

ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ И НЕЛИНЕЙНЫХ ЗАДАЧ МЕХАНИКИ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ*

Е.Я. Денисюк, *Институт механики сплошных сред УрО РАН*

Сформулированы краевые задачи, описывающие напряженно-деформированное состояние статически нагруженных полимерных гелей в условиях механического и термодинамического равновесия. Дана их вариационная постановка. На основе смешанного метода конечных элементов осуществлена их конечно-элементная аппроксимация. Осуществлена программная реализация предложенных алгоритмов. Путем численного моделирования изучены эффекты и явления, возникающие в полимерных гелях при их деформировании в среде растворителя.

Ключевые слова: полимерные гели, теория смеси, набухание, термодинамическое равновесие, растворители, осмотический тензор напряжений.

Полимерные гели – это высокоэластичные сетчатые полимеры, содержащие в своем составе низкомолекулярную жидкость (растворитель). Полимерные гели способны поглощать большие объемы растворителя, многократно (в десятки и сотни раз) превосходящие исходный объем полимера. При этом они сохраняют способность к обратимым упругим деформациям. Способность полимерных гелей поглощать жидкости, удерживать их, а также осуществлять массообмен с внешней средой находит широкое применение во многих современных технологиях: биотехнологии (сепарация протеинов), медицине (лекарственные гели), технологиях разделения биологических смесей и растворов и т.д. [1–3].

В процессе набухания в полимере могут возникать сильно неоднородные концентрационные поля растворителя, которые порождают внутренние напряжения. Это явление в определенном смысле ана-

логично возникновению термических напряжений при неоднородном нагревании твердых тел. Однако в случае эластомеров и полимерных гелей поглощение растворителя вызывает многократное изменение объема материала, которое на много порядков превосходит термические деформации. Вследствие этого неоднородно набухшие сетчатые полимеры могут приобретать весьма сложные и причудливые конфигурации.

При описании деформационного поведения полимерных гелей следует различать два типа равновесных состояний: состояние механического равновесия при заданном (произвольном) распределении жидкости внутри полимера, и состояние полного термодинамического равновесия системы «полимер – растворитель» [4–6]. Состояния первого типа возникают в геле в процессе поглощения и диффузии растворителя. Состояния второго типа образуются в статически нагруженных гелях

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Пермского края (грант № 13-01-96035).

после завершения диффузионного процесса. Эти состояния описываются двумя различными типами краевых задач. Развитию численных методов решения этих задач посвящена данная работа.

Один из наиболее общих подходов, позволяющих описывать механическое поведение содержащих жидкость нелинейно-упругих материалов, развивается в рамках современной теории смесей [7], основы которой заложены Трусделлом [8]. Эта теория хорошо приспособлена для описания процессов переноса и деформирования в гетерогенных средах, например в насыщенных жидкостью упругих пористых материалах. 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 сил, учитывающих взаимодействие между компонентами.

В отличие от теории смесей, в данной работе напряженно-деформированное состояние содержащего жидкость упругого материала описывается в терминах глобального тензора напряжений. На основе базовых принципов механики и термодинамики сплошных сред устанавливается общая структура определяющих соотношений теории, что дает возможность строить конкретные физические соотношения для тензора напряжений по известным выражениям свободной энергии, вытекающим из различных теорий высокоэластичности и термодинамики полимерных растворов. Это делает данную теорию вполне прозрачной как с точки зрения механики твердого тела, так и термодинамики растворов и позволяет избежать многих трудностей, присущих теории смесей.

В рамках предложенной теории сформулирован класс задач, описывающих напряженно-деформированное состояние неоднородно набухшего в жидкости нелинейно-упругого материала при конечных деформациях упругой матрицы. Показано,

что эти задачи являются естественным и нетривиальным обобщением классических задач равновесия нелинейной теории упругости для несжимаемого материала. С помощью линеаризации уравнений нелинейной теории построена линейная теория, описывающая напряженно-деформированное состояние неоднородно набухшего материала в приближении малых деформаций упругой матрицы.

Задачи о механическом и термодинамическом равновесии геля сформулированы в виде задач минимизации функционала свободной энергии системы «полимер – растворитель – внешние силы» с ограничениями, роль которых играет соотношение, задающее распределение растворителя в геле, записанное в терминах третьего инварианта градиента деформации, и условие несжимаемости смеси соответственно. С помощью стандартного метода лагранжевых множителей вводится гидростатическое давление, которое является множителем Лагранжа, ассоциированным с условием несжимаемости смеси, и определяются лагранжианы соответствующих задач. В результате этой процедуры исходные задачи минимизации с ограничениями сводится к поиску седловой точки лагранжианов.

В предположении достаточной регулярности решения из условия стационарности лагранжиана выведены соответствующие уравнения Эйлера–Лагранжа в слабой и классической форме. Слабую (вариационную) форму этих уравнений можно рассматривать как принцип виртуальной работы, отвечающий статическому равновесию геля с заданным распределением растворителя (в случае механического равновесия) или с заданным значением химического потенциала растворителя (в случае термодинамического равновесия). Первая задача состоит в том, чтобы по заданному (текущему) распределению растворителя и заданным нагрузкам определить напряженно-деформированное состояние геля. Во второй задаче требуется определить напряженно-деформированное состояние геля и равновесное распределение растворителя в

нем по заданному значению химического потенциала растворителя и заданным механическим нагрузкам. Вариационные (слабые) формы уравнений служат основой для построения численных методов решения задач механики полимерных гелей.

При численном решении задач механики полимерных гелей использовался метод конечных элементов. В описанных выше задачах неизвестные и подлежащие определению функции (поле перемещений, гидростатическое давление, концентрация растворителя) принадлежат разным функциональным пространствам, и это обстоятельство необходимо учитывать при построении и реализации численных методов их решения. Эффективное решение этой проблемы обеспечивает смешанный метод конечных элементов [9]. Согласно общей теории этого метода не любые конечные элементы и не любые их сочетания годятся для конечно-элементной аппроксимации таких задач. Их корректную конечно-элементную аппроксимацию и разрешимость конечно-элементных уравнений обеспечивают так называемые устойчивые конечные элементы, удовлетворяющие *inf-sup*-условию или условию Ладыженской–Бабушки–Брецци (LBB-condition) [9, 10].

Показано, что применение смешанного метода конечных элементов к линейным задачам механики полимерных гелей приводит к системам конечно-элементных уравнений седлового типа [11]. Для их решения использован итерационный метод Удзавы [11]. Установлены области значений параметра релаксации, при которых итерационный процесс Удзавы сходится к решению соответствующей линейной задачи.

Для решения нелинейных задач использовался метод продолжения по параметру [12]. Основная идея данного подхода заключается в том, что в исходную задачу вводится вещественный параметр. В результате этого решение становится зависящим от параметра продолжения, причем, значению 1 соответствует искомое решение, а нулевому значению параметра отве-

чает недеформированное состояние полимера, которое известно. С физической точки зрения увеличение параметра продолжения означает непрерывное возрастание действующих на образец нагрузок и степени неоднородности распределения в нем растворителя. Далее с помощью смешанного метода конечных элементов производится дискретизация параметризованной задачи, которая приводит к системе нелинейных уравнений. С геометрической точки зрения эта система уравнений задает некоторую кривую в конечномерном евклидовом пространстве, и задача сводится к трассировке этой кривой, которая осуществляется с помощью так называемого метода «предиктор-корректора» [12].

Описанные выше алгоритмы реализованы в виде компьютерных программ. С их помощью выполнена серия вычислительных экспериментов, которые позволили изучить деформационное поведение полимерных гелей в условиях механического и термодинамического равновесия. В частности, с помощью численного моделирования изучен характер напряженно-деформированного состояния, возникающего в неоднородно набухших полимерных гелях при конечных деформациях полимерной матрицы при различных видах распределения растворителя.

Полученные результаты могут быть использованы при проектировании технологических процессов и устройств, основанных на использовании полимерных гелей, а также при разработке конструкций и их элементов на основе эластомеров, предназначенных для эксплуатации в физически агрессивных жидкостях.

Развитые в рамках проекта методы создают необходимую основу для моделирования диффузионных процессов в полимерных гелях, а также для изучения таких существенно нелинейных явлений, как образование поверхностных и объемных структур, экспериментально наблюдаемых в полимерных гелях при их взаимодействии со средой растворителя. Основные результаты по проекту опубликованы в работах [12–25].

Библиографический список

1. *Hoare T.R., Kohane D.S.* Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges // *Polymer*. – 2008. – Vol. 49. – № 8. – P. 1993–2007.
2. *Kopecek J.* Hydrogels: from soft contact lenses and implants to self-assembled nanomaterials // *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* – 2009. – Vol. 47. – P. 5929–5946.
3. *Deligkaris K., Tadele T.S., Olthuis W., Berg A.* Hydrogel-based devices for biomedical applications // *Sensors and Actuators B*. – 2010. – Vol. 147. – № 2–3. – P. 765–774.
4. *Денисюк Е.Я.* Механика и термодинамика высокоэластичных материалов, насыщенных жидкостью // *Изв. РАН. МТТ*. – 2010. – № 1. – С. 118–138.
5. *Денисюк Е.Я., Терешатов В.В.* Теория механо диффузионных процессов переноса многокомпонентных жидкостей в сшитых эластомерах // *Прикл. механика и техн. физика*. – 1997. – Т. 38. – № 6. – С. 113–129.
6. *Денисюк Е.Я.* Процессы набухания механически нагруженных полимерных сеток // *Высокомолек. соед. Сер. А*. – 2010. – Т. 52/ – № 4. – С. 634–645.
7. *Rajagopal K.R., Tao L.* Mechanics of mixtures. – Singapore: World Scientific, 1995.
8. *Truesdell C., Toupin R.* The classical field theories // *Handbuch der Physik*. – Vol. III/3. – Berlin: Springer-Verlag, 1960.
9. *Boffi D., Brezzi F., Fortin M.* Mixed Finite Element Methods and Applications. – Springer, 2013.
10. *Brenner S.C., Scott L.R.* The Mathematical Theory of Finite Element Methods. – Springer, 2008.
11. *Benzi M., Golub G. H., Liesen J.* Numerical solution of saddle point problems // *Acta Numerica*. – 2005. – Vol. 14. – P. 1–137
12. *Allgower E.L., Georg K.* Introduction to Numerical Continuation Methods. – SIAM, 2003.
13. *Glowinski R., Le Tallec P.* Augmented Lagrangian and Operator-Splitting Methods in Nonlinear Mechanics. – SIAM. Philadelphia, 1989.
14. *Денисюк Е.Я.* Линейные и нелинейные задачи механики полимерных гелей. // XVIII Зимняя школа по механике сплошных сред: тез. докл. – Пермь–Екатеринбург, 2013. – С. 114.
15. *Денисюк Е.Я.* Исследование упругих свойств и деформационного поведения высокоэластичных сетчатых полимеров, набухших в растворителе // Региональный конкурс РФФИ-Урал. Сб. статей. – Пермь: ПНЦ УрО РАН, 2013. – С. 28–33.
16. *Денисюк Е.Я., Салихова Н.К.* Конечно-элементный алгоритм расчета напряженно-деформированного состояния геля, порожденного неоднородным распределением растворителя // XVIII Зимняя школа по механике сплошных сред: тез. докл. – Пермь–Екатеринбург, 2013. – С. 115.
17. *Салихова Н.К., Денисюк Е.Я.* Конечно-элементное моделирование напряженно-деформированного состояния сетчатых полимеров с неоднородным распределением растворителя // Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием «Современные проблемы математики и ее прикладные аспекты – 2013»: тез. докл. – Пермь: ПГНИУ, 2013. – С. 114.
18. *Салихова Н.К., Денисюк Е.Я.* Численная модель расчета напряженно-деформированного состояния неоднородно набухшего полимерного геля // Математическое моделирование в естественных науках: тез. докл. XXII Всерос. школы-конференции молодых ученых. – Пермь: ПНИПУ, 2013. – С. 135–136.
19. *Салихова Н.К., Денисюк Е.Я.* Конечно-элементная реализация линейных задач механики сетчатых полимеров, взаимодействующих со средой растворителя // Прикладная математика, механика и процессы управления: сб. тез. науч.-техн. интернет-конф. [Электронный ресурс]. – Пермь, 2013 – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
20. *Денисюк Е.Я.* Краевые задачи механики полимерных гелей и методы их решения // XI Всероссийский Съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики: Сб. трудов. – Казань: Казанский (Приволжский) федеральный университет, 2015. – С. 1169–1171.
21. *Денисюк Е.Я.* Краевые задачи теории упругой смеси и численные методы их решения // XIX Зимняя школа по механике сплошных сред: сб. статей. – Пермь, 2015. – С. 80–85.
22. *Денисюк Е.Я.* Теория упругой смеси и ее приложения // XIX Зимняя школа по механике сплошных сред: тез. докл. – Пермь, 2015. – С. 95.
23. *Денисюк Е.Я.* Краевые задачи теории упругой смеси и численные методы их решения // XIX Зимняя школа по механике сплошных сред: тез. докл. – Пермь, 2015. – С. 94.
24. *Денисюк Е.Я.* Механика и термодинамика деформирования насыщенных жидкостью упругих материалов при малых деформациях // *Изв. РАН. МТТ*. (в печати).
25. *Денисюк Е.Я.* Краевые задачи механики полимерных гелей и методы их решения // XI Всероссийский Съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики: аннотации докладов. – Казань, 2015. – С. 92.

**NUMERICAL METHODS FOR SOLUTION OF LINEAR AND NONLINEAR PROBLEMS
OF POLYMER GELS MECHANICS**

E.Ya. Denisyuk

Institute of Continuous Media Mechanics of the UB of RAS

Boundary problems, describing the stress-strained state of statically loaded polymer gels under mechanical and thermodynamic equilibrium, are formulated. Their variational formulation is given. Their finite element approximation is implemented based on the mixed finite element method. The implementation of the proposed algorithms is carried out. The effects and phenomena, occurring in polymer gels under deformation in a solvent, are examined by numerical simulation.

Keywords: polymer gels, mixture theory, swelling, thermodynamic equilibrium, solvents, osmotic stress tensor.

Сведения об авторе

Денисюк Евгений Яковлевич, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт механики сплошных сред УрО РАН (ИМСС УрО РАН), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 1; e-mail: denisyuk@icmm.ru

Материал поступил в редакцию 21.10.2016 г.