

ПРОЦЕССЫ МАССОПЕРЕНОСА ЖИДКОСТЕЙ В НЕЛИНЕЙНО-УПРУГИХ НАБУХАЮЩИХ МАТЕРИАЛАХ, ИНДУЦИРУЕМЫЕ МЕХАНИЧЕСКИМ НАГРУЖЕНИЕМ СИСТЕМЫ

Е.Я. Денисюк

Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь

Аннотация

На основе нелинейной теории механо диффузии и термодинамики полимерных растворов построена система уравнений и определяющих соотношений, описывающая диффузионные процессы переноса жидкостей в полимерных гелях и пластифицированных эластомерах, порождаемые неоднородными полями механических напряжений и деформаций материала. Установлены условия генерации диффузионных потоков. Сформулирована математическая модель диффузионного процесса в цилиндрическом образце полимерного геля, подвергнутом кручению. На ее примере изучен процесс миграции растворителя и порождаемая им эволюция напряженно-деформированного состояния материала.

PROCESSES OF MASS-TRANSFER OF LIQUIDS IN HYPERELASTIC SWELLABLE MATERIALS INDUCED BY MECHANICAL LOADING OF THE SYSTEM

The system of equations and constitutive relations describing processes of diffusion of solvents in polymer gels and elastomers induced by non-uniform fields of stress and strain is formulated. The conditions of generation of diffusion flux in such materials are established. The mathematical model of diffusion process in cylindrical gel under torsion is derived. The migrations processes of solvent in gels are studied by this model.

1. ВВЕДЕНИЕ

Процессы деформирования и массопереноса в твердых телах взаимосвязаны. Внедрение диффундирующего вещества в твердое тело порождает в нем внутренние напряжения, которые могут влиять на диффузионную кинетику переноса вещества. Возможно обратное явление: механическое нагружение способно вызывать диффузию растворенного в материале вещества и приводить к его неоднородному распределению в объеме материала. Такие явления называются механо диффузионными, а их теория основана на синтезе механики деформируемого твердого тела и теории диффузии.

Наиболее ярко механо диффузионные явления проявляются в высокоэластичных сетчатых полимерах – химически сшитых эластомерах и полимерных гелях. На молекулярном уровне такие материалы представляют собой пространственную сетку, состоящую из длинных и гибких макромолекулярных цепей, соединенных между собой химическими связями. Межцепное пространство полимерной сетки может заполнять низкомолекулярная жидкость (растворитель).

Эластомеры и полимерные гели могут поглощать органические и неорганические растворители, многократно (в десятки и сотни раз) увеличиваясь в объеме. При этом они не растворяются в жидкости (этому препятствует полимерная сетка), а лишь ограниченно набухают. В набухом состоянии они сохраняют свою форму и способность испытывать большие обратимые упругие деформации (свойство высокоэластичности). Благодаря этим качествам полимерные гели используются во многих современных технологиях [1].

Набухшие в растворителе сетчатые полимеры весьма чувствительны к механическому нагружению, например, сжимающие нагрузки вызывают эксудацию (выдавливание) растворителя, а растяжение материала в среде растворителя приводит к дополнительному поглощению жидкости. При более сложном нагруже-

нии возникающие в материале неоднородные поля механических напряжений способны вызывать миграцию растворителя и в конечном итоге формировать равновесное напряженно-деформированное состояние материала с неоднородным распределением растворителя в его объеме.

Настоящая работа посвящена изучению миграционных процессов и явлений в высокоэластичных, набухающих полимерных материалах. Здесь предложена система уравнений и определяющих соотношений, описывающая связанные процессы диффузионного переноса жидкости и деформирования упругой матрицы в сетчатых полимерах. Установлены условия генерации диффузионных потоков, порождаемые неоднородными полями механических напряжений и деформаций материала. Сформулирована математическая модель диффузионного процесса в цилиндрическом образце полимерного геля, подвергнутом кручению. На ее примере изучен процесс миграции растворителя и порождаемая им эволюция напряженно-деформированного состояния материала.

2. УРАВНЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СООТНОШЕНИЯ НЕЛИНЕЙНОЙ ТЕОРИИ МЕХАНОДИФфуЗИИ

Теория, описывающая связанные процессы диффузии жидкости и деформирования упругой матрицы в нелинейно-упругих материалах, строится в результате объединения нелинейной теории упругости, теории диффузии и термодинамики растворов [2, 3]. Для несжимаемого упругого материала и несжимаемой жидкости ее основные уравнения имеют следующий вид:

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

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

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

$$\mathbf{j} = -\phi_1 \mathbf{K} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{\Pi}), \quad (4)$$

$$\phi_2 = \phi_2^0 / J, \quad (5)$$

где n_1, n_2 – концентрация растворителя и вещества упругой матрицы соответственно; $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$ – поле скоростей движения жидкости и упругой матрицы соответственно; \mathbf{j} – плотность диффузионного потока растворителя; \mathbf{T} – тензор напряжений Коши; \mathbf{K} – положительно определенный тензор второго ранга, характеризующий проницаемость материала и в общем случае зависящий от концентрации растворителя и деформаций материала; $\mathbf{\Pi}$ – осмотический тензор напряжений; ϕ_1, ϕ_2 – объемная доля растворителя и вещества упругой матрицы соответственно; ϕ_2^0 – объемная доля упругой матрицы в отсчетном состоянии; $J = \det \mathbf{F}$ – локальная объемная степень набухания материала относительно отсчетного состояния, в качестве которого может быть использовано любое механически ненагруженное состояние материала с однородным распределением жидкости в его объеме; \mathbf{F} – градиент деформации материала; $D/Dt = \partial/\partial t + \mathbf{v}_2 \cdot \nabla$ – материальная производная по времени.

Первые два соотношения – это уравнения переноса растворителя и баланса вещества упругой матрицы соответственно; уравнение (3) является условием механического равновесия смеси; соотношение (4) – физическое уравнение для плотности диффузионного потока жидкости; равенство (5) – условие несжимаемости смеси, которое означает, что единственной причиной изменения объема материала является поглощение или перераспределение растворителя.

Тензор напряжений Коши и осмотический тензор напряжений выражаются через плотность свободной энергии смеси

$$f = f(\mathbf{F}, n_1, n_2) \quad (6)$$

следующим образом:

$$\mathbf{T} = \mathbf{F}^T \cdot (\partial f / \partial \mathbf{F})_{n_1, n_2} - p \mathbf{E}, \quad (7)$$

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

$$\pi = -V_1^{-1} (\partial f / \partial n_1). \quad (9)$$

Здесь p – гидростатическое давление; π – осмотическое давление растворителя; V_1 – мольный объем растворителя; \mathbf{E} – единичный тензор.

3. УПРУГИЕ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Чтобы применить описанную выше теорию к описанию механодиффузионных процессов в сетчатых полимерах, необходимо иметь конкретные соотношения для тензора напряжений Коши, осмотического тензора напряжений и коэффициента проницаемости материала, которые в данном случае образуют полный набор уравнений состояния системы.

Если свободная энергия системы «полимерная сетка – растворитель» известна, то выражения тензора напряжений Коши и осмотического тензора напряжений выводятся с помощью формул (7)–(9). К настоящему времени разработано большое количество теоретических и эмпирических моделей высокоэластичности, описывающих различные аспекты механического и термодинамического поведения сетчатых по-

лимеров. Одна из наиболее часто используемых в физической химии полимеров моделей полимерных сеток является теория Флори – Ренера. Вытекающие из нее определяющие соотношения имеют следующий вид:

$$f = RT \left(n_1 \ln \phi_1 + \chi n_1 \phi_1 + 0.5 n_2 \phi_2^{-2/3} \hat{I}_1 \right),$$

$$\mathbf{T} = RT V_2^{-1} \phi_2^{1/3} \left(\hat{\mathbf{B}} - 1/3 \hat{I}_1 \mathbf{E} \right) - p \mathbf{E}, \quad (10)$$

$$\mathbf{\Pi} = RT V_1^{-1} \left[Z^{-1} \phi_2^{1/3} \hat{\mathbf{B}} + \left(\ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2 \right) \mathbf{E} \right], \quad (11)$$

$$\pi = -RT V_1^{-1} \left(\ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2 + 1/3 Z^{-1} \phi_2^{1/3} \hat{I}_1 \right), \quad (12)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; V_1, V_2 – мольный объем растворителя и цепей полимерной сетки соответственно; χ – параметр Флори – Хаггинса; $Z = V_2/V_1 \gg 1$ – безразмерный параметр; $\hat{\mathbf{B}}$ – мера деформации искажения формы материала. Она и ее инварианты определяются следующим образом:

$$\hat{\mathbf{B}} = \mathbf{B} / J^{2/3}, \quad (13)$$

$$\hat{I}_1 = I_1(\hat{\mathbf{B}}) = I_1 / J^{2/3}, \quad \hat{I}_2 = I_2(\hat{\mathbf{B}}) = I_2 / J^{4/3}, \quad (14)$$

где $\mathbf{B} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F}$ – мера деформации Фингера [4]; I_s – главные инварианты меры Фингера.

Величина параметра Флори – Хаггинса χ определяется термодинамическим качеством растворителя: при $\chi < 1/2$ растворитель является хорошим для данного полимера, случай $\chi > 1/2$ соответствует плохим растворителям и пограничное значение $\chi = 1/2$ отвечает так называемым тета-растворителям.

При больших степенях набухания материала объемная доля полимера $\phi_2 \ll 1$, и это обстоятельство позволяет воспользоваться разложением $\ln \phi_1 = \ln(1 - \phi_2)$ по степеням ϕ_2 :

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

В результате осмотический тензор напряжений приобретает вид

$$\mathbf{\Pi} = RT V_1^{-1} \left(Z^{-1} \phi_2^{1/3} \hat{\mathbf{B}} - b \phi_2^\alpha \mathbf{E} \right), \quad (15)$$

где $\alpha = 2$ и $b = 1/2 - \chi$. Асимптотическая формула (15) справедлива при $\chi < 1/2$, то есть для хороших растворителей. Для тета-растворителей $b = 0$, поэтому в $\ln(1 - \phi_2)$ необходимо учесть следующий член разложения. Это снова приводит к выражению (15), в котором $\alpha = 3$ и $b = 1/3$.

Теория Флори – Ренера, а следовательно и асимптотическое выражение (15), основаны на теории среднего поля и не учитывают наличие корреляций между полимерными цепями [5]. Согласно скейлинговой теории полимерных растворов для хороших растворителей показатель $\alpha = 9/4$ [5] (закон Де Клуазо).

Что касается тензора проницаемости, то, как экспериментально показано в работе [6], он описывается соотношением скейлингового типа

$$\mathbf{K} = K_0 \phi_2^{-\beta} \mathbf{E}, \quad (16)$$

где константа K_0 определяется свойствами материала и жидкости, а степенной показатель β от этих свойств практически не зависит и для различных материалов и растворителей имеет значение $\beta \approx 2.6 \pm 0.37$.

4. УСЛОВИЯ ГЕНЕРАЦИИ ДИФФУЗИОННЫХ ПОТОКОВ В НАСЫЩЕННЫХ ЖИДКОСТЬЮ УПРУГИХ МАТЕРИАЛАХ

Упругие и термодинамические свойства смеси, представляющей собой упругий материал и растворенную в нем жидкость, как это следует из общих соотношений (6)–(9) и модели (10)–(12), зависят от концентрации жидкости и от деформации упругой матрицы. В частности, функцией указанных параметров является осмотический тензор напряжений, который отвечает за термодинамику взаимодействия материала с жидкостью и характеризует состояние равновесия системы «упругий материал – жидкость». Согласно уравнению (4) движущей силой диффузии является его дивергенция, и она же служит количественной мерой, характеризующей отклонение системы от термодинамического равновесия. Действительно, если

$$\nabla \cdot \Pi = 0, \quad (17)$$

то диффузионные потоки жидкости в материале отсутствуют и смесь находится в состоянии термодинамического равновесия.

Термодинамическое равновесие смеси можно нарушить, подвергнув ее механическому нагружению. В общем случае это приведет к возникновению в материале неоднородных полей деформации и механических напряжений, которые могут нарушить равенство (17) сделать дивергенцию осмотического тензора отличным от нуля, что в свою очередь, инициирует диффузионный процесс и миграцию жидкости в объеме материала.

При статическом нагружении материала этот диффузионный процесс завершится, и система перейдет в новое термодинамически равновесное состояние, которое описывается уравнением (17) с соответствующими граничными условиями, задающими нагружение материала и его массообмен с окружающей средой. В этом состоянии растворитель может быть неоднородным образом распределен в объеме материала.

Ниже такого рода явления проиллюстрированы на модельной задаче о кручении цилиндрического образца полимерного геля, набухшего в хорошем растворителе.

5. МИГРАЦИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ В ЦИЛИНДРИЧЕСКОМ ОБРАЗЦЕ ПОЛИМЕРНОГО ГЕЛЯ, ПОДВЕРГНУТОМ КРУЧЕНИЮ

Рассмотрим полимерный гель цилиндрической формы, помещенный в хороший растворитель. Будем полагать, что в исходном состоянии материал не нагружен и находится в термодинамическом равновесии со средой растворителя. Затем образец подвергается мгновенному кручению и растяжению. Состояние деформированного образца, возникшее в начальный момент времени, оказывается термодинамически неравновесным. Это порождает диффузию растворителя, перераспределение его в объеме материала, а также приводит к экссудации (выдавливанию) жидкости из образца. Сформулируем математическую модель данного явления.

Образец геля будем рассматривать как бесконечно протяженный цилиндр. В качестве отсчетного выберем равновесно набухшее состояние механически не-

нагруженного образца. Введем цилиндрическую систему координат (r, φ, z) , которую свяжем с полимерной матрицей. Пространственное положение частиц полимерной матрицы в отсчетной конфигурации опишем радиус-вектором

$$\mathbf{r} = r\mathbf{e}_1^0 + z\mathbf{e}_3^0, \quad (18)$$

где \mathbf{e}_i^0 – ортонормированный базис цилиндрической системы координат в отсчетной конфигурации.

Положение частиц полимерной матрицы в деформированном состоянии (текущую конфигурацию) определим соотношениями

$$R = R(r, t), \quad \Phi = \varphi + \psi z, \quad Z = \lambda_3 z, \quad (19)$$

$$\mathbf{R} = R(r, t)\mathbf{e}_1 + \lambda_3 z\mathbf{e}_3. \quad (20)$$

Здесь (R, Φ, Z) – цилиндрические координаты, задающие пространственное положение частиц в деформированном состоянии; ψ – угол кручения, приходящийся на единицу длины цилиндра в отсчетной конфигурации; λ_3 – степень растяжения образца вдоль оси z ; радиус-вектор \mathbf{R} определяет текущую конфигурацию полимерной матрицы; \mathbf{e}_i – ортонормированный базис цилиндрической системы координат (R, Φ, Z) , являющийся образом базиса \mathbf{e}_i^0 при отображении (19). Он связан с ним соотношениями

$$\mathbf{e}_1 = \mathbf{e}_1^0 \cos \psi z + \mathbf{e}_2^0 \sin \psi z,$$

$$\mathbf{e}_2 = -\mathbf{e}_1^0 \sin \psi z + \mathbf{e}_2^0 \cos \psi z, \quad \mathbf{e}_3 = \mathbf{e}_3^0.$$

Отсюда находим градиент деформации и меру деформации Фингера и третий инвариант градиента деформации:

$$\mathbf{F} = \sum_{k=1}^3 \lambda_k \mathbf{e}_k^0 \mathbf{e}_k + \psi r \lambda_2 \mathbf{e}_2^0 \mathbf{e}_2, \quad (21)$$

$$\mathbf{B} = \lambda_1^2 \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1 + (1 + \psi^2 r^2) \lambda_2^2 \mathbf{e}_2 \mathbf{e}_2 + \lambda_3^2 \mathbf{e}_3 \mathbf{e}_3 + \psi r \lambda_2 \lambda_3 (\mathbf{e}_2 \mathbf{e}_3 + \mathbf{e}_3 \mathbf{e}_2), \quad (22)$$

$$\lambda_1 = R'(r, t), \quad \lambda_2 = R/r, \quad \lambda_3 = \text{const}, \quad (23)$$

$$J = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3. \quad (24)$$

Из выражений (23), (24) следует, что

$$R^2 = 2\lambda_3^{-1} \int_0^r J(r, t) r dr. \quad (25)$$

В начальном состоянии $J = 1$ и $R^2 = r^2/\lambda_3$.

Для описания процесса диффузии растворителя в цилиндрическом образце воспользуемся системой уравнений (1)–(5), которую с учетом соотношений (19)–(24) можно представить в следующем виде:

$$\frac{\partial J}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \lambda_1^{-1} J \varphi_1 K_{11} V_1 \left(\frac{1}{\lambda_1} \frac{\partial \Pi_{11}}{\partial r} - \frac{\Pi_{22} - \Pi_{11}}{r \lambda_2} \right) \right], \quad (26)$$

$$\frac{1}{\lambda_1} \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial r} - \frac{\sigma_{22} - \sigma_{11}}{r \lambda_2} = 0, \quad (27)$$

$$J(r, 0) = 1, \quad (28)$$

$$\sigma_{11} = 0, \quad \Pi_{11} = 0 \quad \text{при } r = r_0, \quad (29)$$

где r_0 – радиус ненагруженного образца; K_{ij} , Π_{ij} , σ_{ij} – физические компоненты тензора проницаемости, осмотического тензора напряжений и тензора напря-

жений Коши соответственно, которые определяются выражениями (10)–(12), (16). Соотношения (26), (27) – это уравнения диффузии и механического равновесия соответственно. Равенство (28) – начальное условие, которое означает, что в исходном состоянии растворитель равномерно распределен в объеме образца. Граничные условия (29) означают, что образец не подвергается механическому нагружению в радиальном направлении, и на границе его контакта со средой растворителя имеет место локальное термодинамическое равновесие.

Интегральными характеристиками процесса, которые можно измерить экспериментально, являются текущий радиус образца

$$R_0^2(t) = 2\lambda_3^{-1} \int_0^{r_0} J(r,t) r dr,$$

крутящий момент

$$M(t) = 2\pi \int_0^{R_0} \sigma_{23} R^2 dR = 2\pi \int_0^{r_0} \sigma_{23} \lambda_2^2 \lambda_1 r^2 dr,$$

сила, действующая вдоль оси z

$$P(t) = 2\pi \int_0^{R_0} \sigma_{33} R dR = 2\pi \int_0^{r_0} \sigma_{33} \lambda_1 \lambda_2 r dr.$$

Результаты численного решения задачи (26)–(29) представлены на рис. 1, 2 в безразмерном виде. В качестве радиальной координаты и времени здесь используются величины r/r_0 и $D/r_0^2 t$ соответственно. (D – коэффициент диффузии растворителя в равновесно набухшем, ненагруженном геле).

На рис. 1 показано как протекает процесс диффузии жидкости и как с течением времени формируется новое равновесное состояние геля с неоднородным распределением растворителя. Из рисунка видно, что при достаточно больших углах кручения жидкость выдавливается из центра образца и оказывается локализованной в окрестности его границы.

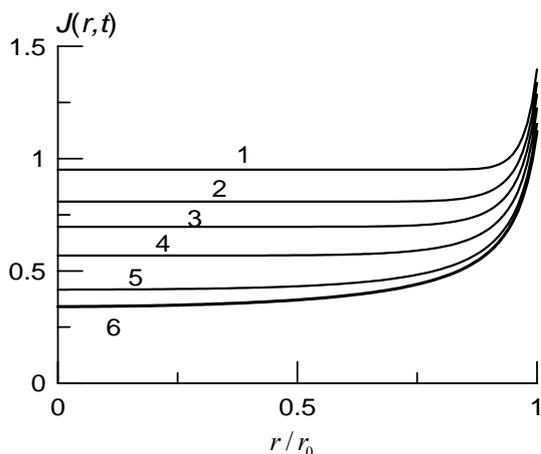


Рис. 1. Миграция растворителя в цилиндрическом образце полимерного геля, индуцированная его кручением:

1 – $t = 0.1$; 2 – $t = 0.5$; 3 – $t = 1.0$; 4 – $t = 2.0$; 5 – $t = 5.0$; 6 – $t = \infty$. Параметры: равновесная (исходная) объемная доля полимера в образце $\phi_E = 0.25$; степень растяжения образца $\lambda_3 = 3$; $\psi r_0 = 10$

На рис.2 приведены результаты расчета зависимости крутящего момента от времени при различных значениях угла кручения образца.

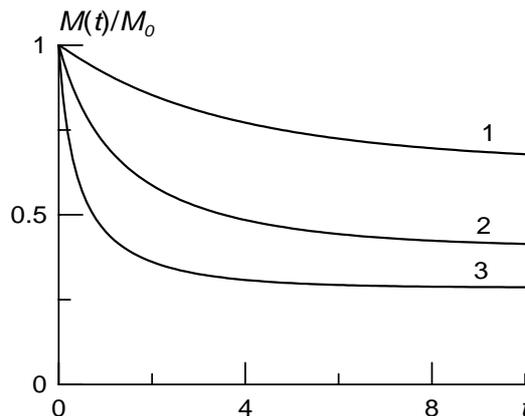


Рис. 2. Изменение крутящего момента от времени, порождаемое диффузией жидкости в цилиндре, подвергнутом кручению: 1 – $\psi r_0 = 5$; 2 – $\psi r_0 = 10$; 3 – $\psi r_0 = 20$. Параметры: $\lambda_3 = 3$; $\phi_E = 0.25$

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, в данной работе сформулирована система уравнений и определяющих соотношений, описывающая связанные процессы диффузии жидкости и деформирования упругой матрицы в высокоэластичных, набухающих материалах – эластомерах и полимерных гелях. Показано, что она позволяет рассматривать миграционные явления, порождаемые неоднородными полями механических напряжений и деформаций материала. Это сделано на примере модельной задачи, описывающей диффузионный процесс переноса растворителя в цилиндрическом образце полимерного геля, инициированный кручением образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nishino M., Gong J., Osada Y. // Bioseparation. 1999. V.7. № 4–5. P. 269.
2. Денисюк Е.Я., Терешатов В.В. // Прикл. механика и технич. физика. 1997. Т. 38. № 6. С. 113.
3. Денисюк Е.Я., Терешатов В.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 1. С. 71.
4. Лурье А.И. Нелинейная теория упругости. М.: Наука, 1980.
5. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
6. Денисюк Е.Я., Волкова Е.Р. О проницаемости полимерных сеток//Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46, № 5. С. 896–904.