, идентификации параметров этих моделей и т.д. [2, 7].

К настоящему времени теоретически и экспериментально изучено равновесное набухание сетчатых материалов при простых видах механического нагружения (одноосного и двуосного растяжения или сжатия) [2, 7], а также построены и исследованы некоторые частные одномерные модели сложноподвижного состояния набухших полимерных сеток [3, 8]. Однако для приложений, а также для понимания многих нетривиальных явлений, наблюдаемых в набухших полимерных сетках, необходим общий подход, позволяющий описывать их поведение при боль-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Администрации Пермского края (коды проектов РФФИ 05-08-50033 и РФФИ-Урал 07-01-96017); гранта CRDF и Министерства образования и науки РФ (REC 09); гранта Президента РФ (НШ-8055.2006.1).

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

ших деформациях и механических нагрузках произвольного вида [9].

Один из таких подходов развивается в рамках современной теории смесей [10], основы которой заложены в работе [11]. Эта теория хорошо приспособлена для моделирования процессов в гетерогенных средах, например в насыщенных жидкостью упругих пористых средах. Однако ее применение к растворам приводит к значительным трудностям, основная причина которых заключается в использовании нетрадиционных параметров состояния системы: парциальных тензоров напряжений, характеризующих механические напряжения, действующие в каждом из компонентов смеси, и диффузионных сил, учитывающих взаимодействие между компонентами. Для растворов данные параметры являются физически “ненаблюдаемыми” в том смысле, что их невозможно измерить даже в рамках мысленного эксперимента. Кроме этого, постановка граничных условий, задающих механическое нагружение материала и его взаимодействие со средой растворителя, в теории смесей оказывается весьма непростой проблемой. По существу применение теории смесей Трусделла к растворам требует разработки особого варианта равновесной термодинамики, в котором отсутствует понятие химического потенциала, а условия равновесия системы должны формулироваться в терминах указанных выше парциальных величин.

В настоящей работе предложен общий формализм, позволяющий в рамках единого макроскопического подхода описывать как термодинамически равновесные, так и неравновесные состояния полимерных сеток, содержащих растворитель или взаимодействующих с растворителем и подвергнутых произвольной статической нагрузке. Рассмотрено два типа задач. В первом случае формулируется задача о нахождении напряженно-деформированного состояния неоднородно набухшего материала. Распределение растворителя в объеме материала и внешние механические нагрузки считаются известными, при этом термодинамического равновесия между растворителем и материалом не предполагается. Во втором случае необходимо определить термодинамически равновесное напряженно-деформированное состояние материала, который подвергнут произвольному статическому нагружению и

находится в термодинамическом равновесии с растворителем.

В отличие от теории смесей состояние набухшего материала здесь описывается в терминах глобального тензора механических напряжений и химического потенциала растворителя. Для несжимаемого материала и жидкости естественным образом вводится понятие осмотического тензора напряжений, характеризующего термодинамически равновесное состояние набухшего материала. Предлагается метод построения конкретных физических соотношений для тензора механических напряжений, химического потенциала и осмотического тензора напряжений по известным выражениям свободной энергии, вытекающим из различных теорий высокоэластичности и полимерных растворов. Это делает предлагаемую теорию вполне прозрачной с точки зрения и механики твердого тела и термодинамики растворов, а также позволяет избежать многих трудностей, присущих теории смесей. Эффективность общего формализма показана на простых примерах, в которых рассматривается механика неоднородно набухших полимерных сеток и равновесная термодинамика их деформирования в среде растворителя.

ОБЩАЯ ТЕОРИЯ

Рассмотрим неоднородно набухший образец сетчатого эластомера или полимерного геля, который подвергнут статическому нагружению. Даже в отсутствие внешних механических нагрузок образец в данном случае оказывается в сложноподвижном состоянии, которое возникает из-за неоднородного распределения растворителя в его объеме. Как описать напряженно-деформированное состояние образца в этих условиях?

Прежде чем ответить на поставленный вопрос, сделаем ряд допущений. Материал, из которого изготовлен образец, будем считать однородным, изотропным, упругим и несжимаемым. Растворитель будем рассматривать как несжимаемую жидкость. Объем набухшего образца будем полагать равным сумме объемов “сухого” материала и растворителя.

Состояние неоднородно набухшего образца в общем случае не является термодинамически равновесным, что вызывает диффузию раство-

теля. Но диффузия – весьма медленный процесс, поэтому с высокой точностью можно считать, что эволюция напряженно-деформированного состояния материала, порождаемая диффузионным процессом, протекает в квазистатическом режиме. Другими словами, текущее состояние материала даже при наличии в нем диффузионных потоков механически равновесное. Такое приближение используется при описании неравновесных процессов набухания и переноса растворителей в полимерных сетках [12, 13].

Напомним основные принципы описания деформированного состояния смеси, представляющей собой упругий материал и растворенную в нем жидкость. Они базируются на тех же методах, которые применяются в механике твердого тела (см., например, работу [14]), поэтому ограничимся кратким перечнем основных определений.

Выберем любое механически не нагруженное состояние смеси, в котором жидкость равномерно распределена (или отсутствует) в объеме материала. Такое состояние назовем натуральным. В натуральном состоянии введем произвольную систему координат (q^1, q^2, q^3) , которую свяжем с упругой матрицей. Эти координаты называются материальными или лагранжевыми, а состояние смеси с введенной системой материальных координат – отсчетной конфигурацией. Пространственное положение частиц упругой матрицы в отсчетной конфигурации зададим радиусом-вектором $\mathbf{r} = \mathbf{r}(q^1, q^2, q^3)$, а их положение в деформированном состоянии, называемом текущей или актуальной конфигурацией, – радиусом-вектором $\mathbf{R} = \mathbf{R}(q^1, q^2, q^3)$. В отсчетной и актуальной конфигурациях определим координатные базисы $\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_i$ и соответствующие им взаимные базисы $\mathbf{r}^i$ и $\mathbf{R}^i$:

$$\mathbf{r}_i = \partial \mathbf{r} / \partial q^i, \quad \mathbf{R}_i = \partial \mathbf{R} / \partial q^i, \quad \mathbf{r}^i \cdot \mathbf{r}_j = \mathbf{R}^i \cdot \mathbf{R}_j = \delta_j^i, \quad (1)$$

где δ_j^i – символ Кронекера. Здесь и далее точка означает однократную, а двоеточие – двукратную свертку тензоров (векторов); выражение вида $\mathbf{a}\mathbf{b}$ есть тензорное произведение векторов $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$; по повторяющемуся парному индексу, если не оговорено особо, предполагается суммирование.

Следуя работе [14], в отсчетной и актуальной конфигурациях введем набла-операторы

$$\overset{\circ}{\nabla} = \mathbf{r}^i \partial / \partial q^i, \quad \nabla = \mathbf{R}^i \partial / \partial q^i$$

и определим тензор градиента деформации

$$\mathbf{F} = \overset{\circ}{\nabla} \mathbf{R} = \mathbf{r}^i \mathbf{R}_i \quad (2)$$

Деформированное состояние изотропного материала удобно характеризовать с помощью симметричного, положительного тензора второго ранга

$$\mathbf{B} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F}, \quad (3)$$

называемого мерой деформации Фингера [14]. Он имеет три главных инварианта:

$$I_1 = \mathbf{E} : \mathbf{B}, \quad I_2 = \frac{1}{2} [I_1^2(\mathbf{B}) - I_1(\mathbf{B}^2)], \quad (4)$$

$$I_3 = \det(\mathbf{B})$$

Здесь $\mathbf{E}$ – единичный тензор; верхний индекс “ T ” означает операцию транспонирования тензоров. Из выражения (3) следует, что третий инвариант градиента деформации

$$J = \det \mathbf{F} = (\det \mathbf{B})^{1/2} = I_3^{1/2} \quad (5)$$

Единичные собственные векторы $\mathbf{e}_i$ тензора $\mathbf{B}$, удовлетворяющие уравнению $\mathbf{B} \cdot \mathbf{e}_i = \mathbf{e}_i \lambda_i^2$ ($i = 1, 2, 3$), определяют главные направления (оси) деформации, которые в силу симметричности $\mathbf{B}$ взаимно ортогональны. Величины λ_i – это относительное удлинение материала вдоль главных осей деформации. В базисе главных направлений мера деформации Фингера и ее инварианты имеют следующий вид:

$$\mathbf{B} = \sum_{i=1}^3 \lambda_i^2 \mathbf{e}_i \mathbf{e}_i, \quad I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2, \quad (6)$$

$$I_2 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2$$

$$J = I_3^{1/2} = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \quad (7)$$

Из формулы (7) следует, что инвариант J характеризует объемные деформации материала (относительно выбранной отсчетной конфигурации).

Поскольку полимер и жидкость рассматриваются как несжимаемые, между объемной деформацией материала J и концентрацией растворен-

ной в нем жидкости имеет место связь, которая выражается условием несжимаемости. Пусть n_1 , n_2 – мольные плотности (концентрации) растворителя и субцепей полимерной сетки соответственно, отнесенные к единичному объему текущего (деформированного) состояния образца. Объемные доли растворителя ϕ_1 и полимера ϕ_2 в текущем состоянии представим так:

$$\begin{aligned}\phi_1 &= V_1 n_1 / (V_1 n_1 + V_2 n_2), \\ \phi_2 &= V_2 n_2 / (V_1 n_1 + V_2 n_2),\end{aligned}\quad (8)$$

где V_1 , V_2 – мольный объем растворителя и цепей полимерной сетки соответственно. Тогда условие несжимаемости смеси можно записать в виде [12]

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

(константа ϕ_2^0 – объемная доля полимера в отчетном состоянии). Оно означает, что единственной причиной изменения объема несжимаемого материала является поглощение растворителя.

Здесь важно иметь в виду следующее обстоятельство. Для несжимаемой смеси $V_1 n_1 + V_2 n_2 = 1$, и из определения мольных объемов и мольных плотностей вытекает

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

Однако в соотношениях (8), (9) и в выражении свободной энергии смеси концентрации компонентов n_1 , n_2 необходимо рассматривать как независимые переменные, а условие несжимаемости – как уравнение связи, устанавливающее их взаимосвязь между собой и деформацией материала. Учесть такую связь в явном виде можно только в окончательных выражениях и уравнениях состояния. Это следует из общих принципов описания так называемых материалов со связями [14]. Например, производные объемных долей по концентрации растворителя вычисляются следующим образом:

$$\partial \phi_1 / \partial n_1 = -\partial \phi_2 / \partial n_1 = -\phi_2^2 V_1 / (V_2 n_2) = -V_1 \phi_2 \quad (11)$$

В общем случае сжимаемой смеси плотность свободной энергии f , тензор напряжений Коши $\mathbf{T}$ и химический потенциал растворителя μ имеют следующий вид [12]:

$$\begin{aligned}f &= f(\mathbf{F}, n_1, n_2), \quad \mathbf{T} = \mathbf{F}^T \cdot (\partial f / \partial \mathbf{F})_{n_1, n_2}, \\ \mu &= (\partial f / \partial n_1)_{\mathbf{F}, n_2}\end{aligned}$$

Отсюда следует, что

$$df = (\mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{T}) : d\mathbf{F}^T + \mu dn_1 \quad (12)$$

($\mathbf{F}^{-T} = (\mathbf{F}^T)^{-1}$ – обратный тензор к транспонированному тензору). Здесь и далее все производные и дифференциалы вычисляются при фиксированной величине n_2 .

Наличие связи между переменными в несжимаемой смеси учтем с помощью метода неопределенных множителей Лагранжа. Для этого уравнение (9) запишем в виде $J\phi_2/\phi_2^0 - 1 = 0$ и продифференцируем его, воспользовавшись формулой (11) и известным выражением [14] $\partial J / \partial \mathbf{F} = \mathbf{JF}^{-T}$. Полученный результат $\mathbf{F}^{-T} : d\mathbf{F}^T - V_1 dn_1 = 0$ умножим на множитель p и вычтем из выражения (12):

$$\begin{aligned}df &= \mathbf{F}^{-T} \cdot (\mathbf{F}^T \cdot (df/d\mathbf{F})_{n_1, n_2} - p\mathbf{E}) : d\mathbf{F}^T + \\ &+ ((df/dn_1)_{\mathbf{F}, n_2} + pV_1) dn_1\end{aligned}$$

Сравнив это выражение с (12), находим, что для несжимаемой смеси

$$\begin{aligned}\mathbf{T} &= \mathbf{F}^T \cdot (\partial f / \partial \mathbf{F})_{n_1, n_2} - p\mathbf{E}, \\ \mu &= (\partial f / \partial n_1)_{\mathbf{F}, n_2} + pV_1,\end{aligned}\quad (13)$$

где лагранжев параметр связи p , имеющий смысл гидростатического давления, не является термодинамической функцией состояния смеси. Он должен определяться из решения конкретной краевой задачи с учетом условия несжимаемости (9).

Градиент деформации, мера деформации Фингера и ее инварианты зависят от выбора отчетного состояния. Действительно, если в качестве отчетного выбрано состояние “сухого” материала, то, согласно формуле (6), в любом набухшем натуральном состоянии $\mathbf{B} = \lambda^2 \mathbf{E}$, где $\lambda_i = \lambda > 1$. Иными словами, после фиксации отчетного состояния любое другое натуральное состояние материала оказывается деформированным (но не напряженным). Поэтому параметризация физических уравнений состояния смеси с помощью тензоров $\mathbf{F}$ или $\mathbf{B}$ делает приведенные уравнения

зависимыми от выбора отсчетного состояния. Однако свойства материала не должны зависеть от такого выбора, который по существу является выбором системы отсчета.

Один из способов представления уравнений состояния смеси в виде, независимом от выбора отсчетного (натурального) состояния, основан на использовании новой меры деформации и ее инвариантов [12]:

$$\hat{\mathbf{B}} = \mathbf{B}/J^{2/3}, \quad \hat{I}_1 = I_1(\hat{\mathbf{B}}) = I_1/J^{2/3}, \quad (14)$$

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

Что касается третьего инварианта, то

$$\det \hat{\mathbf{B}} = 1 \quad (15)$$

Из первого выражения (14) также следует, что для любого натурального состояния смеси $\hat{\mathbf{B}} = \mathbf{E}$ и $\hat{I}_1 = \hat{I}_2 = 3$. Это означает, что мера деформации $\hat{\mathbf{B}}$ не “чувствует” изменения объема материала, а “реагирует” только на искажения его формы и ее естественно назвать мерой деформации искажения формы.

Согласно определению (14), мера деформации $\hat{\mathbf{B}}$ соосна мере Фингера, т.е. она имеет ту же систему собственных векторов $\mathbf{e}_i$ и в базисе главных направлений

$$\hat{\mathbf{B}} = \sum_{i=1}^3 \hat{\lambda}_i^2 \mathbf{e}_i \mathbf{e}_i, \quad \hat{I}_1 = \hat{\lambda}_1^2 + \hat{\lambda}_2^2 + \hat{\lambda}_3^2, \quad (16)$$

$$\hat{I}_2 = \hat{\lambda}_1^2 \hat{\lambda}_2^2 + \hat{\lambda}_2^2 \hat{\lambda}_3^2 + \hat{\lambda}_3^2 \hat{\lambda}_1^2$$

$$\hat{\lambda}_i = \lambda_i/J^{1/3} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (17)$$

В силу равенства (15) величины $\hat{\lambda}_i$ не являются независимыми и удовлетворяют уравнению $\hat{\lambda}_1 \hat{\lambda}_2 \hat{\lambda}_3 = 1$.

Введение меры деформации (14) позволяет разложить произвольную деформацию смеси на составляющие – деформацию искажения формы и объемную деформацию. Последнюю, характеризующую величиной J , с помощью условия несжимаемости можно выразить через концентрации компонентов смеси. В итоге все уравнения со-

стояния смеси, представленные в терминах меры деформации искажения формы и концентраций, оказываются инвариантными относительно выбора отсчетной (натуральной) конфигурации.

Согласно этой идее, плотность свободной энергии изотропной, несжимаемой смеси можно представить в виде [12]

$$f = f(\hat{I}_1, \hat{I}_2, n_1, n_2) \quad (18)$$

Вычисления по формулам (13) дают такой результат:

$$\mathbf{T} = \xi_1 \left(\hat{\mathbf{B}} - \frac{1}{3} \hat{I}_1 \mathbf{E} \right) - \xi_2 \left(\hat{\mathbf{B}}^2 - \frac{1}{3} \hat{I}_1 (\hat{\mathbf{B}}^2) \mathbf{E} \right) - p \mathbf{E} \quad (19)$$

$$\xi_1 = 2\partial f/\partial \hat{I}_1 + 2\hat{I}_1 \partial f/\partial \hat{I}_2, \quad \xi_2 = 2\partial f/\partial \hat{I}_2 \quad (20)$$

$$\mu = \partial f/\partial n_1 + V_1 p \quad (21)$$

Вывод приведенных соотношений изложен в работе [12].

Обратимся к задаче о статическом равновесии неоднородно набухшего материала. Распределение растворителя в объеме материала считаем известным. Для несжимаемой смеси, согласно условию несжимаемости (9), его можно задать в виде

$$J = J_*(q^1, q^2, q^3), \quad (22)$$

где J_* – заданная функция материальных координат. Как показано в работе [12], уравнение механического равновесия смеси (при отсутствии массовых сил) имеет вполне классический вид

$$\nabla \cdot \mathbf{T} = 0 \quad (23)$$

Механическое нагружение материала определяется граничными условиями: на части границы тела могут быть заданы перемещения $\mathbf{w}$

$$\mathbf{R}(q^1, q^2, q^3) = \mathbf{r}(q^1, q^2, q^3) + \mathbf{w}(q^1, q^2, q^3), \quad (24)$$

а на другой ее части – поле поверхностных сил $\mathbf{g}$:

$$\mathbf{N} \cdot \mathbf{T} = \mathbf{g} \quad (25)$$

($\mathbf{N}$ – вектор внешней нормали).

Таким образом, напряженно-деформированное состояние механически нагруженного неод-

нородно набухшего материала определяется из решения краевой задачи (22)–(25). При однородном распределении растворителя соотношение (22) (при соответствующем выборе отчетной конфигурации) приобретает вид $J = 1$, и рассматриваемая задача становится полностью аналогичной статической задаче теории упругости для несжимаемого материала [14]. Если образец не подвергается механическому нагружению, то на всей его поверхности $\mathbf{N} \cdot \mathbf{T} = 0$, и решение уравнений (22), (23) с данным граничным условием описывает напряженно-деформированное состояние материала, индуцированное неоднородным распределением жидкости.

Рассмотрим термодинамически равновесное состояние статически нагруженного материала. Если в исходном состоянии материал был не нагружен и находился в термодинамическом равновесии со средой растворителя, то после приложения статической нагрузки и завершения диффузионных процессов он перейдет в новое термодинамически равновесное состояние. В этом состоянии химический потенциал растворителя μ во всем объеме материала должен иметь одинаковое значение, равное химическому потенциалу среды растворителя μ_* , в которую помещен материал:

$$\mu = \mu_* \quad (26)$$

Данное состояние также должно удовлетворять уравнению механического равновесия (23) и граничным условиям (24), (25), задающим механическое нагружение материала.

Итак, термодинамически равновесное состояние механически нагруженного материала, контактирующего со средой растворителя, определяется из решения краевой задачи (23)–(26). В случае несжимаемой смеси эту задачу можно сформулировать в более простом и удобном для приложений виде. Заметим, что из уравнений (21), (26) можно определить гидростатическое давление p . Полагая

$$\pi = -V_1^{-1}(\partial f / \partial n_1) \quad (27)$$

$$\text{и } \pi_* = -V_1^{-1}\mu_*, \text{ находим}$$

$$p = \pi - \pi_* \quad (28)$$

Подставив давление (28) в тензор напряжений (19), получаем выражение

$$\mathbf{T} = \mathbf{\Pi} + \mathbf{E}\pi_*, \quad (29)$$

которое описывает действующие в смеси механические напряжения. Симметричный тензор второго ранга

$$\mathbf{\Pi} = \xi_1 \left(\hat{\mathbf{B}} - \frac{1}{3} \hat{I}_1 \mathbf{E} \right) - \xi_2 \left(\hat{\mathbf{B}}^2 - \frac{1}{3} \hat{I}_1 (\hat{\mathbf{B}}^2) \mathbf{E} \right) - \pi \mathbf{E} \quad (30)$$

Подстановка выражения (29) в уравнение (23) и граничное условие (25) позволяет записать их в следующем виде:

$$\nabla \cdot \mathbf{\Pi} = 0 \quad (31)$$

$$\mathbf{N} \cdot \mathbf{\Pi} = \mathbf{g} - \mathbf{N}\pi_* \quad (32)$$

Выясним физический смысл величины π . Рассмотрим образец материала, концентрация растворителя в котором меньше предельной. Если образец заключить в жесткую, проницаемую для растворителя оболочку, а затем всю систему поместить в растворитель, то образец будет стремиться поглотить некоторое дополнительное количество жидкости, недостающее для достижения термодинамического равновесия. Этому будет препятствовать оболочка, вследствие чего в системе возникнет давление, называемое осмотическим. Согласно соотношениям (27), (28), оно определяется (с точностью до константы) функцией (27), которую в дальнейшем мы и будем называть осмотическим давлением, а тензор $\mathbf{\Pi}$ – осмотическим тензором напряжений.

Отметим также, что равновесно набухшее состояние механически не нагруженного материала описывается уравнением

$$\pi = \pi_* \quad \text{при} \quad \hat{I}_1 = \hat{I}_2 = 3, \quad (33)$$

из которого определяется равновесная концентрация растворенной в материале жидкости. Действительно, в данном случае мера деформации (14) и ее инварианты равны $\hat{\mathbf{B}} = \mathbf{E}$, $\hat{I}_1 = \hat{I}_2 = 3$, и осмотический тензор напряжений (30) является шаровым $\mathbf{\Pi} = -\pi \mathbf{E}$. Уравнение (30) и граничное условие (32) приобретают вид $\nabla \pi = 0$, $\pi = \pi_*$, откуда следует равенство (33).

Итак, проблема описания термодинамически равновесного состояния несжимаемого материала, подвергнутого статическому нагружению и находящегося в контакте с растворителем, сведена к решению уравнения (31) с граничными условиями (24), (32). Сформулированная в таком виде, она оказывается полностью аналогичной статической задаче теории упругости для сжимаемого материала. Действительно, уравнение (31) имеет вид обычного уравнения механического равновесия, а граничные условия (24), (32) ничем не отличаются от граничных условий, используемых в теории упругости [14]. В частности, константу π_* можно интерпретировать как действующее на образец внешнее давление. Роль тензора механических напряжений здесь играет осмотический тензор напряжений Π . Входящее в него осмотическое давление π и играющее роль гидростатического давления, согласно определению (27), есть функция состояния системы, зависящая от деформации полимерной матрицы и концентрации растворителя. Условие несжимаемости (9) позволяет концентрационную зависимость π и Π выразить в терминах инварианта J . В результате тензор Π по своей структуре окажется неотличим от вида тензора напряжений сжимаемого упругого материала [14].

Аналогию между теорией упругости и термодинамикой несжимаемых упругих смесей можно развивать и дальше, рассматривая частные задачи. Общий вывод формулируется следующим образом: несжимаемый упругий материал, деформируемый в среде растворителя, в условиях термодинамического равновесия ведет себя как сжимаемое упругое тело. При этом его сжимаемость связана с поглощением или перераспределением растворителя.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

Чтобы применить развитую выше теорию к полимерным сеткам, необходимо иметь конкретные соотношения для тензора напряжений Коши и осмотического тензора напряжений, которые в данном случае образуют полный набор уравнений состояния системы. Если свободная энергия системы полимерная сетка–растворитель известна и представлена в виде (18), то эти соотношения выводятся с помощью формул (19), (20), (27), (30).

К настоящему времени разработано большое количество теоретических и эмпирических моделей высокоэластичности, описывающих различные аспекты механического и термодинамического поведения полимерных сеток. Необходимое выражение для свободной энергии можно получить, обратившись к этим моделям.

Плотность свободной энергии системы полимерная сетка–растворитель обычно записывают в виде

$$f = f(I_1, I_2, n_1, n_2), \quad (34)$$

где I_1, I_2 – инварианты меры деформации Фингера. Такая запись предполагает, что предварительно было выбрано и зафиксировано некоторое отсчетное состояние материала, например, состояние “сухого” материала, или набухшее состояние, в котором он был синтезирован. Выражение (34) можно привести к виду (18) с помощью следующей процедуры. Пусть ϕ_2^* – объемная доля полимера в том отсчетном состоянии, относительно которого записано выражение свободной энергии (34). Тогда, согласно условию несжимаемости (9), в любом другом состоянии объемная степень набухания полимерной сетки относительно этого фиксированного состояния $J = \phi_2^* / \phi_2$. Отсюда и из определения инвариантов (14) находим

$$I_1 = (\phi_2 / \phi_2^*)^{-2/3} \hat{I}_1, \quad I_2 = (\phi_2 / \phi_2^*)^{-4/3} \hat{I}_2 \quad (35)$$

Произведя замену переменных в выражении (34) по формулам (35), приходим к представлению свободной энергии в виде (18).

Проиллюстрируем данную процедуру на примере теории полимерных сеток Флори–Ренера [15]. Ее исходное выражение плотности свободной энергии, записанное относительно сухого состояния материала ($\phi_2^* = 1$), имеет вид

$$f = RT \left(n_1 \ln \phi_1 + \chi n_1 \phi_2 + \frac{1}{2} n_2 I_1 \right),$$

где T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная, χ – параметр Флори–Хаггинса. Для простоты здесь опущены некоторые несущественные для дальнейшего изложения коэффициенты и слагаемые. Произведя замену пе-

ременных по формулам (35), получаем выражение

$$f = RT \left(n_1 \ln \phi_1 + \chi n_1 \phi_2 + \frac{1}{2} n_2 \phi_2^{-2/3} \hat{I}_1 \right) \quad (36)$$

Применив к нему формулы (19), (20), (27), (30), находим тензор напряжений Коши, осмотическое давление и осмотический тензор напряжений:

$$\mathbf{T} = RT V_2^{-1} \phi_2^{1/3} \left(\hat{\mathbf{B}} - \frac{1}{3} \hat{I}_1 \mathbf{E} \right) - p \mathbf{E} \quad (37)$$

$$\pi = -RT V_1^{-1} \left(\ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2 + \frac{1}{3} Z^{-1} \phi_2^{1/3} \hat{I}_1 \right) \quad (38)$$

$$\mathbf{\Pi} = RT V_1^{-1} \left[Z^{-1} \phi_2^{1/3} \hat{\mathbf{B}} + (\ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2) \mathbf{E} \right], \quad (39)$$

где безразмерный параметр $Z = V_2/V_1$. Для слабо сшитых полимерных сеток и низкомолекулярных растворителей $Z \gg 1$. При выводе данных уравнений была использована формула (11), а в окончательных выражениях – соотношения (10).

Рассмотрим поведение осмотического давления и осмотического тензора напряжений при больших степенях набухания полимерной сетки. В таком случае $\phi_2 \ll 1$, и это позволяет воспользоваться разложением

$$\ln \phi_1 = \ln(1 - \phi_2) = -\phi_2 - \frac{1}{2} \phi_2^2 - \frac{1}{3} \phi_2^3 + O(\phi_2^4) \quad (40)$$

Подставив его в формулы (38), (39) и ограничившись квадратичными по ϕ_2 членами, получаем

$$\pi = -RT V_1^{-1} \left(\frac{1}{3} Z^{-1} \phi_2^{1/3} \hat{I}_1 - b \phi_2^\alpha \right) \quad (41)$$

$$\mathbf{\Pi} = RT V_1^{-1} \left(Z^{-1} \phi_2^{1/3} \hat{\mathbf{B}} - b \phi_2^\alpha \mathbf{E} \right), \quad (42)$$

где $\alpha = 2$ и $b = 1/2 - \chi$. Асимптотические формулы справедливы при $\chi < 1/2$, т.е. для хороших растворителей. При $\chi = 1/2$ для так называемых тетра-растворителей параметр $b = 0$. В данном случае в формуле (40) необходимо учесть следующий член разложения. Это приводит к тем же выражениям (41), (42), в которых $\alpha = 3$ и $b = 1/3$.

Теория Флори–Ренера, а следовательно и асимптотические выражения (41), (42), основаны на теории среднего поля и не учитывают наличие

корреляций между полимерными цепями. Более точное асимптотическое выражение осмотического давления для полуразбавленных полимерных растворов предложено Де Клуазо в рамках концепции скейлинга [16]. Согласно его теории, для хороших растворителей $\alpha = 9/4$. Набухшие в хорошем растворителе полимерные сетки во многом ведут себя как полуразбавленные полимерные растворы, поэтому можно ожидать, что скейлинговый закон Де Клуазо справедлив и для них. Тогда в асимптотических выражениях (40)–(42) следует положить $\alpha = 9/4$.

МЕХАНИКА НЕОДНОРОДНО НАБУХШИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

Цель данного и следующего разделов – продемонстрировать, как работает развитый выше формализм при описании деформирования и набухания полимерных сеток. Ниже это сделано на примере одноосного и двуосного растяжения плоского образца в атмосфере и в среде растворителя в рамках модели Флори–Ренера.

Пусть неоднородно набухший плоский образец эластомера или полимерного геля подвергается одноосному растяжению в продольном направлении. Выясним, какое напряженно-деформированное состояние возникнет в образце и какова будет его упругая реакция. Сделаем следующие допущения. Толщина образца много меньше его остальных размеров, поэтому образец будем рассматривать как бесконечно протяженный плоский слой. Растворитель – нелетучий, а растяжение образца осуществляется в атмосфере, причем оно происходит достаточно быстро (по сравнению со скоростью диффузионных процессов), поэтому общее количество растворителя в образце, объем образца и распределение в нем растворителя в процессе деформирования не меняются. Распределение растворителя симметрично относительно продольной плоскости, проходящей через центр образца, и не зависит от продольных координат.

В качестве отсчетного выберем произвольное натуральное состояние образца. В центр образца поместим декартову систему координат x_k и свяжем ее с полимерной матрицей. Ось x_1 направим поперек слоя, а оси x_2, x_3 – вдоль. Эти координаты будем использовать в качестве материальных. Ра-

диус-вектор, определяющий отсчетную конфигурацию образца, представим в виде

$$\mathbf{r} = \sum_{k=1}^3 x_k \mathbf{e}_k, \quad (43)$$

где $\mathbf{e}_k$ – ортонормированный декартов базис. Видно, что основной и взаимный базисы здесь совпадают: $\mathbf{r}_k = \mathbf{r}^k = \mathbf{e}_k$. Распределение растворителя в образце зададим функцией

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

($2h$ – толщина образца в отсчетном состоянии).

Предполагая, что образец подвергается растяжению вдоль оси x_3 и исходя из симметрии задачи, деформированное состояние (текущую конфигурацию) запишем в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= \sum_{k=1}^3 X_k \mathbf{e}_k, \quad X_1 = X_1(x_1), \\ X_2 &= \lambda_2 x_2, \quad X_3 = \lambda_3 x_3 \end{aligned} \quad (44)$$

Здесь 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. Используя соотношения (1)–(3), (43), (44), найдем, что мера Фингера и мера деформации искажения формы имеют вид (14), (16), где относительное (локальное) поперечное удлинение слоя $\lambda_1(x_1) = X_1'(x_1)$. С помощью равенства (7) выразим его через объемные деформации материала:

$$\lambda_1(x_1) = J(x_1)/(\lambda_2 \lambda_3) \quad (45)$$

Тензор напряжений Коши и мера Фингера соосны, поэтому

$$\mathbf{T} = \sum_{k=1}^3 \sigma_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \quad (46)$$

(σ_k – главные компоненты тензора напряжений Коши, которые зависят только от координаты x_1). Уравнение механического равновесия (23) и граничное условие (25), задающее нагружение слоя на боковой поверхности $x_1 = \pm h$, в этом случае приобретают простой вид

$$\partial \sigma_k / \partial x_1 = 0, \quad \sigma_1 = 0 \quad \text{при} \quad x_1 = \pm h,$$

откуда следует, что

$$\sigma_1 = 0 \quad (47)$$

Условия нагружения образца в продольных направлениях запишем следующим образом:

$$\langle \sigma_2^0 \rangle = 0, \quad P = \langle \sigma_3^0 \rangle \quad (48)$$

Здесь угловыми скобками обозначена операция вида $\langle \dots \rangle = (2h)^{-1} \int_{-h}^h \dots dx_1$; σ_k^0 – механические напряжения, отнесенные к единичной площади отсчетной конфигурации. Они определяются равенством [14]

$$\sigma_k^0 = J \lambda_k^{-1} \sigma_k \quad (49)$$

Величина P , характеризующая упругую реакцию образца, – это средняя сила, действующая на единицу площади его сечения в отсчетной конфигурации. Первое из условий (48) означает, что вдоль оси x_2 образец механическому нагружению не подвергается.

К системе уравнений (45), (47), (48) необходимо добавить физическое соотношение для σ_k . Для этого обратимся к модели Флори–Ренера. Используя равенства (16), (37), (46), находим

$$\sigma_k = RT V_2^{-1} \phi_2^{1/3} \left(\hat{\lambda}_k^2 - \frac{1}{3} \hat{I}_1 \right) - p \quad \text{при} \quad k = 1, 2, 3 \quad (50)$$

Отсюда с помощью уравнения (47) выразим давление p и подставим его в выражения для σ_2 , σ_3 . В результате имеем

$$\sigma_k = RT V_2^{-1} \phi_2^{1/3} (\hat{\lambda}_k^2 - \hat{\lambda}_1^2) \quad \text{при} \quad k = 2, 3 \quad (51)$$

Используя равенства (9), (17), (45), (49), получаем

$$\begin{aligned} \sigma_k^0 &= G(\lambda_k - J^2 \lambda_2^{-2} \lambda_3^{-2} \lambda_k^{-1}), \\ G &= RT V_2^{-1} (\phi_2^0)^{1/3} \quad \text{при} \quad k = 2, 3, \end{aligned} \quad (52)$$

где G – модуль сдвига материала в отсчетном состоянии. Из первого уравнения (48) и соотношения (52) имеем

$$\lambda_2^4 = \langle J^2 \rangle \lambda_3^{-2} \quad (53)$$

Отсюда и из второго уравнения (48) находим упругую реакцию образца

$$P = G(\lambda_3 - \lambda_3^{-2} \langle J^2 \rangle^{1/2}) \quad (54)$$

Данное 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 со временем в результате диффузии растворитель равномерно распределится в объеме материала и его конечная (равновесная) реакция, согласно выражению (54), равна $\bar{P} = G(\lambda_3 - \lambda_3^{-2} J_0)$, где константа $J_0 = \langle J \rangle$ представляет собой отношение объемов материала в конечном и исходном состояниях. В качестве отсчетного можно выбрать натуральное состояние, относительно которого $J_0 = \langle J \rangle = 1$. Тогда реакция однородно набухшего образца, как и следовало ожидать, будет описываться классической формулой

$$\bar{P} = G(\lambda_3 - \lambda_3^{-2}) \quad (55)$$

Интересно сравнить данное значение с величиной реакции неоднородно набухшего образца (48). Функцию $J(x)$ представим в виде $J = 1 + \theta(x)$. В силу выбора отсчетного состояния и условия сохранения объема образца $\langle \theta \rangle = 0$, 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

$$\bar{P} - P = G\lambda_3^{-2} [(1 + \langle \theta^2 \rangle)^{1/2} - 1] \geq 0 \quad (56)$$

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

Случай двуосного растяжения образца вдоль осей x_2 и x_3 рассматривается аналогичным образом и приводит к тем же выражениям (43)–(47). Различие состоит в том, что его продольные

удлинения λ_2, λ_3 здесь считаются заданными, а условия нагружения (48) должны быть записаны в виде

$$P_2 = \langle \sigma_2^0 \rangle, \quad P_3 = \langle \sigma_3^0 \rangle \quad (57)$$

Соотношения (49)–(53) остаются в силе. Величины P_2, P_3 , характеризующие упругую реакцию образца в соответствующих направлениях, определяются из уравнений (52) и (57):

$$P_k = G(\lambda_k - \langle J^2 \rangle \lambda_2^{-2} \lambda_3^{-2} \lambda_k^{-1}) \quad \text{при } k = 2, 3$$

В случае симметричного двуосного растяжения $\lambda_2 = \lambda_3$ и $P_2 = P_3 = P$, поэтому данная формула приобретает вид

$$P = G(\lambda_3 - \langle J^2 \rangle \lambda_3^{-5}) \quad (58)$$

Те же рассуждения, используемые при выводе неравенства (56), позволяют установить, что

$$\bar{P} - P = G\lambda_2^{-5} \langle \theta^2 \rangle \geq 0, \quad (59)$$

где $\bar{P} = G(\lambda_2 - \lambda_2^{-5})$ – упругая реакция образца с однородным распределением растворителя.

Если образец не подвергается внешнему механическому нагружению, то $P = 0$. Приравняв правую часть уравнения (58) нулю, находим относительное удлинение слоя, вызванное неоднородным распределением растворителя:

$$\lambda_2 = \lambda_3 = \langle J^2 \rangle^{1/6}$$

Отсюда имеем

$$\lambda_2 = \lambda_3 = (1 + \langle \theta^2 \rangle)^{1/6} \geq 1 \quad (60)$$

Это неравенство означает, что по мере выравнивания концентрации растворителя в образце его продольные деформации уменьшаются.

Аналогичные неравенства можно получать и анализировать в рамках других моделей высокоэластичности. Их нетрудно проверить экспериментально в опытах с нелетучими жидкостями. Результаты такой проверки могут быть использованы для качественной оценки адекватности различных моделей высокоэластичности полимерных сеток.

ДЕФОРМИРОВАНИЕ И НАБУХАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК В СРЕДЕ РАСТВОРИТЕЛЯ

Пусть тот же плоский образец помещен в растворитель и находится с ним в термодинамическом равновесии. Затем, оставаясь в среде растворителя, этот образец подвергается одноосному растяжению. При достаточно быстром растяжении его начальная упругая реакция описывается формулой (55). Однако растяжение образца нарушает термодинамическое равновесие системы и приводит к дополнительному поглощению растворителя. После завершения диффузионного процесса он перейдет в новое термодинамически равновесное состояние. Выясним, как изменится равновесная степень набухания образца и его упругая реакция.

Отметим, что в термодинамике полимерных растворов и в теории Флори–Ренера в частности, химический потенциал жидкой фазы растворителя полагается равным нулю. Как известно, это достигается путем перехода от полных термодинамических функций к так называемым функциям смешения. Далее для простоты будем считать, что $\pi_* = 0$, т.е. будем полагать, что образец находится в контакте с жидкой фазой растворителя. Рассмотрение общего случая $\pi_* \neq 0$ не составляет особого труда и сводится к добавлению в соответствующие уравнения равновесия дополнительно слагаемого π_* .

В качестве отсчетного выберем равновесно набухшее состояние механически ненагруженного образца. Равновесная концентрация растворителя в этом состоянии определяется из уравнения (33). С учетом $\pi_* = 0$ и соотношения (38) оно дает известное уравнение Флори–Ренера

$$\ln(1 - \phi_E) + \phi_E + \chi \phi_E^2 + Z^{-1} \phi_E^{1/3} = 0,$$

из решения которого можно определить объемную долю полимера ϕ_E в равновесно набухшем состоянии материала. Выражение (41) приводит к асимптотической формуле

$$\phi_E = (bZ)^{-\frac{3}{3\alpha-1}}, \quad (61)$$

описывающей равновесное набухание полимерных сеток при $\phi_E \ll 1$.

Будем полагать, что образец деформируется вдоль оси x_3 . Тогда отсчетная и текущая конфигурации образца характеризуется теми же соотношениями (43), (44) и, следовательно, как и ранее мера деформации, тензор напряжений Коши и осмотический тензор напряжений имеют диагональный вид (14), (16), (46). В силу соотношения (29) и равенства $\pi_* = 0$

$$\mathbf{T} = \mathbf{P} \quad (62)$$

Из общих соображений ясно, что равновесное состояние образца однородное. В этом случае относительные удлинения λ_k и тензоры $\mathbf{T}$, $\mathbf{P}$ от координат не зависят, уравнение термодинамического равновесия (31) выполняется тождественно, а условия (32) дают следующую систему уравнений:

$$P_1 = P_2 = 0, \quad \bar{P} = J\lambda_3^{-1}P_3 \quad (63)$$

Здесь P_k – компоненты осмотического тензора напряжений; $\bar{P}$ – равновесное значение силы, действующей вдоль оси растяжения x_3 на единицу площади сечения образца в отсчетной конфигурации. Первое уравнение (63) означает, что вдоль осей x_1, x_2 образец механическому нагружению не подвергается, а сам образец находится в термодинамическом равновесии с растворителем. Тогда поперечные удлинения образца равны: $\lambda_1 = \lambda_2$. С помощью равенства (7) выразим их через объемные деформации материала:

$$\lambda_1 = \lambda_2 = (J\lambda_3^{-1})^{1/2} \quad (64)$$

Из выражений (16) и (39) находим

$$P_k = RTV_1^{-1}(Z^{-1}\phi_2^{1/3}\hat{\lambda}_k^2 + \ln\phi_1 + \phi_2 + \chi\phi_2^2) \quad (65)$$

Используя равенства (9), (17), (64), (65), $\phi_2^0 = \phi_E$ и тождество $P_3 = P_2 - P_1$, уравнения (63) запишем в виде

$$Z^{-1}\phi_E^{1/3}\lambda_3^{-1} + \ln\phi_1 + \phi_2 + \chi\phi_2^2 = 0, \quad \phi_2 = \phi_E/J \quad (66)$$

$$\bar{P} = G_E(\lambda_3 - \lambda_3^{-2}J), \quad (67)$$

где $G_E = RTV_2^{-1}\phi_E^{1/3}$ – модуль сдвига материала в отсчетном состоянии. Соотношение (67) описывает равновесную упругую реакцию образца.

Объемная деформация J характеризует порождаемое растяжением дополнительное набухание образца. Уравнение (66) в неявном виде определяет зависимость равновесного набухания материала от степени его растяжения.

Обратимся к приближенному выражению осмотического тензора напряжений (42). Используя те же преобразования, что и при выводе уравнений (66), (67), а также равенство (61), приходим к формуле (67) и асимптотическому соотношению

$$J = \lambda_3^{1/\alpha}, \quad (68)$$

которое описывает равновесное набухание одноосно деформированных полимерных сеток в хороших и тета-растворителях при $\phi_2 \ll 1$. Подставив его в (67), получаем

$$\bar{P} = G_E \left(\lambda_3 - \lambda_3^{-2 + \frac{1}{\alpha}} \right) \quad (69)$$

Отсюда видно, что при деформировании в хороших растворителях полимерные сетки могут испытывать значительные объемные деформации, вызванные дополнительным поглощением жидкости. Вследствие этого равновесная упругая реакция образца оказывается заметно меньшей по сравнению с начальной упругой реакцией, возникающей при его “мгновенном” растяжении. Выражения (66)–(69) справедливы не только для плоского слоя, но и для образцов призматической и цилиндрической формы. Они также описывают поведение полимерных сеток в условиях одноосного сжатия. Из них, в частности, следует, что сжатие набухшего образца приводит к “выдавливанию” из него растворителя.

Случай двуосного растяжения плоского образца в растворителе рассматривается аналогичным образом. Общие уравнения равновесия имеют вид

$$\Pi_1 = 0, \quad \bar{P}_2 = J\lambda_2^{-1}\Pi_2, \quad \bar{P}_3 = J\lambda_3^{-1}\Pi_3$$

Подстановка сюда выражений (69) и несложные преобразования приводят к следующим уравнениям:

$$Z^{-1}\phi_E^{1/3}J\lambda_2^{-2}\lambda_3^{-2} + \ln\phi_1 + \phi_2 + \chi\phi_2^2 = 0, \quad (70)$$

$$\phi_2 = \phi_E/J$$

$$\bar{P}_k = G_E(\lambda_k - \lambda_2^{-2}\lambda_3^{-2}\lambda_k^{-1}J^2) \quad \text{при } k = 2, 3 \quad (71)$$

Выражение осмотического тензора напряжений (42) дает приближенное соотношение

$$J = (\lambda_2\lambda_3)^{\frac{2}{\alpha+1}} \quad (72)$$

При симметричном двуосном растяжении $\lambda_2 = \lambda_3$, $\bar{P}_2 = \bar{P}_3 = \bar{P}$, и уравнения (70)–(72) приобретают вид

$$Z^{-1}\phi_E^{1/3}J\lambda_3^{-4} + \ln\phi_1 + \phi_2 + \chi\phi_2^2 = 0, \quad (73)$$

$$\phi_2 = \phi_E/J$$

$$\bar{P} = G_E(\lambda_3 - \lambda_3^{-5}J^2) \quad (74)$$

$$J = \lambda_3^{\frac{4}{\alpha+1}} \quad (75)$$

Вывод выражений (68), (69), (72), (75) основан на применении формулы для ϕ_E (61), поэтому они справедливы только тогда, когда в качестве отсчетного выбрано состояние материала, набухшего до равновесия в жидком растворителе. Что касается соотношений (66), (67), (70), (71), (73) и (74), то при их выводе какие-либо специфические свойства отсчетного состояния не учитывались. Единственное используемое соотношение $\phi_2 = \phi_E/J$, в котором явно присутствует характеристика отсчетного состояния ϕ_E , осуществляет “привязку” инвариантных выражений (65) к выбранному отсчетному состоянию. Если выбрано другое отсчетное состояние материала с объемной долей полимера ϕ_2^0 , то, согласно условию несжимаемости (9), $\phi_2 = \phi_2^0/J$. Отсюда следует, что выражения, описывающие равновесное набухание деформированных полимерных сеток относительно произвольного натурального отсчетного состояния, получаются из равенств (66), (67), (70), (71), (73) и (74) путем формальной замены в них ϕ_E на ϕ_2^0 . Во многих случаях они оказываются более удобными и наглядными. Покажем это на примере описания равновесного набухания плоского слоя, скрепленного с недеформируемым основанием.

Рассмотрим “сухой” или частично набухший слой эластомера или полимерного геля, объем-

ная доля полимера в котором равна ϕ_2^0 . Его недеформированное состояние выберем в качестве отсчетного. Пусть слой приклеивается к жесткой подложке и помещается в растворитель. В процессе поглощения растворителя он может деформироваться только в поперечном направлении, а его продольные удлинения λ_2, λ_3 , сформированные в момент приклеивания образца, оказываются фиксированными. Уравнения, описывающие равновесное состояние слоя и действующие в нем продольные напряжения, получаем из выражений (70), (71) с помощью замены $\phi_E \rightarrow \phi_2^0$:

$$Z^{-1}(\phi_2^0)^{1/3} J \lambda_2^{-2} \lambda_3^{-2} + \ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2 = 0, \quad (76)$$

$$\phi_2 = \phi_2^0 / J$$

$$\bar{P}_k = G(\lambda_k - \lambda_2^{-2} \lambda_3^{-2} \lambda_k^{-1} J^2) \quad \text{при } k = 2, 3, \quad (77)$$

где $G = RTV_2^{-1}(\phi_2^0)^{1/3}$ – модуль сдвига материала в отсчетном состоянии. Если образец приклеен к подложке в недеформированном состоянии, то $\lambda_2 = \lambda_3 = 1$. Если к тому же в исходном состоянии растворитель в материале отсутствовал, то $\phi_2^0 = 1$, $\phi_2 = 1/J$ и уравнения (76), (77) приобретают вид

$$Z^{-1} \phi_2^{-1} + \ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2 = 0,$$

$$\bar{P}_2 = \bar{P}_3 = G(1 - \phi_2^{-2})$$

Здесь $G = RTV_2^{-1}$ – модуль сдвига “сухого” материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, деформационное поведение полимерных сеток, содержащих растворитель или взаимодействующих со средой растворителя, описывается краевыми задачами, аналогичными по своей форме задачам теории упругости. В частности, краевая задача, характеризующая напряженно-деформированное состояние сетчатого материала, находящегося в термодинамическом равновесии с растворителем, оказалась полностью аналогичной статической задаче теории упругости для упругого сжимаемого материала. Роль тензора напряжений в ней играет осмотический тензор напряжений, который содержит ин-

формацию о термодинамических и упругих свойствах системы полимерная сетка–растворитель. Сжимаемость материала связана с поглощением или перераспределением растворителя.

Подчеркнем, что эта аналогия достигается только в рамках используемого в работе приближения несжимаемости смеси. Для высокоэластичных полимерных сеток оно вполне оправдано, поскольку деформации, связанные с собственной сжимаемостью полимера и жидкости, как правило, ничтожно малы по сравнению со сдвиговыми деформациями и теми объемными деформациями, которые вызваны набуханием материала.

Установленная аналогия может быть полезной, например, при изучении термодинамически равновесных, сложнапряженных состояний полимерных сеток, поскольку она дает возможность применять уже известные в теории упругости решения соответствующих задач. Особенно ценной эта аналогия может оказаться при разработке методов исследования упругих и термодинамических свойств полимерных сеток. В данном случае для изучения термодинамически равновесных состояний системы полимерная сетка–растворитель она позволяет заимствовать экспериментальные методы из механики деформируемого твердого тела. Однако их применение потребует проведения довольно продолжительных экспериментов, поскольку термодинамическое равновесие в такой системе устанавливается очень медленно.

С помощью предложенного формализма можно также развивать качественные методы изучения свойств полимерных сеток, используя для этой цели экспериментальные данные о деформационном поведении неоднородно набухших образцов различной геометрии и неравенства типа (56), (59), (60).

Исходная постановка задач здесь дана в общем виде и безотносительно к какой-либо конкретной модели полимерных сеток, что позволяет использовать различные модели полимерных сеток. Соответствующие им выражения для тензора упругих напряжений и осмотического тензора напряжений можно получать с помощью описанной процедуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P.J., Rehner J. // J. Chem. Phys. 1944. V. 12. № 10. P. 412.
2. Treloar L.R.G. The Physics of Rubber Elasticity. Oxford: Clarendon Press, 1975.
3. Treloar L.R.G. // Polymer. 1972. V. 13. № 5. P. 195.
4. Валуев Л.И., Валуева Т.А., Валуев И.Л., Платэ Н.А. // Успехи биологич. химии. 2003. Т. 43. С. 307.
5. Nishino M., Gong J., Osada Y. // Bioseparation. 1999. V. 7. № 4–5. P. 269.
6. Мусеев Ю.В., Заиков Г.Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М.: Химия, 1979.
7. Queslel J.P., Mark J.E. // Adv. Polym. Sci. 1985. V. 71. P. 229.
8. Erman B. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 6. P. 893.
9. Sekimoto K. // Physica A. 1998. V. 249. № 1–2. P. 262.
10. Rajagopal K.R., Tao L. Mechanics of Mixtures. Singapore: World Scientific, 1995.
11. Truesdell C., Toupin R. The Classical Field Theories. Handbuch der Physik. Berlin: Springer-Verlag, 1960. V. III/3.
12. Денисюк Е.Я., Терешатов В.В. // Прикл. механика и техн. физика. 1997. Т. 38. № 6. С. 113.
13. Денисюк Е.Я., Терешатов В.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 1. С. 71.
14. Лурье А.И. Нелинейная теория упругости. М.: Наука, 1980.
15. Flory P.J., Rehner J. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. № 11. P. 512.
16. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.

Deformation Behavior of Polymer Networks Containing or Interacting with a Solvent

E. Ya. Denisyuk

*Institute of Continuous Media Mechanics, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Akademika Koroleva 1, Perm, 614013 Russia
e-mail: denisyuk@icmm.ru*

Abstract—General formalism to describe both equilibrium and nonequilibrium states of polymer networks containing a solvent or interacting with the solvent medium is proposed. Two classes of problems have been formulated. It is necessary to determine the stress-strain state of an inhomogeneously swollen material in one case and that of a statically loaded material occurring in thermodynamic equilibrium with the solvent in the other case. The state of the swollen material is characterized in terms of the global mechanical stress tensor and the solvent chemical potential. In the case of incompressible material and liquid, an osmotic stress tensor is introduced. A method for deriving physical expressions for the mechanical stress tensor, the chemical potential, and the osmotic stress tensor is proposed on the basis of the known free energy relations that follow from different theories of rubber elasticity. The efficacy of the general formalism is demonstrated using particular examples in which the deformation behavior and the equilibrium swelling of mechanically loaded polymer networks are considered.