

БАРОДИФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА РАСТВОРИТЕЛЕЙ В СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРАХ

Е.Я. Денисюк

*Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь,
614013, Пермь, ул. Ак. Королева, 1*

Аннотация

Рассмотрены связанные процессы переноса жидкости (растворителя) и деформирования упругой матрицы в нелинейно-упругих, набухающих материалах, инициируемые перепадом гидростатического и осмотического давления, действующего в среде растворителя. На основе нелинейной теории механо диффузии и термодинамики полимерных растворов построена общая система уравнений и граничных условий, описывающая данные процессы в сетчатых эластомерах и полимерных гелях. В рамках сформулированной математической модели изучены стационарные бародиффузионные процессы переноса растворителей через гелевые и эластомерные мембраны при различных схемах нагружения мембраны давлением.

BARODIFFUSIONAL PROCESSES OF MASS-TRANSFER OF LIQUIDS IN CROSS-LINKED POLYMERS

The coupled processes of diffusion of liquids and deformation of elastic matrix in non-linear elastic swellable materials induced by drop of hydrostatic and osmotic pressure are considered. The system of equations and boundary conditions describing these processes in cross-linked polymers is constructed on base of the theory of mechanodiffusion and thermodynamics of polymer solvents. The stationary barodiffusion mass-transfer processes of solvent through a swellable polymeric membrane under different kind of loading are studied.

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что диффузия вещества в многокомпонентной среде может возникать под действием перепада давления. Такие процессы называются бародиффузионными и широко используются в мембранных методах разделения смесей и растворов [1].

В мембранных технологиях обычно применяются мембраны на основе высокомолекулярных материалов, таких как, ацетилцеллюлоза, тетрафторэтилен, полимерные композиты, стекло, керамика и т.п. [1, 2]. Однако в некоторых случаях, например, при очистке органических жидкостей или при разделении биологических смесей и растворов более эффективными оказываются мембраны на основе сетчатых полимеров – эластомеров и полимерных гелей [3, 4].

Как известно, эти полимерные материалы обладают свойством высокоэластичности, т.е. способностью испытывать большие, обратимые упругие деформации. Кроме этого, они могут поглощать органические и неорганические растворители, многократно (в десятки и сотни раз) увеличиваясь в объеме. При этом они не растворяются в жидкости, а лишь ограниченно набухают. В набухом состоянии сетчатые полимеры сохраняют свою форму и свойство высокоэластичности [5].

Данный комплекс свойств сетчатых полимеров объясняется их молекулярной структурой – они 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) [5].

Процессы деформирования, набухания и переноса жидкостей в сетчатых полимерах существенным образом взаимосвязаны. Поглощение и диффузия растворителя порождает в материале большие деформации и

внутренние напряжения, которые влияют на диффузионную кинетику переноса жидкости. В свою очередь, механическое нагружение материала может порождать диффузию растворенной в нем жидкости. В частности, сжимающие нагрузки вызывают эксудацию (выдавливание) растворителя, а растяжение материала в среде растворителя приводит к дополнительному поглощению жидкости. При более сложном нагружении возникающие в материале неоднородные поля механических напряжений способны инициировать миграцию растворителя и в конечном итоге формировать равновесное напряженно-деформированное состояние материала с неоднородным распределением жидкости в его объеме. Такие явления называются механо диффузионными, а их теория основана на синтезе механики деформируемого твердого тела и теории диффузии [6, 7].

В настоящей работе сформулирована общая система уравнений и определяющих соотношений, описывающая бародиффузионные процессы в системе «нелинейно-упругий материал – жидкость». На ее основе построена математическая модель стационарного бародиффузионного процесса переноса растворителя через плоскую гелевую мембрану. В рамках этой модели изучена зависимость плотности диффузионного потока от перепада давления, а также напряженно-деформированное состояние мембраны, порождаемое диффузией растворителя.

Следует отметить, что один из подходов, позволяющий описывать диффузионные процессы в упругих материалах, развивается в рамках современной теории смесей [8], основы которой были заложены Труделлом [9]. Эта теория хорошо приспособлена для описания свойств гетерогенных сред, например, пористых материалов. Однако ее применение к растворам приводит к значительным трудностям, основная причина которых заключается в использовании парциальных тензоров напряжений и внутренних сил,

учитывающих взаимодействие между компонентами. Применение теории смесей Труделла к растворам по существу требует разработку особого варианта равновесной термодинамики, где условия равновесия системы должны формулироваться с помощью указанных выше парциальных величин. Это приводит к довольно сложной системе уравнений. Особую трудность вызывает постановка граничных условий, описывающих взаимодействие материала с внешней средой [10].

В данной работе, в отличие от теории смесей, состояние набухшего материала и его взаимодействие со средой растворителя описывается в терминах глобального тензора механических напряжений и осмотического тензора напряжений. Это делает предлагаемую теорию вполне прозрачной как с точки зрения механики деформируемого твердого тела, так и термодинамики растворов и позволяет избежать многих трудностей, присущих теории смесей.

2. УРАВНЕНИЯ НЕЛИНЕЙНОЙ ТЕОРИИ МЕХАНОДИФфуЗИИ

В работе [6] предложена геометрически и физически нелинейная теория, описывающая связанные процессы диффузии и деформирования в смеси, представляющей собой несжимаемый изотропный упругий материал и растворенную в нем жидкость (растворитель). Она включает в себя следующую систему уравнений:

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

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

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

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

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

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) описывает 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.

Упругие и термодинамические свойства смеси, как это следует из соотношений (6)–(9), зависят от концентрации жидкости и от деформации упругой матрицы. В частности, функцией указанных параметров является осмотический тензор напряжений, который в случае несжимаемой смеси отвечает за термодинамику взаимодействия материала с жидкостью и играет роль химического потенциала [11]. Согласно уравнению (4) движущей силой диффузии является его дивергенция, и она же служит количественной мерой, характеризующей отклонение системы от термодинамического равновесия. Если дивергенция осмотического тензора равна нулю то диффузионные потоки жидкости в материале отсутствуют и смесь находится в состоянии термодинамического равновесия [11].

3. СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Чтобы применить описанную выше теорию к описанию бародиффузионных 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 физических уравнений системы.

Если свободная энергия системы «полимерная сетка – растворитель» известна, то выражения тензора напряжений Коши и осмотического тензора напряжений выводятся с помощью формул (7)–(9). В свою очередь, выражение свободной энергии можно получить, обратившись к существующим моделям полимерных сеток. Одной из таких наиболее часто используемых в физической химии полимеров моделей, является теория Флори–Ренера. Вытекающие из нее определяющие соотношения имеют следующий вид [11]:

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

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

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

$$\pi = -RTV_1^{-1} \left(\ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2 + \frac{1}{3} Z^{-1} \phi_2^{1/3} \hat{I}_1 \right), \quad (12)$$

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 [12]; 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

$$\mathbf{\Pi} = RTV_1^{-1} \left(Z^{-1} \phi_2^{1/3} \hat{\mathbf{B}} - b \phi_2^\alpha \mathbf{E} \right), \quad (15)$$

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 [13]. Согласно скейлинговой теории полимерных растворов для хороших растворителей показатель $\alpha = 9/4$ [13] (закон Де Клуазо).

Что касается тензора проницаемости, то, как экспериментально показано в работе [14], 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 $\beta \approx 2.6 \pm 0.37$.

5. БАРОДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Постановку краевых задач, описывающих стационарные бародиффузионные процессы переноса жидкостей в упругих набухающих материалах, рассмотрим на следующем примере. Пусть образец полимерного геля помещен в диффузионную ячейку. Предположим, что в текущей конфигурации гель занимает

область Ω . Поверхность геля Γ_1 является свободной и находится в контакте со средой растворителя. Эта среда представляет собой двухкомпонентный раствор, состоящий из низкомолекулярной жидкости (растворителя) и растворенного в ней высокомолекулярного вещества, например, линейного полимера, для которого гель непроницаем. Раствор находится под давлением P_1 и характеризуется осмотическим давлением растворителя π_1^* , величина которого, согласно термодинамике полимерных растворов, больше осмотического давления жидкой фазы чистого растворителя (см., например, [5]).

Частью своей поверхности $\Gamma_0 \cap \Gamma'_0$ образец скреплен с корпусом ячейки, причем перегородка, прилегающая к границе Γ_0 , для растворителя проницаема, а стенки корпуса, контактирующие с границей Γ'_0 , – непроницаемы. Среда растворителя со стороны границы Γ_0 находится под давлением P_0 , а осмотическое давление растворителя в ней равно π_0^* .

Из-за перепада гидростатического давления и осмотического давления в данной системе возникнет диффузия растворителя. Если параметры среды растворителя (осмотическое и гидростатическое давление) не зависят от времени, то с течением времени, после завершения переходного процесса, в системе установится стационарный диффузионный режим. Система уравнений и граничных условий, описывающих этот режим, имеет следующий вид:

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \quad (17)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{T} = 0, \quad (18)$$

$$\mathbf{j} = -\phi_1 \mathbf{K} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{\Pi}), \quad (19)$$

$$\mathbf{N} \cdot \mathbf{T} = -NP_1, \quad \mathbf{N} \cdot \mathbf{\Pi} \cdot \mathbf{N} = -\pi_1^*, \quad \mathbf{R} \in \Gamma_1, \quad (20)$$

$$\mathbf{N} \cdot (\mathbf{\Pi} - \mathbf{T}) \cdot \mathbf{N} = -\pi_0^* + P_0, \quad \mathbf{R} \in \Gamma_0, \quad (21)$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}^*, \quad \mathbf{R} \in \Gamma_0 \cup \Gamma'_0, \quad (22)$$

$$\mathbf{N} \cdot \mathbf{j} = 0, \quad \mathbf{R} \in \Gamma'_0, \quad (23)$$

где \mathbf{N} – вектор внешней нормали, \mathbf{R} – радиус-вектор, задающий текущую конфигурацию материала, а радиус-вектор \mathbf{R}^* определяет положение частей границы геля Γ_0 и Γ'_0 .

Здесь предполагается, что перед помещением в диффузионную ячейку образец геля находился в механически ненагруженном состоянии с однородным распределением растворителя в его объеме. Это состояние используется в качестве отсчетного. В нем вводится система материальных координат q^k , которая связывается с полимерной матрицей. Отсчетная конфигурация геля задается радиус-вектором

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}(q^k),$$

а текущая конфигурация – функцией

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}(q^k). \quad (24)$$

В силу условия несжимаемости смеси (5) текущее распределение растворителя в материале описывается функцией

$$J = J(q^k). \quad (25)$$

К системе уравнений (17)–(23) необходимо добавить физические соотношения для тензора механических напряжений, осмотического тензора напряжений и коэффициента проницаемости материала. Решение полученной задачи сводится к поиску неизвестных функций (24) и (25), зная которые, можно рассчитать напряженно-деформированное состояние материала и плотность диффузионного потока растворителя.

6. БАРОДИФФУЗИОННЫЙ ПРОЦЕСС ПЕРЕНОСА РАСТВОРИТЕЛЯ ЧЕРЕЗ ГЕЛЕВУЮ МЕМБРАНУ

Рассмотрим мембрану в форме плоского слоя, выполненную из эластомера или полимерного геля. Будем полагать, что в исходном состоянии мембрана не нагружена, а содержащейся в ней растворитель равномерно распределен в объеме материала. Это состояние будем использовать в качестве отсчетного.

Затем мембрана подвергается растяжению в продольных направлениях, скрепляется с плоской, проницаемой для жидкости недеформируемой подложкой и помещается в жидкость (растворитель). Диффузия растворителя через мембрану возникнет, если к жидкости, находящейся по одну из сторон мембраны, приложить гидростатическое давление P .

Рассмотрим два случая нагружения мембраны давлением: 1) давление P приложено со стороны свободной поверхности мембраны; 2) давление действует со стороны подложки. При этом будем считать, что жидкость, в которую помещена мембрана, является однокомпонентной и значения осмотического давления по обе стороны мембраны

$$\pi_0^* = \pi_1^* = 0. \quad (26)$$

Сформулируем математическую модель, описывающую стационарный диффузионный режим переноса растворителя через мембрану.

В отсчетной конфигурации введем декартову систему материальных координат (x, y, z) . Пусть \mathbf{e}_k – ее ортонормированный базис. Начало координат поместим на границе между мембраной и подложкой. Ось x направим поперек мембраны, а остальные оси – вдоль.

Текущую конфигурацию мембраны (при наличии в ней стационарного диффузионного потока жидкости) представим следующим образом:

$$\mathbf{R} = X(x)\mathbf{e}_1 + \lambda_2 y\mathbf{e}_2 + \lambda_3 z\mathbf{e}_3, \quad \lambda_1 = X'(x), \quad (27)$$

где λ_k – относительные удлинения слоя, причем продольные удлинения λ_2 и λ_3 являются константами. Отсюда находим градиент и меру деформации Фингера

$$\mathbf{F} = \sum_k \lambda_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k, \quad \mathbf{B} = \sum_k \lambda_k^2 \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k, \quad (28)$$

а также третий инвариант градиента деформации

$$J = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \quad (29)$$

В силу соосности меры деформаций Фингера и тензоров \mathbf{T} и $\mathbf{\Pi}$, имеем

$$\mathbf{T} = \sum_k \sigma_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k, \quad \mathbf{\Pi} = \sum_k \Pi_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k, \quad (30)$$

где σ_k и Π_k – главные компоненты тензора напряжений Коши и осмотического тензора напряжений соответственно.

С учетом соотношений (26)–(30) уравнения и граничные условия (17)–(22) принимают следующий вид:

$$\partial \sigma_1 / \partial x = 0, \quad (31)$$

$$\partial j_1 / \partial x = 0, \quad (32)$$

$$j_1 = -\phi K_1 \lambda_1^{-1} \partial \Pi_1 / \partial x, \quad (33)$$

$$\sigma_1 = -P_1, \quad \Pi_1 = 0 \quad \text{при } x = h, \quad (34)$$

$$X(0) = 0, \quad \Pi_1 - \sigma_1 = P_0 \quad \text{при } x = 0, \quad (35)$$

где j_1 – поперечная компонента плотности диффузионного потока жидкости, K_1 – поперечная компонента коэффициента проницаемости, h – толщина слоя в отсчетном состоянии. При $x = 0$ мембрана скреплена с подложкой, а значение координаты $x = h$ соответствует свободной границе мембраны.

Из уравнений (31) и (32) следует, что σ_1 и j_1 являются константами. Причем в силу первого граничного условия (34)

$$\sigma_1 \equiv -P_1. \quad (36)$$

Уравнение (33) запишем в виде

$$U = -D \partial J / \partial x, \quad (37)$$

где константа $U = V_1 J \lambda_1^{-1} j_1$ – это плотность объемного потока жидкости, отнесенная к единичной площадке отсчетной конфигурации, а функция

$$D(J, \lambda_2, \lambda_3) = V_1 \phi K_1 J \lambda_1^{-2} \partial \Pi_1 / \partial J \quad (38)$$

имеет смысл коэффициента диффузии жидкости в материале мембраны.

Здесь учтено то, что все параметры, характеризующие состояние мембраны, являются функциями от λ_k и J , между которыми имеет место связь (29). Поэтому в качестве независимых переменных можно выбрать λ_2, λ_3, J , среди которых только J зависит от x .

Обратимся к граничным условиям (34) и (35). Если давление P приложено со стороны свободной поверхности мембраны, то

$$P_1 = P, \quad P_0 = 0. \quad (39)$$

Если же давление действует со стороны подложки, то следует положить

$$P_1 = 0, \quad P_0 = P. \quad (40)$$

С учетом этого обстоятельства, а также равенства (36) уравнение (37) и граничные условия (34)–(35) запишем в виде

$$U = -D \partial J / \partial x, \quad (41)$$

$$\Pi_1(J_h, \lambda_2, \lambda_3) = 0 \quad \text{при } x = h, \quad (42)$$

$$X(0) = 0, \quad \Pi_1(J_0, \lambda_2, \lambda_3) = \mp P \quad \text{при } x = 0, \quad (43)$$

где J_h, J_0 – объемная деформация материала на свободной поверхности мембраны и на границе ее скрепления с подложкой соответственно. В выражении (43) верхний знак (минус) соответствует случаю, когда давление приложено со стороны свободной поверхности мембраны, а нижний знак отвечает случаю, когда давление действует со стороны подложки.

Отметим, что согласно условиям (42) и (43) концентрация жидкости на границе контакта мембраны с подложкой зависит от давления, а на свободной поверхности мембраны в обоих случаях граничная концентрация жидкости имеет одно и то же значение и от приложенного давления не зависит.

Предположим, что граничные значения J_h и J_0 найдены из решения уравнений (42) и (43) (при заданных λ_2 , λ_3 и P). Тогда распределение жидкости в мембране и объемный поток определяются следующими соотношениями:

$$\Phi(J(x)) = \Phi(J_0) - Ux, \quad (44)$$

$$U = h^{-1}[\Phi(J_0) - \Phi(J_h)], \quad (45)$$

где функция

$$\Phi(J) = \int_1^J D(\xi, \lambda_2, \lambda_3) d\xi. \quad (46)$$

Формулы (44)–(46) следуют из решения уравнения (41) и в неявном виде определяют функцию $J(x)$, а также величину диффузионного потока. Зная их, нетрудно рассчитать напряженно-деформированное состояние мембраны при наличии в ней стационарного потока жидкости. Для этого необходимо задать конкретные физические уравнения для осмотического тензора напряжений, тензора механических напряжений и коэффициента проницаемости материала. С этой целью обратимся к модели полимерных сеток Флори – Ренера и выражению (16).

Используя соотношения (10)–(12), (16), (38) и учитывая равенства (36), (39) и (40), находим

$$\sigma_k^0 = G[\lambda_k - J^2 / (\lambda_k \lambda_2^2 \lambda_3^2)] - J \lambda_k^{-1} P_1, \quad (k = 2, 3) \quad (47)$$

$$\Pi_1 = RTV_1^{-1} [Z^{-1}(\phi_2^0)^{1/3} \lambda_2^{-2} \lambda_3^{-2} J + \ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2], \quad (48)$$

$$D = D_0 \lambda_2^2 \lambda_3^2 J^s [Z^{-1}(\phi_2^0)^{1/3} \lambda_2^{-2} \lambda_3^{-2} \phi_1 J + \phi_2^2 (1 - 2\chi \phi_1)], \quad (49)$$

$$\phi_2 = \phi_2^0 / J \quad \phi_1 = 1 - \phi_2^0 / J,$$

$$G = RTV_2^{-1} (\phi_2^0)^{1/3}, \quad D_0 = RTK_0 (\phi_2^0)^{-\beta}, \quad s = \beta - 2,$$

где $\sigma_k^0 = J \lambda_k^{-1} \sigma_k$ – напряжения, отнесенные к единице площади отсчетной конфигурации (компоненты тензора механических напряжений Пиолы); G – модуль сдвига материала в отсчетном состоянии

Выполнив аналогичные вычисления с использованием физического уравнения (15), получаем асимптотические соотношения, описывающие свойства мембраны при $\phi_2 \ll 1$:

$$\Pi_1 = RTV_1^{-1} [Z^{-1}(\phi_2^0)^{1/3} \lambda_2^{-2} \lambda_3^{-2} J - b(\phi_2^0)^\alpha J^{-\alpha}], \quad (50)$$

$$D = D_0 \lambda_2^2 \lambda_3^2 J^s \phi_1 [Z^{-1}(\phi_2^0)^{1/3} \lambda_2^{-2} \lambda_3^{-2} J + \alpha b(\phi_2^0)^\alpha J^{-\alpha}]. \quad (51)$$

Далее, в целях упрощения, в качестве отсчетного выберем равновесно набухшее состояние мембраны. Объемную долю полимера в этом состоянии обозначим ϕ_E . Будем также полагать, что перед приклеиванием к подложке мембрана не подвергалась растяжению в продольном направлении. Таким образом, имеем:

$$\phi_2^0 = \phi_E, \quad \lambda_2 = \lambda_3 = 1. \quad (52)$$

Отметим, что в силу выбора отсчетного состояния мембраны и условий (52), решением уравнения (42) является $J_h = 1$. Следовательно (согласно определению (46)) $\Phi(J_h) = 0$ и

$$U = h^{-1} \Phi(J_0). \quad (53)$$

Согласно модели Флори – Ренера величина ϕ_E определяется из уравнения

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

При $\phi_E \ll 1$ величину ϕ_E можно оценить из уравнения

$$Z^{-1} \phi_E^{1/3} - b \phi_E^\alpha = 0, \quad (54)$$

которое вытекает из соотношения (15).

С учетом (52) и (54) выражения (50), (51) приводятся к виду

$$\Pi_1 = G_E (J - J^{-\alpha}), \quad G_E = RTV_2^{-1} \phi_E^{1/3}, \quad (55)$$

$$D = (1 + \alpha)^{-1} D_E J^s (J + \alpha J^{-\alpha}), \quad (56)$$

$$D_E = (1 + \alpha) RTK_0 (\phi_2^0)^{-\beta},$$

где G_E, D_E – модуль сдвига материала и величина коэффициента диффузии растворителя в равновесно набухшем состоянии мембраны.

Выясним, как влияют условия нагружения мембраны на характер зависимости $U(P)$ стационарного диффузионного потока от перепада давления.

При малом перепаде давления диффузионный поток пропорционален давлению и имеет место универсальное соотношение

$$U(P) = h^{-1} V_1 (1 - \phi_E) K_E P \quad \text{при } P \rightarrow 0, \quad (57)$$

где K_E – величина коэффициента проницаемости геля в равновесно набухшем состоянии. Оно не зависит от конкретного вида функций D и Π_1 , получается в результате линеаризации уравнений (42)–(46) и справедливо при любом способе нагружения мембраны давлением. Можно отметить, что равенство (57) аналогично выражению, описывающему стационарную фильтрацию жидкости через пористую мембрану.

Выясним поведение функции $U(P)$ при больших перепадах давления. Для этого воспользуемся моделью Флори – Ренера. При этом будем полагать, что жидкость является хорошим растворителем для данного полимера, т.е. параметр Флори – Хаггинса $\chi < 1/2$.

Сначала рассмотрим случай, когда давление приложено со стороны свободной поверхности мембраны. Используя выражение (48), уравнение (43) и учитывая равенства (52) и (53), получаем уравнение

$$Z^{-1} \phi_E^{1/3} J + \ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2 = -PV_1 / RT, \quad (58)$$

из решения которого определяется граничное значение J_0 (при заданном давлении P). Нетрудно видеть, что согласно этому уравнению

$$J_0 \rightarrow \phi_E, \quad \phi_1 \rightarrow 0, \quad \phi_2 \rightarrow 1 \quad \text{при } P \rightarrow \infty.$$

Это означает, что на границе контакта мембраны с подложкой с ростом давления происходит «выдавливание» растворителя из материала мембраны. В свою очередь, отсюда и равенства (53) следует, что

$$U(P) \rightarrow U_\infty, \quad \text{при } P \rightarrow \infty,$$

где предельная величина диффузионного потока

$$U_\infty = \lim_{P \rightarrow \infty} U(P) = h^{-1} \Phi(\phi_E). \quad (59)$$

Таким образом, при нагружении мембраны давлением со стороны свободной поверхности диффузионный поток жидкости ограничен сверху предельной величиной (59).

Установим асимптотическую формулу, описывающую поведение функции $U(P)$ при больших P . Из уравнения (58) находим, что

$$J_0 \approx \phi_E [1 + C \exp(-PV_1/RT)] \quad \text{при } P \rightarrow \infty, \quad (60)$$

где константа

$$C = \exp[-(Z^{-1} \phi_E^{4/3} + 1 + \chi)].$$

Используя соотношения (46), (53), (59) и (60), получаем, что при $P \rightarrow \infty$

$$U(P) \approx U_\infty - h^{-1} \phi_E^{1+s} D_d C \exp(-PV_1/RT), \quad (61)$$

где D_d – значение коэффициента диффузии растворителя в «сухом» материале.

Теперь выясним характер зависимости функции $U(P)$ при больших P в случае, когда давление приложено к жидкости, находящейся со стороны подложки. В этом случае зависимость граничной концентрации растворителя $J_0(P)$ описывается уравнением

$$Z^{-1} \phi_E^{1/3} J + \ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2 = PV_1/RT,$$

которое вытекает из соотношений (43) и (48). Из него нетрудно заметить, что с ростом давления величина $J_0 \rightarrow \infty$. При $J \gg 1$ можно воспользоваться соотношениями (55) и (56), из которых следует, что

$$J_0 \approx P/G_E, \quad D \approx (1 + \alpha)^{-1} D_E J^{1+s},$$

$$U(P) \approx h^{-1} \beta^{-1} D_E (P/G_E)^\beta \quad \text{при } P \rightarrow \infty. \quad (62)$$

Это означает, что в данном случае с ростом давления диффузионный поток жидкости неограниченно возрастает.

Таким образом, характер зависимости стационарного диффузионного потока от перепада давления существенно зависит от способа нагружения мембраны давлением. В случае, когда давление действует со стороны ее свободной поверхности, существует предельная величина потока растворителя. Если же давление приложено со стороны подложки, то поток растворителя с ростом давления неограниченно и растет. Это хорошо видно из рис. 1, на котором представлены результаты численного решения задачи (41)–(43), (48), (49). По оси ординат здесь отложена относительная величина стационарного потока растворителя $\bar{U} = U/U_\infty$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе сформулирована система уравнений, описывающая связанные процессы переноса жидкости (растворителя) и деформирования упругой матрицы в нелинейно-упругих, набухающих материалах, инициируемые перепадом гидростатического и осмотического давления, действующего в среде растворителя.

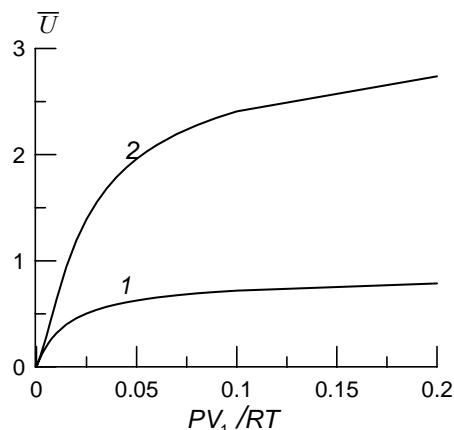


Рис. 1. Зависимость стационарного объемного потока растворителя через плоскую гелевую мембрану от перепада давления при различных способах нагружения мембраны: 1 – давление действует со стороны свободной поверхности геля; 2 – давление приложено со стороны полупроницаемой подложки. Параметры: $\phi_E = 0.1$, $\chi = 0$, $\lambda_2 = \lambda_3 = 1$.

Построена математическая модель стационарного бародиффузионного процесса переноса растворителя через плоскую гелевую мембрану, скрепленную с недеформируемой, проницаемой для жидкости подложкой. Выполнено ее численное и аналитическое исследование.

Получены асимптотические решения, описывающие зависимость стационарного диффузионного потока растворителя через мембрану при больших и малых перепадах давления.

Проведен анализ условий нагружения мембраны давлением на характер диффузионного процесса. Показано, что при малом перепаде давления диффузионный поток пропорционален давлению. При больших давлениях диффузионный поток существенно зависит от способа нагружения материала. В случае, когда давление действует со стороны свободной поверхности мембраны, существует предельная величина потока растворителя которая определяется свойствами материала и жидкости. Если давление приложено со стороны подложки, то с ростом давления стационарный диффузионный поток растворителя неограниченно возрастает.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований ОЭММПУ РАН, Российского фонда фундаментальных исследований (проекты РФФИ № 08-08-00541 и РФФИ–Урал № 07-01-96017), гранта CRDF и МО РФ (REC 09); гранта Президента РФ (№ НШ-3717.2008.1).

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- F** – градиент деформации
- B** – мера деформации Фингера
- T** – тензор напряжений Коши
- Π** – осмотический тензор напряжений
- K** – коэффициент (тензор) проницаемости материала
- D** – коэффициент диффузии, м²/с
- R** – универсальная газовая постоянная
- T** – абсолютная температура, К
- P** – давление, Па
- U** – плотность объемного диффузионного потока жидкости, м/с
- V₁** – мольный объем растворителя, м³/моль

V_2 – мольный объем и цепей полимерной сетки
 ϕ_1 – объемная доля жидкости (растворителя)
 ϕ_2 – объемная доля полимера
 ϕ_2^0 – объемная доля полимера в отсчетном состоянии
 χ – параметр Флори – Хаггинса
 π – осмотическое давление, Па
 λ_k – главные относительные удлинения материала
 σ_k – главные компоненты тензора механических напряжений
 Π_k – главные компоненты осмотического тензора напряжений
 G – модуль сдвига, Па

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. М.: Химия, 1986.
2. Baker R.W. Membrane technology and applications. New York: Wiley, ed. 2, 2004.
3. Paul D.R., Ebra-Lima O.M. Pressure induced diffusion of organic liquids through highly swollen polymer membranes // J. Appl. Polymer Sci. 1970. V. 14. P. 2201–2224.
4. Nishino M., Gong J., Osada Y. Polymer gels as a chemical valve. // Bioseparation. 1999. V.7. № 4–5. P. 269.
5. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978.
6. Денисюк Е.Я., Терешатов В.В. Теория механо-диффузионных процессов переноса многокомпонентных жидкостей в сшитых эластомерах. // Прикл. механика и технич. физика. 1997. Т. 38. № 6. С. 113–129.
7. Денисюк Е.Я., Терешатов В.В. Нелинейная теория процессов набухания эластомеров в низкомолекулярных жидкостях // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 1. С. 71–83.
8. Rajagopal K.R., Tao L. Mechanics of mixture. Singapore: World Scientific, 1995.
9. Truesdell C., Toupin R.A. The Classical Field Theories. Handbuch der Physik, Bd.III/1, Springer-Verlag, 1960.
10. Rajagopal K.R., Wineman A.S., Gandhi M.V. On boundary conditions for a certain class of problems in mixtures theory // Int. J. Eng. Sci. 1986. V. 24. pp.1453–1463.
11. Денисюк Е.Я. Деформационное поведение полимерных сеток, содержащих растворитель или взаимодействующих с растворителем // Высокомолек. соед. Сер. А. 2008. Т. 50, № 7. С. 1255–1268.
12. Лурье А.И. Нелинейная теория упругости. М.: Наука, 1980.
13. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
14. Денисюк Е.Я., Волкова Е.Р. О проницаемости полимерных сеток // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46, № 5. С. 896-904.