

DOI: [10.7242/1999-6691/2012.5.2.21](https://doi.org/10.7242/1999-6691/2012.5.2.21)

УДК 539.18:541.64

## МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И УПРУГАЯ РЕАКЦИЯ НЕОДНОРОДНО НАБУХШЕГО ЦИЛИНДРИЧЕСКОГО ОБРАЗЦА ПОЛИМЕРНОГО ГЕЛЯ С АКСИАЛЬНО-СИММЕТРИЧНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ РАСТВОРИТЕЛЯ

Н.К. Салихова, Е.Я. Денисюк

*Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия*

Рассмотрена нелинейная краевая задача механического равновесия цилиндрического образца полимерного геля с неоднородным распределением растворителя, подвергающегося одноосному растяжению. Получено ее точное решение, описывающее напряженно-деформированное состояние цилиндра, порождаемое неоднородным распределением растворителя и внешним механическим нагружением. На основе точного решения изучены закономерности деформационного поведения неоднородно набухших в растворителе полимерных гелей и эластомеров.

*Ключевые слова:* сетчатые полимеры, эластомеры, полимерные гели, растворители, набухание, напряженно-деформированное состояние

## THE MECHANICAL BEHAVIOR AND ELASTIC RESPONSE OF A NON-UNIFORMLY SWOLLEN CYLINDRICAL SAMPLE OF POLYMER GEL WITH AXISYMMETRICAL DISTRIBUTION OF A SOLVENT

N.K. Salikhova and E.Ya. Denisyuk

*Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russia*

The nonlinear boundary-value problem of the mechanical equilibrium of a cylindrical sample of polymer gel with non-uniform distribution of a solvent under uniaxial tension is considered. An exact solution, describing the stress-strain state of the cylinder caused by the non-uniform distribution of the solvent and external mechanical load, has been obtained. On the basis of the obtained solution, the deformation behavior of polymer gels and elastomers, non-uniformly swelling in a solvent, is studied.

*Key words:* cross-linked polymers, elastomers, polymer gels, solvents, swelling, stress-strain state

### 1. Введение

Способность сетчатых полимерных материалов — эластомеров и полимерных гелей — поглощать органические и неорганические растворители находит применение во многих современных технологиях: в медицине, фармакологии, биотехнологиях и так далее [1–11]. При поглощении растворителя материалом происходит его набухание, изменяются физико-механические свойства, а образующиеся в процессе набухания неоднородные концентрационные поля диффундирующей жидкости порождают в материале внутренние напряжения [12, 13]. В определенной степени это явление аналогично появлению термических напряжений в неоднородно нагретом упругом материале, однако поглощение полимером растворителя имеет отличительные особенности: многократное увеличение объема материала, а в случае неоднородного распределения растворителя — большие градиенты объемной деформации, которые способны существенно изменить исходную конфигурацию изделия из этого материала. Такого рода явления необходимо учитывать при проектировании технологических процессов и режимов эксплуатации полимерных материалов в среде растворителя.

Теория, описывающая напряженно-деформированное состояние нелинейно-упругого материала, содержащего жидкость, предложена в работе [14]. В рамках этой теории в настоящей статье сформулирована нелинейная краевая задача равновесия упругого цилиндра с неоднородным симметричным распределением жидкости. На основе ее решения изучено деформационное поведение и напряженно-деформированное состояние неоднородно набухших в растворителе цилиндрических образцов сетчатых полимеров (эластомеров и полимерных гелей) в условиях одноосного растяжения.

### 2. Механическое равновесие упругих тел, насыщенных жидкостью

Рассмотрим набухший в растворителе образец из сетчатого эластомера или полимерного геля, который подвергается статическому нагружению. Если в объеме материала растворитель распределен неоднородно, то даже в отсутствие внешних механических нагрузок образец оказывается в сложнапряженном состоянии. Такое состояние в общем случае не является термодинамически равновесным, что вызывает диффузию жидкости внутри материала и массообмен с окружающей средой. Однако диффузия — процесс медленный, поэтому можно считать, что порождаемая ею эволюция напряженно-деформированного

состояния материала протекает в квазистатическом режиме, а текущее состояние образца является механически равновесным [14].

Полимер, растворитель и образуемую ими смесь будем считать несжимаемыми средами. В этом случае объемные доли растворителя  $\phi_1$  и полимера  $\phi_2$  связаны соотношением  $\phi_1 + \phi_2 = 1$ , а условие несжимаемости смеси выражается уравнением [14]

$$J = \det \mathbf{F} = \phi_2^0 / \phi_2, \quad (1)$$

где  $\phi_2^0$  — объемная доля полимера в отсчетном состоянии;  $\mathbf{F}$  — градиент деформации материала,  $J = \det \mathbf{F}$  — его третий инвариант, характеризующий объемную деформацию материала, то есть локальную степень его набухания относительно некоторого, заранее выбранного отсчетного состояния. Приближение несжимаемой смеси (1) означает, что единственной причиной возникновения объемных деформаций материала является поглощение растворителя. Из этого следует, что объемная деформация материала однозначно определяется концентрацией растворителя, поэтому распределение растворителя можно задать, указав зависимость локальной степени набухания материала от материальных координат.

Пусть  $\Omega$  — область пространства, которую занимает образец в деформированном состоянии. Предположим, что на одной части границы  $\Gamma_1$  материала действуют поверхностные силы  $\mathbf{g}$ , а на другой ее части  $\Gamma_2$  заданы перемещения. Определение равновесного состояния неоднородно набухшего упругого материала в текущей конфигурации сводится к решению следующей краевой задачи [14]:

$$\nabla \cdot \mathbf{T} = 0, \quad \det \mathbf{F} = J_*(q^k) \quad (\mathbf{R} \in \Omega); \quad (2)$$

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{T} = \mathbf{g} \quad (\mathbf{R} \in \Gamma_1); \quad \mathbf{R} = \mathbf{R}(q^k) \quad (\mathbf{R} \in \Gamma_2); \quad (3)$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{F}^T \cdot (\partial f / \partial \mathbf{F})_{n_1, n_2} - p \mathbf{E}, \quad (4)$$

где  $\mathbf{T}$  — тензор упругих напряжений Коши;  $\mathbf{F} = \overset{0}{\nabla} \mathbf{R}$  — тензор градиента деформации;  $\mathbf{E}$  — единичный тензор;  $\overset{0}{\nabla}$  — набла-оператор, действующий в отсчетном состоянии;  $\mathbf{R} = \mathbf{R}(q^k)$  — радиус-вектор, определяющий текущую конфигурацию;  $\mathbf{n}$  — внешняя нормаль в текущем состоянии;  $J_*(q^k)$  — заданная функция, описывающая текущее распределение растворителя в материале;  $p$  — гидростатическое давление;  $f = f(\mathbf{F}, n_1, n_2)$  — плотность свободной энергии в деформированном состоянии;  $n_1, n_2$  — концентрация растворителя и полимера соответственно;  $q^k$  — система материальных координат, связанная с упругой матрицей; верхний индекс T означает операцию транспонирования.

Краевая задача (2)–(4) является естественным обобщением статической задачи теории упругости для несжимаемого материала. В частном случае, когда растворитель внутри образца распределен однородным образом, отсчетную конфигурацию можно выбрать так, чтобы выполнялось равенство  $J = 1$ , и данная задача оказывается полным аналогом статической задачи равновесия несжимаемого упругого материала.

### 3. Упругие свойства сетчатых полимеров

Описание свойств набухших эластомеров и полимерных гелей требует задания определяющего соотношения для тензора напряжений Коши. С этой целью воспользуемся теорией полимерных сеток Флори–Ренера, которая находит широкое применение в механике и физической химии полимеров. Согласно этой теории плотность свободной энергии и тензор напряжений Коши имеют вид [14, 15]:

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

$$\hat{I}_1 = I_1(\hat{\mathbf{B}}) = I_1 / J^{2/3}, \quad \hat{\mathbf{B}} = \mathbf{B} / J^{2/3}, \quad \mathbf{B} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F}, \quad (5)$$

$$\mathbf{T} = R_g T V_2^{-1} \phi_2^{1/3} \left( \hat{\mathbf{B}} - \hat{I}_1 \mathbf{E} / 3 \right) - p \mathbf{E}. \quad (6)$$

Здесь  $T$  — абсолютная температура;  $R_g$  — универсальная газовая постоянная;  $\chi$  — параметр Флори–Хаггинса;  $\mathbf{B}$  — мера деформации Фингера,  $I_1$  — ее первый инвариант;  $\hat{\mathbf{B}}$  — мера деформации искажения формы;  $V_2$  — мольный объем цепей полимерной сетки.

#### 4. Механическое равновесие неоднородно набухшего в растворителе цилиндра

Рассмотрим неоднородно набухший образец полимерного геля цилиндрической формы. Полагаем, что образец геля — бесконечно протяженный цилиндр. Такая форма образца позволяет рассматривать задачу в одномерной постановке. В качестве отсчетного выберем механически ненагруженное состояние материала с однородным распределением растворителя по его объему. В центр образца поместим цилиндрическую систему координат  $(r, \varphi, z)$ , которую свяжем с полимерной матрицей. Цилиндрические координаты будем использовать в качестве материальных. Полимерный гель подвергается одноосному растяжению вдоль оси  $z$ . Будем считать, что растворитель нелетучий, а растяжение образца происходит достаточно быстро (по сравнению со скоростью диффузионных процессов), поэтому общее количество растворителя и его распределение в материале не меняются в процессе деформирования. Распределение растворителя в образце будем полагать аксиально-симметричным и зависящим только от радиальной координаты. Целью данной работы является определение напряженно-деформированного состояния образца и его упругой реакции в условиях одноосного растяжения.

Пространственное положение частиц упругой матрицы в отсчетном состоянии зададим радиус-вектором  $\mathbf{r} = r\mathbf{e}_1 + z\mathbf{e}_3$ , а в текущем состоянии определим соотношениями  $R = R(r)$ ,  $\Phi = \varphi$ ,  $Z = \lambda_3 z$ ,  $\mathbf{R} = R(r)\mathbf{e}_1 + Z\mathbf{e}_3$ . Здесь  $\mathbf{e}_k$  — ортонормированный базис цилиндрической системы координат, а  $\lambda_3$  — константа, характеризующая относительное удлинение образца вдоль оси  $z$ . Отсюда находим градиент деформации и меру деформации Фингера:

$$\mathbf{F} = \lambda_1 \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1 + \lambda_2 \mathbf{e}_2 \mathbf{e}_2 + \lambda_3 \mathbf{e}_3 \mathbf{e}_3, \quad \mathbf{B} = \lambda_1^2 \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1 + \lambda_2^2 \mathbf{e}_2 \mathbf{e}_2 + \lambda_3^2 \mathbf{e}_3 \mathbf{e}_3, \\ \lambda_1 = R'(r), \quad \lambda_2 = R/r, \quad J = \det \mathbf{F} = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3, \quad (7)$$

где  $\lambda_1, \lambda_2$  — локальные относительные удлинения образца геля, соответственно, в радиальном и окружном направлениях;  $R'$  — производная функции  $R(r)$ .

Согласно (6) мера деформации Фингера и тензор упругих напряжений являются соосными, поэтому тензор упругих напряжений Коши имеет вид:  $\mathbf{T} = \sigma_1 \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1 + \sigma_2 \mathbf{e}_2 \mathbf{e}_2 + \sigma_3 \mathbf{e}_3 \mathbf{e}_3$ , где  $\sigma_k$  — его главные компоненты, которые в силу (7) зависят только от радиальной координаты.

Общая система уравнений (2)–(4), описывающая напряженно-деформированное состояние цилиндрического образца, с учетом (6) принимает следующий вид:

$$\frac{1}{\lambda_1} \frac{\partial \sigma_1}{\partial r} - \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{r \lambda_2} = 0, \quad J = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3, \quad (8)$$

$$\sigma_k = R_g T V_2^{-1} \Phi_2^{1/3} (\hat{\lambda}_k^2 - \hat{I}_1/3) - p \quad \text{при } k = \overline{1, 3}, \quad (9)$$

$$\sigma_1 = 0 \quad \text{при } r = r_0, \quad P = \langle J \lambda_3^{-1} \sigma_3 \rangle, \quad (10)$$

где  $r_0$  — радиус образца в отсчетном состоянии;  $J = J(r)$  — заданная функция, характеризующая распределение растворителя в объеме материала; угловыми скобками обозначена операция интегрирования:  $\langle \dots \rangle = 2r_0^{-2} \int_0^{r_0} \dots r dr$ ;  $P$  — средняя сила, действующая на единицу площади поперечного

сечения цилиндра в отсчетной конфигурации, которая характеризует упругую реакцию образца. Равенство главного напряжения нулю в первом граничном условии (10) означает, что боковая поверхность цилиндра не подвергается механическому нагружению. Соотношение (9) вытекает из (6).

Текущая конфигурация полностью определяется функцией  $R(r)$ . С помощью (7) выразим ее через распределение растворителя:

$$R^2 = 2\lambda_3^{-1} \int_0^r J(s) ds. \quad (11)$$

Используя соотношения (1), (5), (9) и уравнения (8) и (10), получим

$$\sigma_2 = \sigma_1 + G_0 J^{-1} (\lambda_2^2 - \lambda_1^2), \quad \sigma_3 = \sigma_1 + G_0 J^{-1} (\lambda_3^2 - \lambda_1^2), \quad (12)$$

$$\sigma_1 = -G_0 \lambda_3^{-1} \int_r^{r_0} s^{-1} (1 - \lambda_1^2 \lambda_2^{-2}) ds, \quad (13)$$

где  $G_0 = R_g T V_2^{-1} (\varphi_2^0)^{1/3}$  — модуль сдвига материала в отсчетном состоянии. Обратившись к равенствам (10) и (12), находим упругую реакцию образца  $P = 2\lambda_3^{-1} r_0^{-2} \left( \int_0^{r_0} r (\lambda_3^2 - \lambda_1^2) dr + \int_0^{r_0} J r \sigma_1 dr \right)$ . Подставив сюда (13), найдем

$$P = G_0 \lambda_3^{-1} \left[ \lambda_3^2 - \langle (\lambda_1^2 + \lambda_2^2) \rangle / 2 \right]. \quad (14)$$

Преобразуем (14). Для этого воспользуемся тождеством  $\lambda_1^2 + \lambda_2^2 = (\lambda_1 - \lambda_2)^2 + 2\lambda_1 \lambda_2 = (\lambda_1 - \lambda_2)^2 + 2J \lambda_3^{-1}$ , которое проинтегрируем по радиальной координате  $r$  в пределах от 0 до  $r_0$ . При этом будем полагать, что в качестве отсчетного выбрано состояние, относительно которого  $\langle J \rangle = 1$ . В результате получим  $\langle (\lambda_1^2 + \lambda_2^2) \rangle = \langle (\lambda_1 - \lambda_2)^2 \rangle + 2\lambda_3^{-1}$ . С помощью этого равенства упругую реакцию образца запишем в виде

$$P = G_0 \lambda_3^{-1} \left[ \lambda_3^2 - \lambda_3^{-1} - \langle (\lambda_1 - \lambda_2)^2 \rangle / 2 \right]. \quad (15)$$

Состояние неоднородно набухшего материала не является термодинамически равновесным, поэтому в нем имеет место диффузионный процесс, в ходе которого растворитель равномерно распределяется внутри материала. В этом (однородном) состоянии  $J = 1$ ,  $\lambda_1 = \lambda_2$ , и соотношение (15) переходит в классическую формулу  $\bar{P} = G_0 (\lambda_3 - \lambda_3^{-2})$ .

Интересно сравнить значения величин силовой упругой реакции однородно и неоднородно набухшего образца. Из последнего соотношения и выражения (15) вытекает неравенство

$$\bar{P} - P = G_0 (2\lambda_3)^{-1} \langle (\lambda_1 - \lambda_2)^2 \rangle \geq 0, \quad (16)$$

которое означает, что реакция образца с однородным распределением растворителя в условиях одноосного растяжения (при неизменном количестве растворенной в образце жидкости) всегда больше реакции в случае неоднородного распределения растворителя. Наибольшей величины упругая реакция полимера достигает в состоянии однородного распределения растворителя.

Если образец не подвергается внешнему механическому нагружению, то в формуле (15) следует положить  $P = 0$ . Получающееся соотношение  $\lambda_3 = \left( 1 + \lambda_3 \langle (\lambda_1 - \lambda_2)^2 \rangle / 2 \right)^{1/3} \geq 1$  определяет осевое удлинение неоднородно набухшего образца. Из него следует, что по мере выравнивания концентрации растворителя в образце его осевая деформация уменьшается и достигает минимального значения при однородном распределении растворителя.

Соотношения (11)–(13), (15) позволяют рассчитать напряженно-деформированное состояние образца по заданному распределению растворителя  $J(r)$ . Пример такого расчета для модельного распределения вида  $J = J_0 + kr^2$ , где параметр  $k$  характеризует степень неоднородности распределения растворителя, показан на рисунках 1, 2. Результаты представлены в безразмерном виде. В качестве единиц измерения длины и давления использованы радиус цилиндра  $r_0$  и модуль сдвига  $G_0$  соответственно. На рисунке 1 изображены различные типы распределения растворителя, а на рисунке 2 — соответствующие им распределения внутренних напряжений в образце, испытывающем одноосное растяжение.

Из рисунков 1 и 2 видно, что в случае, когда растворитель локализован вблизи границы образца, центр образца оказывается под воздействием дополнительных растягивающих напряжений. Если же растворитель сосредоточен в окрестности  $r = 0$ , то вблизи осевой линии образца возникают дополнительные сжимающие напряжения. Такому характеру распределения внутренних напряжений можно дать следующее качественное объяснение: набухшие периферийные области материала стремятся расшириться, но их удерживает более «сухая» центральная часть образца, которая оказывается подвергнутой воздействию растягивающих напряжений (со стороны периферийных областей), и наоборот, более «сухой» периферийный слой, будучи в растянутом состоянии, стремится сократиться, поэтому в окрестности оси образца действуют дополнительные сжимающие напряжения.

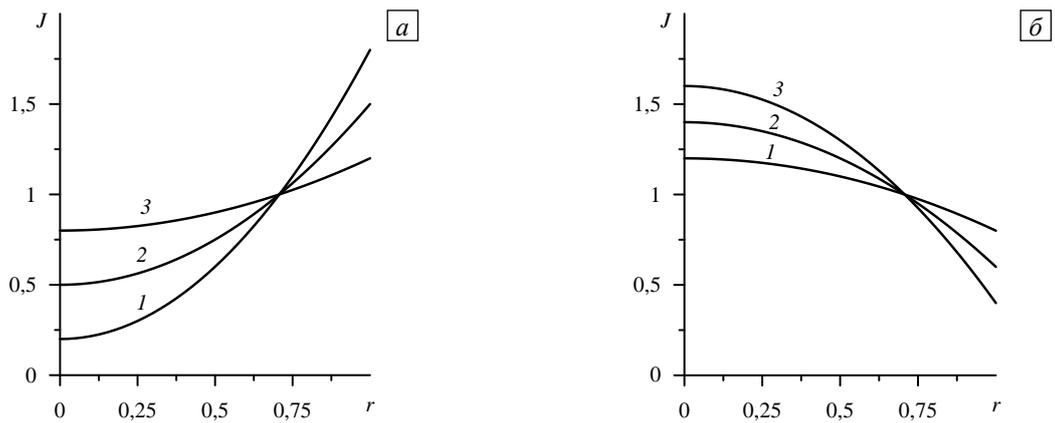


Рис. 1. Различные типы распределения растворителя в образце: локализация вблизи поверхности (а):  $k=1,6$  (кривая 1),  $k=1$  (2),  $k=0,4$  (3); локализация в окрестности оси цилиндра (б):  $k=-0,4$  (1),  $k=-0,8$  (2),  $k=-1,2$  (3)

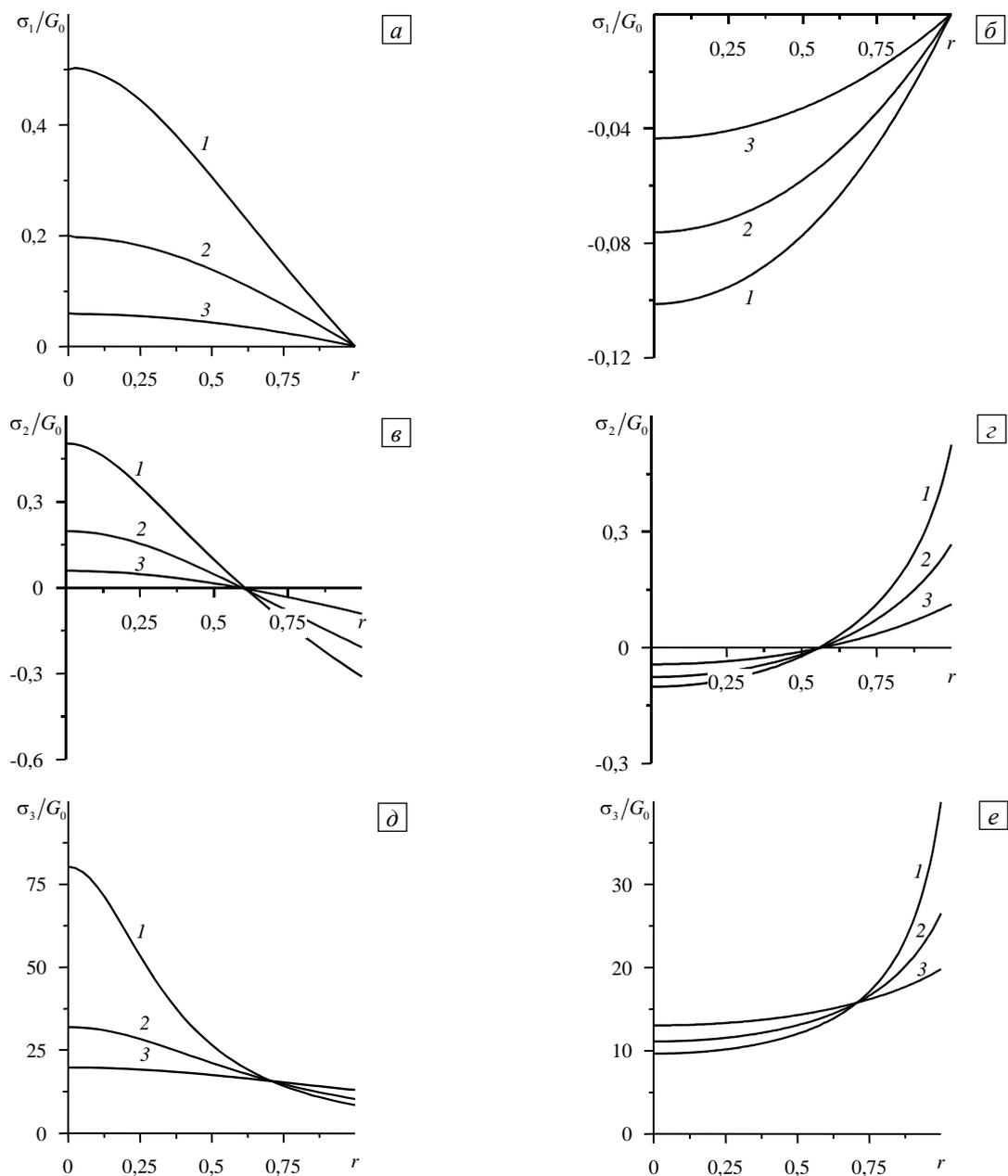


Рис. 2. Распределение внутренних напряжений в полимерном геле цилиндрической формы, отвечающие распределению растворителя в образце при локализации вблизи поверхности (а, в, д) и при локализации в окрестности оси цилиндра (б, г, е)

В обоих случаях внутренние напряжения оказываются распределенными таким образом, что реакция неоднородно набухшего образца (в соответствии с формулой (16)) оказывается меньше реакции этого же образца с однородным распределением растворителя.

## 5. Заключение

Сформулирована нелинейная задача, описывающая напряженно-деформированное состояние неоднородно набухшего цилиндрического образца сетчатого полимера при конечных деформациях полимерной матрицы, подвергающегося одноосному растяжению. В рамках теории полимерных сеток Флори–Ренера получено ее решение. Установлены неравенства, позволяющие сравнивать упругую реакцию и осевую деформацию полимерных образцов с однородным и неоднородным распределением растворителя. Показано, что упругая реакция цилиндрического образца с однородным распределением растворителя больше реакции этого же образца, в котором растворитель распределен неоднородным образом. Аналогичные неравенства можно находить и анализировать в рамках других моделей высокоэластичности. Их нетрудно проверить экспериментально в опытах с нелетучими жидкостями.

Полученные данные могут быть использованы для оценки адекватности различных моделей полимерных сеток.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Пермского края (проект № 10-01-96031-р\_Урал\_а) и Программы Президиума РАН (проект № 12-П-1018).

## Литература

1. *Валуев Л.И., Валуева Т.А., Валуев И.Л., Платэ Н.А.* Полимерные системы для контролируемого выделения биологически активных соединений // *Успехи биологической химии.* – 2003. – Т. 43. – С. 307-328.
2. *Galaev I.Y., Mattiasson B.* “Smart” polymers and what they could do in biotechnology and medicine // *Trends in Biotechnology.* – 1999. – V. 17, N. 8. – P. 335-340. DOI
3. *Моисеев Ю.В., Заиков Г.Е.* Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. – М.: Химия, 1979. – 288 с.
4. *Peppas N.A., Hilt J.Z., Khademhosseini A., Langer R.* Hydrogels in biology and medicine: from molecular principles to bionanotechnology // *Adv. Mater.* – 2006. – V. 18, N. 11. – P. 1345-1360. DOI
5. *Hoare T.R., Kohane D.S.* Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges // *Polymer.* – 2008. – V. 49, N. 8. – P. 1993-2007. DOI
6. *Kopecek J.* Hydrogels: from soft contact lenses and implants to self-assembled nanomaterials // *J. Polym. Sci. A1* – 2009. – V. 47, N. 22. – P. 5929-5946. DOI
7. *Deligkaris K., Tadele T.S., Olthuis W., Berg A.* Hydrogel-based devices for biomedical applications // *Sens. Actu. B-Chem.* – 2010. – V. 147, N. 2. – P. 765-774. DOI
8. *Calvert P.* Hydrogels for soft machines // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21, N. 1. – P. 743-756. DOI
9. *Otake M.* Electroactive polymer gel robots. – Berlin: Springer, 2010. – 244 p.
10. *Westbrook K.K., Qi H.J.* Actuator designs using environmentally responsive hydrogels // *J. Intel. Mat. Syst. Str.* – 2008. – V. 19, N. 5. – P. 597-607. DOI
11. *Lee K.Y., Mooney D.J.* Hydrogels for tissue engineering // *Chem. Rev.* – 2001. – V. 101, N. 7. – P. 1869-1880. DOI
12. *Денисюк Е.Я., Терешатов В.В.* Теория механо-диффузионных процессов переноса многокомпонентных жидкостей в сшитых эластомерах // *ПМТФ.* – 1997. – Т. 38, № 6. – С. 113-129.
13. *Денисюк Е.Я., Терешатов В.В.* Нелинейная теория процессов набухания эластомеров в низкомолекулярных жидкостях // *Высокомолек. соед.* – 2000. – Т. 42, № 1. – С. 71-83.
14. *Денисюк Е.Я.* Механика и термодинамика высокоэластичных материалов, насыщенных жидкостью // *МТТ* – 2010. – № 1. – С. 118-138.
15. *Денисюк Е.Я.* Деформационное поведение полимерных сеток, содержащих растворитель или взаимодействующих с растворителем // *Высокомолек. соед.* – 2008. – Т. 50, № 7. – С. 1255-1268.

Поступила в редакцию 13.07.11; опубликована в электронном виде 30.06.12

---

### Сведения об авторах

*Салихова Нелли Камилевна*, асп., ИМСС УрО РАН; E-mail: snk021@mail.ru

*Денисюк Евгений Яковлевич*, дфмн, доц., снс, Институт механики сплошных сред УрО РАН (ИМСС УрО РАН), 614013, Пермь, ул. Академика Королева, д. 1; E-mail: denisyuk@icmm.ru