

УДК 539.3:532.73

**МЕХАНИКА ВЫСОКОЭЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ,
СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРИТЕЛЬ**

© 2011 г.

Н.К. Салихова, Е.Я. Денисюк

Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь

denisyuk@icmm.ru

Поступила в редакцию 24.08.2011

Предложена общая система уравнений, описывающая напряженно-деформированное состояние смеси, представляющей собой нелинейно-упругий материал и растворенную в нем жидкость. Она применена для исследования деформационного поведения и упругих свойств сетчатых полимеров, содержащих растворитель. В рамках общей теории сформулирована и изучена задача о механическом равновесии неоднородно набухшего плоского образца полимерного геля. Получены ее точные решения, описывающие напряженно-деформированное состояние и конфигурацию образца с различными распределениями растворителя.

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

Основные объекты настоящего исследования – сетчатые эластомеры и полимерные гели. 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 набухшем состоянии они сохраняют свою форму и способность испытывать большие обратимые упругие деформации (свойство высокоэластичности). Благодаря этим качествам полимерные гели используются во многих современных технологиях: в биотехнологии (сепарация протеинов), в медицине и фармакологии (лекарственные гели), в мембранных технологиях (разделение смесей и растворов) и т.д. [1, 2]. Что касается эластомеров, то изделия на их основе часто предназначены для эксплуатации в физически агрессивных средах – органических растворителях и их парах [3].

Поглощение растворителя вызывает набухание материала и изменение его физико-механических свойств. В процессе набухания в нем могут возникать значительные градиенты концентрации растворителя, которые порождают большие деформации и приводят к появлению внутренних

напряжений. Вследствие этого материал может приобретать весьма сложные и причудливые конфигурации.

Настоящая работа посвящена построению системы уравнений и определяющих соотношений, характеризующих упругие, деформационные и термодинамические свойства насыщенного жидкостью высокоэластичного материала, а также формулировке задач, описывающих его напряженно-деформированное состояние, порождаемое неоднородным распределением жидкости. Следует отметить, что такое состояние в общем случае не является термодинамически равновесным, что вызывает диффузию жидкости внутри материала и массообменный процесс с окружающей средой. Но диффузия – весьма медленный процесс, поэтому с высокой и вполне достаточной для многих приложений точностью можно считать, что порождаемая им эволюция напряженно-деформированного состояния материала протекает в квазистатическом режиме и его текущее состояние является механически равновесным [4].

Состояние набухшего материала описывается в терминах глобального тензора напряжений. Уравнения равновесия выводятся из вариационного принципа, который формулируется на основе законов классической термодинамики. Это делает предлагаемую теорию вполне прозрачной с точки зрения как механики деформируемого твердого тела, так и термодинамики растворов.

Общая система уравнений, описывающая напряженно-деформированное состояние упругого материала с произвольным (заданным) распреде-

лением растворителя, аналогична уравнениям теории упругости. Она включает в себя уравнение механического равновесия, определяющее соотношение для тензора механических напряжений, который зависит не только от деформаций, но и от концентрации растворителя, соотношение, задающее распределение растворителя в объеме материала, и граничные условия, определяющие условия внешнего механического нагружения материала.

Рассмотрена несжимаемая смесь, состоящая из несжимаемого материала и несжимаемой жидкости. В этом случае распределение жидкости в материале может быть полностью охарактеризовано с помощью третьего инварианта градиента деформации. Показано, что задачи, описывающие механическое равновесие несжимаемой смеси, аналогичны задачам статики нелинейной теории упругости для несжимаемого материала, в которых третий инвариант градиента деформации не равен единице, а является заданной функцией материальных координат, характеризующей распределение жидкости в объеме материала. Полная аналогия достигается при однородном распределении жидкости в материале.

Общая теория применена для исследования деформационного поведения и упругих свойств неоднородно набухших в растворителе сетчатых эластомеров и полимерных гелей. В частности, сформулированы и изучены нелинейные краевые задачи, описывающие напряженно-деформированное состояние плоского образца полимерного геля с различными видами распределения растворителя. Рассмотрены два типа распределений:

- 1) симметричное,
- 2) несимметричное.

В первом случае образец сохраняет плоскую форму, но при этом испытывает деформации в продольном и поперечном направлениях. В рамках классической теории высокоэластичности получены неравенства, позволяющие сравнивать деформации и упругую реакцию образца с однородным и неоднородным распределением растворителя. Из них следует, что по мере выравнивания концентрации растворителя в образце его продольные деформации уменьшаются. Также установлено, что упругая реакция неоднородно набухшего образца в условиях одноосного растяжения

всегда меньше его реакции в состоянии с однородным распределением растворителя (при неизменном количестве растворенной в образце жидкости). Максимальная величина реакции образца достигается в однородном состоянии. Показано, что 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 оценки адекватности различных моделей полимерных сеток и теорий высокоэластичности.

В случае несимметричного распределения растворителя в результате действия внутренних напряжений полимерный гель приобретает форму цилиндрического сегмента. Радиус его кривизны зависит от характера распределения растворителя в образце. Получено общее решение данной задачи для произвольного распределения растворителя, а также построены частные решения для конкретных распределений. Изучена зависимость напряженно-деформированного состояния и конфигурации образца от параметров, характеризующих распределение растворителя в образце. Рассмотрен вопрос о возможности использования полученных решений для экспериментального исследования упругих свойств эластомеров и полимерных гелей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Пермского края (коды проектов: РФФИ 11-08-00793 и РФФИ-Урал 10-01-96031), программы Президиума РАН (проект №09-П-1-1010).

Список литературы

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 // Trends in Biotechnology (TIBTECH). 1999. V. 17. P. 335–340.
3. Моисеев Ю.В., Заиков Г.Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М.: Химия, 1979. 288 с.
4. Денисюк Е.Я. Механика и термодинамика высокоэластичных материалов, насыщенных жидкостью // Механика твердого тела. 2010. №1. С. 118–138.

MECHANICS OF HYPERELASTIC POLYMER MATERIALS CONTAINING SOLVENT*N.K. Salikhova, E.Ya. Denisyuk*

A general system of equations is presented to describe the stressed-strained state of a mixture, consisting of a nonlinear-elastic material and liquid dissolved in it. It was applied to study the mechanical behavior and elastic properties of cross-linked polymers, containing a solvent. In the context of the general theory, the problem on the mechanical equilibrium of a non-uniformly swollen plane sample of polymer gel is formulated and studied. The exact solutions of the problems, describing the stress-strain state and configuration of the sample with various distribution of solvent, have been obtained.

Keywords: cross-linked polymers, elastomers, polymer gels, solvents, swelling, stress-strain state.