

УДК 541.64:532.73

НЕЛИНЕЙНАЯ ТЕОРИЯ ПРОЦЕССОВ НАБУХАНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ В НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЯХ¹

© 2000 г. Е. Я. Денисюк, В. В. Терешатов

Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук
614000 Пермь, ул. Ленина, 13

Поступила в редакцию 30.12.98 г.
Принята в печать 26.08.99 г.

Предложена трехмерная теория процессов набухания эластомеров в низкомолекулярных жидкостях, которая строится как теория массопереноса в нелинейных упругих материалах. Общая теория применена для исследования кинетики набухания плоского слоя эластомера при больших степенях набухания. Для этого случая получены явные асимптотические выражения, описывающие начальную и конечную стадии процесса. Обнаружена возможность существования качественно различных режимов набухания. Установлена связь кинетики набухания с физическими свойствами материала. Эти результаты позволяют объяснить механизм аномалий кинетики набухания и предложить новые методы исследования диффузионных и термодинамических свойств эластомеров.

Как известно, кинетика набухания многих полимерных материалов в низкомолекулярных жидкостях при больших степенях набухания заметно отличается от законов нормальной сорбции, вытекающих из классической теории диффузии Фика [1]. Эти отклонения в литературе называются аномалиями [1, 2]. По современным представлениям одной из основных причин наблюдавшихся аномалий является влияние на диффузионный процесс напряженно-деформированного состояния полимерной матрицы, возникающего из-за набухания материала [3–7].

В настоящей работе представлена геометрически и физически нелинейная теория, позволяющая рассматривать набухание сплошных эластомеров как совокупность взаимосвязанных процессов диффузии жидкости и деформирования материала. Ее основой служит ранее предложенная авторами теория механо-диффузионных процессов в упруго деформируемых средах [8].

ТРЕХМЕРНАЯ ТЕОРИЯ НАБУХАНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ В НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЯХ

Эластомер и растворенную в нем жидкость будем для краткости называть смесью. Выберем некоторую фиксированную конфигурацию смеси, которую назовем отсчетной. В этой конфигура-

ции введем систему материальных координат q^k ($k = 1, 2, 3$), которую свяжем с полимерной матрицей. Пространственное положение частиц матрицы в отсчетной конфигурации определим радиусом-вектором

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}(q^1, q^2, q^3), \quad (1)$$

а их движение в пространстве будем описывать радиусом-вектором

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}(q^1, q^2, q^3, t) \quad (2)$$

Этой функцией определяется актуальная конфигурация матрицы.

В отсчетной и актуальной конфигурациях определим векторные базисы $\mathbf{r}_k = \partial\mathbf{r}/\partial q^k$, $\mathbf{R}_k = \partial\mathbf{R}/\partial q^k$ и операторы градиентов

$$\overset{0}{\nabla} = \mathbf{r}^k \partial/\partial q^k, \quad \nabla = \mathbf{R}^k \partial/\partial q^k$$

Деформации материала будем характеризовать с помощью тензоров второго ранга

$$\mathbf{Q} = \overset{0}{\nabla} \mathbf{R}, \quad \mathbf{F} = \mathbf{Q}^T \cdot \mathbf{Q},$$

которые называются градиентом места и мерой деформации Фингера соответственно [9].

Тензор \mathbf{F} симметричен и имеет три независимых инвариантов I_s ($s = 1, 2, 3$), которые выражают

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33333a).

ются через главные относительные удлинения материала λ_k

$$\begin{aligned} I_1 &= \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2, \\ I_2 &= \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_1^2 \lambda_3^2, \quad I_3 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 \end{aligned} \quad (3)$$

Инвариант градиента места

$$J = \det \mathbf{Q} = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \quad (4)$$

характеризует объемную деформацию материала.

Определим новую меру деформации и скалярные параметры

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{F}} &= \mathbf{F} J^{-2/3}, \quad \Gamma_1 = I_1 / J^{2/3}, \\ \Gamma_2 &= I_2 / J^{4/3}, \quad \Gamma_3 = \frac{\omega}{\omega_0} J, \end{aligned} \quad (5)$$

где $\omega = V_0/V$ – отношение объемов V_0 и V “сухого” и набухшего полимера в ненагруженном состоянии; ω_0 – значение ω в отсчетной конфигурации.

Из определений (5) следует, что тензор $\hat{\mathbf{F}}$ и параметры Γ_1, Γ_2 нечувствительны к объемным деформациям смеси и характеризуют искажения ее формы. Сжимаемость смеси под действием механической нагрузки характеризует параметр Γ_3 .

Набухание эластомеров в низкомолекулярных жидкостях – это частный случай механо-диффузионных процессов, которые в упруго деформируемых материалах (в изотермических условиях) описываются следующей системой уравнений [8]:

$$dn_1/dt + n_1 \nabla \cdot \mathbf{v}_2 = -\nabla \cdot \mathbf{j} \quad (6)$$

$$dn_2/dt + n_2 \nabla \cdot \mathbf{v}_2 = 0 \quad (7)$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} = 0 \quad (8)$$

$$\mathbf{j} = -n_1 \mathbf{K} \cdot \nabla \mu \quad (9)$$

Здесь n_a и \mathbf{v}_a – мольные концентрации и скорости движения компонентов смеси соответственно (значение индекса $a = 1$ соответствует жидкости, а значение $a = 2$ – полимерной матрице); $\boldsymbol{\sigma}$ – тензор упругих напряжений Коши (тензор “истинных” напряжений); $\mathbf{j} = n_1(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)$ – плотность диффузионного потока жидкости относительно полимерной матрицы; μ – химический потенциал жидкости; \mathbf{K} – неотрицательный, симметричный тензор второго ранга, характеризующий проницаемость полимерной сетки; материальная производная $d/dt = \partial/\partial t + \mathbf{v}_2 \cdot \nabla$ описывает изменение зависящих от времени величин в системе отсчета, связанной с деформируемой полимерной матрицей.

К уравнениям (6)–(9) необходимо добавить физические (определяющие) соотношения для тензора упругих напряжений, химического потенциала и тензора проницаемости. Для изотропного упругого материала они имеют вид [8]

$$\boldsymbol{\sigma} = \xi_1 \left(\hat{\mathbf{F}} - \frac{1}{3} \Gamma_1 \mathbf{E} \right) + \xi_2 \left(\hat{\mathbf{F}}^2 - \frac{1}{3} I_1 (\hat{\mathbf{F}}^2) \mathbf{E} \right) - p \mathbf{E} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \xi_1 &= 2(\partial f / \partial \Gamma_1 + \Gamma_1 \partial f / \partial \Gamma_2), \\ \xi_2 &= -2(\partial f / \partial \Gamma_2) \end{aligned} \quad (11)$$

$$p = -\Gamma_3 \partial f / \partial \Gamma_3 \quad (12)$$

$$\mu = \partial f / \partial n_1 + V_1 p, \quad V_1 = \omega^{-1} \partial \omega / \partial n_1 \quad (13)$$

$$\mathbf{K} = k_0 \mathbf{E} + k_1 \hat{\mathbf{F}} + k_2 \hat{\mathbf{F}}^2 \quad (14)$$

$$k_s = k_s(\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, n_1), \quad s = 0, 1, 2 \quad (15)$$

$$f = f(\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, n_1, n_2), \quad (16)$$

где \mathbf{E} – единичный тензор; p – давление; V_1 – парциальный мольный объем жидкости; f – плотность свободной энергии смеси. Соотношения (14)–(16) являются наиболее общими представлениями тензорной и скалярной функций, характеризующих физические свойства изотропной упругой смеси.

Определяющие соотношения (10)–(16) записаны в терминах меры деформации $\hat{\mathbf{F}}$ и параметров Γ_s . Такая параметризация делает их инвариантными относительно выбора отсчетной конфигурации. Благодаря этому заметно упрощает описание термодинамических свойств смеси в сложнонапряженном состоянии.

Если смесь считать несжимаемой, то следует положить

$$\Gamma_3 = 1 \quad (17)$$

При этом все уравнения и определяющие соотношения, за исключением выражения (12), остаются в силе, но в них пропадает зависимость от Γ_3 . Давление в этом случае является свободным параметром, который определяется из решения полной системы уравнений с условием несжимаемости (17).

Уравнения (6)–(9) описывают процесс набухания в актуальной конфигурации, которая, как правило, неизвестна и подлежит определению. В некоторых случаях математическое описание процесса заметно упрощается, если все уравнения сформулировать в отсчетной конфигурации. Это достигается путем применения к исходной систе-

ме уравнений известных преобразований [9]. Приведем результат этих преобразований [8]

$$\begin{aligned} \partial n_1^0 / \partial t &= -\vec{\nabla} \cdot \mathbf{j}^0, \\ \partial n_2^0 / \partial t &= 0, \quad \vec{\nabla} \cdot \boldsymbol{\sigma}^0 = 0, \quad \mathbf{j}^0 = -n_1^0 \mathbf{K}^0 \cdot \vec{\nabla} \mu, \end{aligned} \quad (18)$$

где

$$n_a^0 = J n_a, \quad a = 1, 2 \quad (19)$$

$$\boldsymbol{\sigma}^0 = J (\mathbf{Q}^{-1})^T \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (20)$$

$$\mathbf{j}^0 = J (\mathbf{Q}^{-1})^T \cdot \mathbf{j}_a, \quad \mathbf{K}^0 = (\mathbf{Q}^{-1})^T \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{Q}^{-1} \quad (21)$$

Здесь полагается, что все величины, входящие в уравнения, являются функциями материальных координат, а частные производные по времени берутся при фиксированных q^k , поэтому они эквивалентны материальной производной. Величина n_a^0 ($a = 1, 2$) численно равна количеству молей a -го компонента, приходящемуся на единичный объем смеси в отсчетной конфигурации. Тензор $\boldsymbol{\sigma}^0$ называется тензором напряжений Пиола [9], а \mathbf{j}^0 – диффузионным потоком Пиола. Они определяют механические напряжения и диффузионный поток, отнесенные к единичной площадке отсчетной конфигурации.

Из второго уравнения (18) и формулы (19) следует, что

$$n_2 = n_2^0 / J, \quad (22)$$

где n_2^0 не зависит от времени. Эта величина не зависит и от координат, так как отсчетная конфигурация является неискаженной.

Приложение общей теории к описанию процессов набухания эластомеров предполагает задание конкретных определяющих соотношений для тензора упругих напряжений, химического потенциала жидкости и тензора проницаемости. Воспользуемся теорией полимерных сеток Флори [10] и запишем плотность свободной энергии набухшего в жидкости эластомера в инвариантном относительно выбора отсчетной конфигурации виде [8]

$$f = RT \left(n_1 \ln \phi_1 + n_2 b \ln \phi_2 + \chi \phi_2 n_1 + \frac{1}{2} \phi_2^{-2/3} \Gamma_1 n_2 \right) \quad (23)$$

Здесь ϕ_1, ϕ_2 – объемные доли жидкости и полимера соответственно; χ – параметр взаимодействия Флори–Хаггинса; b – безразмерный параметр, связанный с функциональностью полимерной сетки. Последний член описывает упругую реакцию полимерной сетки.

В теории Флори полагается, что смесь несжимаема, а объемы компонентов смеси аддитивны, поэтому $\omega = \phi_2$. С учетом этого из условия несжимаемости (17) следует, что $J = \phi_2^0 / \phi_2$, где ϕ_2^0 – объемная доля полимера в отсчетной конфигурации. Если отсчетной конфигурацией служит состояние “сухого” эластомера, то $\phi_2^0 = 1$ и

$$J = 1/\phi_2. \quad (24)$$

Применив к соотношению (23) формулы (10), (11) и (13), получим следующие выражения для тензора напряжений и химического потенциала:

$$\boldsymbol{\sigma} = RT V_2^{-1} \phi_2^{1/3} \left(\hat{\mathbf{F}} - \frac{1}{3} \Gamma_1 \mathbf{E} \right) - p \mathbf{E} \quad (25)$$

$$\mu = RT \left(\ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2 + \frac{1}{3Z} \phi_2^{1/3} \Gamma_1 \right) + p V_1, \quad (26)$$

где $Z = V_2/V_1$; V_1, V_2 – мольные объемы жидкости и субцепей полимерной сетки соответственно. В формуле (26) опущен малый член $-bZ^{-1}\phi_2$, который в дальнейших выкладках не играет существенной роли.

Выражение для тензора напряжений Пиола следует из соотношений (20) и (25). Его физические компоненты в главных осях имеют вид

$$\begin{aligned} \sigma_k^0 &= RT V_2^{-1} (\phi_2^0)^{1/3} \left(\lambda_k - \frac{1}{3} I_1 \lambda_k^{-1} \right) - p J \lambda_k^{-1}, \\ k &= 1, 2, 3 \end{aligned} \quad (27)$$

Что касается тензора проницаемости, то его общее выражение дается формулой (14), причем скалярные функции (15) в силу несжимаемости смеси не зависят от Γ_3 . Чтобы установить конкретный вид этих функций, необходимо обратиться к эксперименту.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ О НАБУХАНИИ БЕСКОНЕЧНОГО ПЛОСКОГО СЛОЯ

Рассмотрим две задачи о набухании бесконечного плоского слоя эластомера в хорошем растворителе. В первой из них будем полагать, что слой эластомера свободен, т.е. не подвергается внешним механическим нагрузкам. Во второй задаче будем считать, что эластомер скреплен с недеформируемой подложкой. Пусть в начальный момент времени эластомер не содержит жидкости и находится в неискаженном состоянии. Это состояние выберем в качестве отсчетной конфигурации, а декартовы координаты, связанные с полимерной матрицей в этом состоянии, – в качестве материальной системы координат. Ось x на-

правим поперек слоя, остальные оси – вдоль слоя. Обе задачи рассмотрим в одномерной постановке, т.е. будем считать, что все величины, характеризующие состояние эластомера, зависят только от одной поперечной координаты x .

В случае свободного набухания слоя начало координат поместим в центр слоя и движение полимерной матрицы представим в виде

$$X = \dot{X}(x, t), \quad Y = v(t)y, \quad Z = v(t)z, \quad (28)$$

где (x, y, z) – материальные, а (X, Y, Z) – пространственные координаты, определяющие актуальную конфигурацию полимерной матрицы. Тогда относительные удлинения эластомера

$$\begin{aligned} \lambda_x &= \lambda = \partial X / \partial x, \\ \lambda_y &= \lambda_z = \partial Y / \partial y = \partial Z / \partial z = v(t) \end{aligned} \quad (29)$$

Отсюда из формулы (4) имеем

$$J = \lambda v^2 \quad (30)$$

Уравнения и краевые условия, описывающие свободное набухание плоского слоя в отсчетной конфигурации, имеют вид

$$\frac{\partial n_1^0}{\partial t} = -\partial j_x^0 / \partial x, \quad (31)$$

$$j_x^0 = -n_1^0 K_x^0 \partial \mu / \partial x, \quad \partial \sigma_x^0 / \partial x = 0$$

$$n_1^0(x, 0) = 0, \quad X(x, 0) = x \quad (32)$$

$$\partial \mu(0, t) / \partial x = 0, \quad X(0, t) = 0 \quad (33)$$

$$\mu(h, t) = 0, \quad \sigma_x^0(h, t) = 0 \quad (34)$$

$$\langle \sigma_y^0 \rangle = \langle \sigma_z^0 \rangle = 0 \quad (35)$$

здесь h – полутолщина слоя, а угловыми скобками обозначена операция интегрирования по координате x :

$$\langle \dots \rangle = h^{-1} \int_0^h \dots dx$$

Начальные условия (32) очевидны. Условия (33) означают отсутствие диффузионного потока и перемещения полимерной матрицы вдоль оси x в центре слоя. Условия (34) выражают наличие термодинамического равновесия на границе эластомер – жидкость и отсутствие механического нагружения эластомера в поперечном направлении, а выражение (35) есть условие отсутствия внеш-

него нагружения слоя в продольном направлении. К этим уравнениям необходимо также добавить условие несжимаемости смеси (24).

Из уравнения механического равновесия (31) и второго условия (34) следует, что $\sigma_x^0 = 0$. Данное уравнение и соотношение (27) дают выражение для давления, подстановка которого в формулы для химического потенциала (26) и продольных напряжений (27) с учетом (30) приводит к

$$\sigma_y^0 = \sigma_z^0 = RTV_2^{-1}(v - J^2/v^5) \quad (36)$$

$$\mu = RT(\ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2 + Z^{-1} \phi_2^{-1} v^{-4}) \quad (37)$$

Химический потенциал, как следует из формулы (37), зависит от двух переменных – концентрации жидкости и относительного продольного удлинения слоя. Это справедливо и для коэффициента проницаемости. Продольное удлинение слоя v не зависит от координаты x , поэтому диффузионный поток можно представить в виде

$$j_x^0 = -D \partial n_1^0 / \partial x, \quad (38)$$

где коэффициент диффузии D определяется соотношением

$$D(n_1^0, v) = n_1^0 K_x^0(n_1^0, v) \partial \mu(n_1^0, v) / \partial n_1^0 \quad (39)$$

и является функцией концентрации жидкости и относительного продольного удлинения слоя. Уравнение переноса жидкости (31) с учетом формулы (39) запишем в виде

$$\frac{\partial n_1^0}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(n_1^0, v) \frac{\partial n_1^0}{\partial x} \right) \quad (40)$$

Подставив уравнение (36) в выражение (35), для продольного удлинения слоя получим

$$v = \langle J^2(x, t) \rangle^{1/6} \quad (41)$$

Краевые условия с учетом формул (37) и (38) приобретают следующий вид:

$$\frac{\partial n_1^0}{\partial x} = 0 \text{ при } x = 0 \quad (42)$$

$$\ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2 + Z^{-1} \phi_2^{-1} v^{-4} = 0 \text{ при } x = h \quad (43)$$

Таким образом, исходная задача о набухании бесконечного плоского слоя эластомера сведена к краевой задаче (40)–(43) с начальным условием (32). Ее решение позволяет полностью описать процесс набухания свободного слоя, т.е. определить текущее распределение жидкости в слое и с помощью соотношений (28)–(30), (36) рассчитать

напряженно-деформированное состояние материала.

Уравнение (40) не является обычным уравнением диффузии. Коэффициент диффузии в нем зависит от концентрации жидкости и продольной деформации слоя. Граничное условие (43) также не имеет аналогов среди тех граничных условий, которые используются при традиционном описании процессов сорбции. Интересно отметить, что это условие задает в системе положительную обратную связь, которая в процессе набухания материала порождает нестационарный граничный режим. Нелинейные распределенные системы с положительной обратной связью, как известно, называются активными средами и характеризуются сложностью и многовариантностью поведения [11]. При свободном набухании эластомеры в определенном смысле ведут себя как активные среды. Наиболее ярко это проявляется при больших степенях набухания; рассмотрим данный случай подробнее.

Обозначим объемную долю полимера в равновесно набухшем состоянии эластомера через ε . Она определяется из уравнения

$$\ln(1-\varepsilon) + \varepsilon + \chi\varepsilon^2 + Z^{-1}\varepsilon^{1/3} = 0, \quad (44)$$

вытекающего из уравнения (43), если в нем положить $v = \varepsilon^{1/3}$. При больших степенях набухания величина ε мала и может рассматриваться как малый параметр. Разложив $\ln(1-\varepsilon)$ в ряд по степеням ε до второго порядка, из формулы (44) получим известную асимптотическую формулу

$$\varepsilon = [Z(0.5 - \chi)]^{-3/5}$$

Действуя аналогичным образом, из уравнения (43) получим выражение для объемной степени набухания слоя на границе эластомера с жидкостью. С учетом выражения (24) и последнего соотношения запишем его в виде

$$J = \varepsilon^{-1}(\varepsilon^{1/3}v)^{6d}, \quad (45)$$

где $d = 2/9$. Отметим, что это приближенное соотношение определяет деформационную зависимость равновесной степени набухания эластомера в жидкости в условиях однородного двухосного растяжения и сжатия при больших степенях набухания материала.

Подставив выражение (41) в формулу (45), получим условие на границе эластомер–жидкость

$$J(h, t) = \varepsilon^{2d-1} \langle J^2(x, t) \rangle^d \quad (46)$$

Окончательную формулировку задачи представим в виде.

$$u_t = (k(u, l)u_x)_x, \quad x \in (0, 1), \quad t > 0 \quad (47)$$

$$u(x, 0) = 0, \quad u_x(1, t) = 0 \quad (48)$$

$$(1-\varepsilon)u(0, t) + \varepsilon = \langle [(1-\varepsilon)u(x, t) + \varepsilon]^2 \rangle^d \quad (49)$$

Здесь осуществлен переход к безразмерным переменным. Единицами измерения расстояния и времени служат соответственно величины h и h^2/D_0 , где D_0 – значение коэффициента диффузии для предельно набухшего состояния эластомера. Для удобства здесь также произведено преобразование пространственной переменной $x \rightarrow 1-x$. Угловыми скобками в выражении (49) обозначено интегрирование по x в пределах от 0 до 1. Функция $u(x, t)$ принимает значения в интервале $(0, 1)$ и является безразмерной концентрацией диффундирующей жидкости. С концентрацией жидкости и локальным объемным расширением материала она связана соотношениями

$$n_1^0 = V_1^{-1}(\varepsilon^{-1} - 1)u(x, t), \quad (50)$$

$$J(x, t) = \varepsilon^{-1}[(1-\varepsilon)u(x, t) + \varepsilon]$$

Величина $I = \varepsilon^{1/3}v$ представляет собой нормированное на единицу продольное удлинение слоя. В силу выражений (41) и (50)

$$l(t) = \langle [(1-\varepsilon)u(x, t) + \varepsilon]^2 \rangle^{1/6} \quad (51)$$

Безразмерный коэффициент диффузии определяется формулой

$$k(u, l) = D(u, l)/D_0$$

Здесь аргументы правой части равенства выражены через u и l .

Продольные напряжения слоя (36) выразим через безразмерные напряжения $q(x, t)$ по формуле

$$\sigma_y^0 = \sigma_z^0 = RTV_2^{-1}q(x, t), \quad (52)$$

где в силу выражений (36) и (50)

$$q(x, t) = \varepsilon^{-1/3}l(t)\{1 - [(1-\varepsilon)u(x, t) + \varepsilon]^2/l^6(t)\} \quad (53)$$

Рассмотрим две функции

$$g_1(t) = \langle u(x, t) \rangle, \quad g_2(t) = \langle u^2(x, t) \rangle, \quad (54)$$

которые являются интегральными характеристиками кинетики набухания свободного плоского слоя и могут быть определены экспериментально. Первая функция характеризует относительное количество жидкости, поглощаемое эласто-

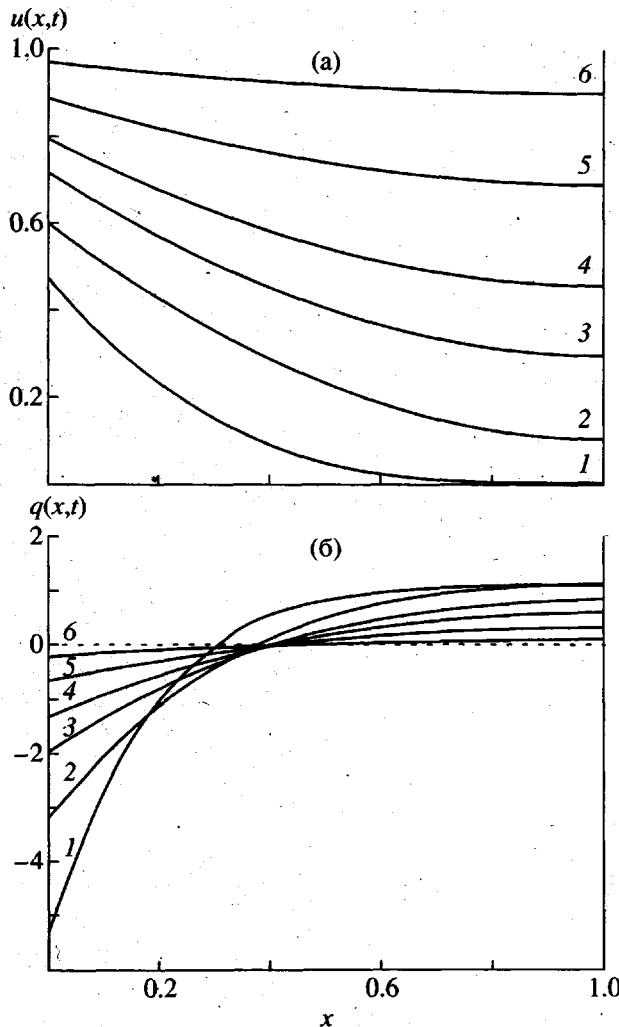


Рис. 1. Распределение диффундирующей жидкости (а) и продольных напряжений (б) в свободном плоском слое при его набухании с постоянным коэффициентом диффузии $k(u, l) = 1$ и $\varepsilon = 0.1$. $t = 0.05$ (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 1.0 (5) и 1.8 (6).

мером за время t , вторая функция, как следует из формулы (51), связана с продольной деформацией слоя. Для сильно набухающих эластомеров

$$g_2(t) \approx l^6(t) \quad (55)$$

Результаты численного решения задачи (47)–(49) при постоянном коэффициенте диффузии представлены на рис. 1. Здесь показана эволюция концентрационного поля диффундирующей жидкости и продольных напряжений. Видно, что граничная концентрация жидкости в процессе набухания слоя монотонно растет.

При набухании эластомера, скрепленного с недеформируемой подложкой, продольная деформация отсутствует. Постановка соответствующей задачи практически полностью повторяет вывод

предыдущей и приводит к уравнению (40) и граничным условиям (42), (43), в которых $v = 1$. Все характеристики скрепленного слоя, включая химический потенциал, оказываются зависящими только от концентрации жидкости. Отсюда следует, что граничная концентрация жидкости не зависит от времени и соответствует равновесно набухшему состоянию скрепленного эластомера. Эта величина определяется из уравнения (43), его нужно решить при $v = 1$. Коэффициент диффузии жидкости в скрепленном слое определяется формулой (39), в которой следует положить $v = 1$, поэтому количественно он отличается от коэффициента диффузии жидкости в свободном слое.

Перейдя к безразмерным параметрам по тем же правилам, что и в случае свободного слоя, краевую задачу, описывающую процесс набухания скрепленного слоя, запишем в виде

$$\begin{aligned} u_t &= (k(u)u_x)_x, \quad u(x, 0) = 0, \\ u_x(1, t) &= 0, \quad u(0, t) = 1 \end{aligned}$$

Здесь единицами измерения расстояния и времени служат соответственно величины h и h^2/D_1 , где h – толщина слоя, D_1 – значение коэффициента диффузии для предельно набухшего состояния скрепленного слоя.

Полученная краевая задача и ее решение хорошо известны. Они описывают кинетику сорбции нормального типа [1, 2]. Продольные напряжения определяются формулой (52), в которой

$$q(x, t) = 1 - \varepsilon_1^{-2} [(1 - \varepsilon_1)u(x, t) + \varepsilon_1]^2$$

(ε_1 – объемная доля полимера в предельно набухшем состоянии скрепленного слоя).

ДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА НАБУХАНИЯ СВОБОДНОГО ПЛОСКОГО СЛОЯ

Рассмотрим две стадии набухания свободного слоя – начальную и конечную. На начальной стадии процессы у противоположных границ слоя конечной толщины незначительно влияют друг на друга, поэтому диффузию жидкости в слой можно рассматривать как диффузию в полупространстве.

В самом начале набухания количество поглощенной слоем жидкости мало. Это позволяет в формула (49), (51) положить $u(x, t) \approx 0$. В результате имеем

$$u(0, t) \approx \Psi_0 = (\varepsilon^{2d} - \varepsilon)/(1 - \varepsilon), \quad l(t) \approx \varepsilon^{1/3},$$

и уравнение (47) приобретает вид обычного параболического уравнения, описывающего диффузию на полупрямой с постоянной граничной концентрацией ψ_0 . Оно имеет автомодельное решение вида $u(x, t) = \psi_0\theta(x/\sqrt{t})$. Функция $\theta(\xi)$ удовлетворяет уравнению $(k(\theta, \varepsilon^{1/3})\theta')' + \xi\theta'/2 = 0$ и краевым условиям

$$\theta(0) = 1, \quad \theta(+\infty) = 0 \quad (56)$$

Отсюда следуют выражения для интегральных характеристик процесса:

$$g_1(t) = \psi_0 M_1 t^{1/2}, \quad g_2(t) = \psi_0^2 M_2 t^{1/2},$$

где

$$M_p = \int_0^\infty \theta^p(\xi) d\xi, \quad p = 1, 2 \quad (57)$$

Полученные соотношения характеризуют асимптотические свойства процесса набухания при $t \rightarrow 0$.

По мере поглощения жидкости продольные деформации слоя растут. Это вызывает повышение граничной концентрации жидкости. Для сильно набухающих материалов при достаточно больших временах в выражении (49) можно пренебречь всеми членами, содержащими ε в качестве множителя, в результате чего оно приобретает вид

$$u(0, t) = \langle u^2(x, t) \rangle^d \quad (58)$$

Здесь угловыми скобками обозначено интегрирование по x в пределах от 0 до $+\infty$.

Анализ краевой задачи для уравнения (47) на полупрямой с граничным условием (58) при произвольной зависимости $k(u, l)$ представляет собой самостоятельную математическую проблему, выходящую за рамки настоящей работы. По этой причине здесь мы рассмотрим модельную задачу с коэффициентом диффузии вида

$$k(u, l) = u^s, \quad s \geq 0 \quad (59)$$

Анализ данной упрощенной задачи позволяет качественно понять многие закономерности диффузионной кинетики свободного набухания эластомеров.

Уравнение (47) на полупрямой с коэффициентом диффузии (59) имеет богатый набор автомодельных решений вида

$$u(x, t) = \psi(t)\theta(x/\phi(t)),$$

где функция $\theta(\xi)$ удовлетворяет условиям (56) и определяет профиль диффузионной волны, $\psi(t)$

описывает граничный режим, а $\phi(t)$ – глубину проникновения диффузионной волны [12]. Среди этих решений есть такие, которые удовлетворяют граничному условию (58). Именно они описывают диффузионную кинетику набухания материала.

При набухании свободного плоского слоя эластомера могут существовать качественно различные автомодельные диффузионные режимы: степенной, экспоненциальный и режим с обострением. Степенной режим имеет место при достаточно малых значениях s . В данном случае количество поглощаемой жидкости, граничная концентрация, глубина проникновения диффузионной волны и продольная деформация слоя являются степенными функциями времени. Если параметр s достигает критического значения

$$s_* = 2/d - 4, \quad (60)$$

то возникает режим, при котором процесс набухания протекает по экспоненциальному закону. И наконец, если $s > s_*$, то набухание развивается в режиме с обострением. Ниже приведены решения, описывающие эти режимы.

I. Степенной режим ($s < s_*$):

$$u(x, t) = M_2^{2m}(t + t_0)^m \theta(\xi), \quad (61)$$

$$\xi = x/[M_2^{ms}(t + t_0)^n]$$

$$g_1(t) = M_1 M_2^{2q-1} (t + t_0)^q, \quad (62)$$

$$g_2(t) = M_2^{2r} (t + t_0)^r$$

$$m = \frac{1}{s_* - s}, \quad n = \frac{1/d - 2}{s_* - s}, \quad (63)$$

$$q = \frac{1/d - 1}{s_* - s}, \quad r = \frac{1}{d(s_* - s)}$$

II. Экспоненциальный режим ($s = s_*$):

$$u(x, t) = \exp[M_2^2(t - t_0)] \theta(\xi),$$

$$\xi = x M_2 \exp[-(s M_2^2(t - t_0))/2]$$

$$g_1(t) = (M_1/M_2) \exp[(s/2 + 1) M_2^2(t - t_0)],$$

$$g_2(t) = \exp[(s/2 + 2) M_2^2(t - t_0)]$$

III. Режим с обострением ($s > s_*$):

$$u(x, t) = M_2^{2m}(t_0 - t)^m \theta(\xi),$$

$$\xi = x/[M_2^{ms}(t_0 - t)^n]$$

$$g_1(t) = M_1 M_2^{2q-1} (t_0 - t)^q,$$

$$g_2(t) = M_2^{2r}(t_0 - t)',$$

где степенные показатели определяются формулами (63), но поскольку $s > s_*$, величины $m, n, q, r < 0$.

Для степенного режима и режима с обострением функция $\theta(\xi)$ определяется из уравнения

$$(\theta^s \theta')' + |n| \xi \theta' - |m| \theta = 0$$

Для экспоненциального режима в этом уравнении следует положить $n = s_*/2$ и $m = 1$. Константы M_1 и M_2 определяются по формуле (57), а константы t_0 можно оценить по порядку величины из условия $u(0, t_0) \approx \psi_0 = \varepsilon^{2d}$. Для экспоненциального режима $t_0 \approx -2dM_2^{-2} \ln \varepsilon$, а для степенного и режима с обострением $t_0 \approx M_2^{-2} \varepsilon^{2d/m}$. Как следует из последней формулы, при степенном режиме с увеличением равновесной степени набухания материала $t_0 \rightarrow 0$, поэтому при больших степенях набухания можно считать, что $t_0 \approx 0$.

Интересно отметить, что при $m = 1/s$ (соотношение выполняется при $s = 1/d - 2$) решение (61) выражается через элементарные функции и описывает диффузионную волну, распространяющуюся с постоянной скоростью, равной d :

$$u(x, t) = (1 - 2d)^{1/s} [d(t + t_0) - x]^{1/s}$$

Решение, описывающее режим с обострением, за конечное время обращается в бесконечность. Краевые эволюционные задачи, допускающие такие решения, являются глобально неразрешимыми по времени и в последнее время находят применение для моделирования различных физико-химических процессов [12]. Очевидно, что при набухании слоя конечной толщины все решения ограничены, а представленные здесь автомодельные решения описывают асимптотические свойства диффузионных режимов на начальной, достаточно развитой стадии набухания.

На конечной стадии набухания $u(x, t) \rightarrow 1$. Приближенное решение задачи (47)–(49) в данном случае можно получить, линеаризовав ее в окрестности точки равновесия $u = 1$. Для этого введем новую переменную $v(x, t) = 1 - u(x, t)$. После преобразований имеем

$$v_t = v_{xx}, \quad v_x(1, t) = 0, \quad v(0, t) = 2d \langle v(x, t) \rangle$$

Применив метод разделения переменных, получим решение этой задачи в виде

$$v(x, t) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \exp(-\alpha_k^2 t) \cos[(\alpha_k(1-x)], \quad (64)$$

где α_k – положительные корни характеристического уравнения

$$\alpha_k = 2d \operatorname{tg}(\alpha_k) \quad (65)$$

Ограничевшись первым членом ряда (64), для конечной стадии набухания запишем уравнение кинетической кривой

$$g_1(t) = 1 - (a_1/\alpha_1) \exp(-\alpha_1^2 t) \sin \alpha_1 \quad (66)$$

Как показано выше, по теории Флори $d = 2/9$. В этом случае первый корень уравнения (65) $\alpha_1 \approx 1.2220$. Сравнив его с соответствующим значением в модели нормальной сорбции ($\alpha_1 = \pi/2 \approx 1.571$), нетрудно видеть, что конечная стадия свободного набухания эластомера оказывается более затянутой во времени по сравнению с нормальной сорбцией.

Полученные выше выражения позволяют описать форму кинетических кривых $g_1(t)$ в целом. В частности, из соотношений (62)–(63) следует, что при $q < 1$ кинетические кривые в координатах (t, g_1) являются выпуклыми вверх и имеют вид, характерный для псевдоэкспоненциальной сорбции. Это имеет место при $s \leq s_*/2 - 1$. Если $s = s_*/2 - 1$, то $q = 1$, что соответствует линейному режиму поглощения жидкости. При $s > s_*/2 - 1$ начальный участок кинетической кривой становится выпуклым вниз, а кривая в целом приобретает S-образную форму. Отметим, что в координатах $(t^{1/2}, g_1)$ при $s \geq 0$ все кинетические кривые имеют S-образный вид.

На рис. 2 представлены результаты численного решения задачи (47)–(49) с коэффициентом диффузии вида (59). Кинетические кривые набухания при различных значениях s изображены на рис. 3. Они имеют разную форму и описывают различные типы аномалий.

Как показано выше, коэффициент диффузии может зависеть от продольной деформации слоя, поэтому возникает вопрос о влиянии этой зависимости на диффузионную кинетику набухания эластомера. Оказывается, что наличие деформационной зависимости коэффициента диффузии вида $k(u, l) = u^s l^p \approx u^s \langle u(x, t) \rangle^p$ не порождает новых диффузионных режимов. Все три типа автомо-

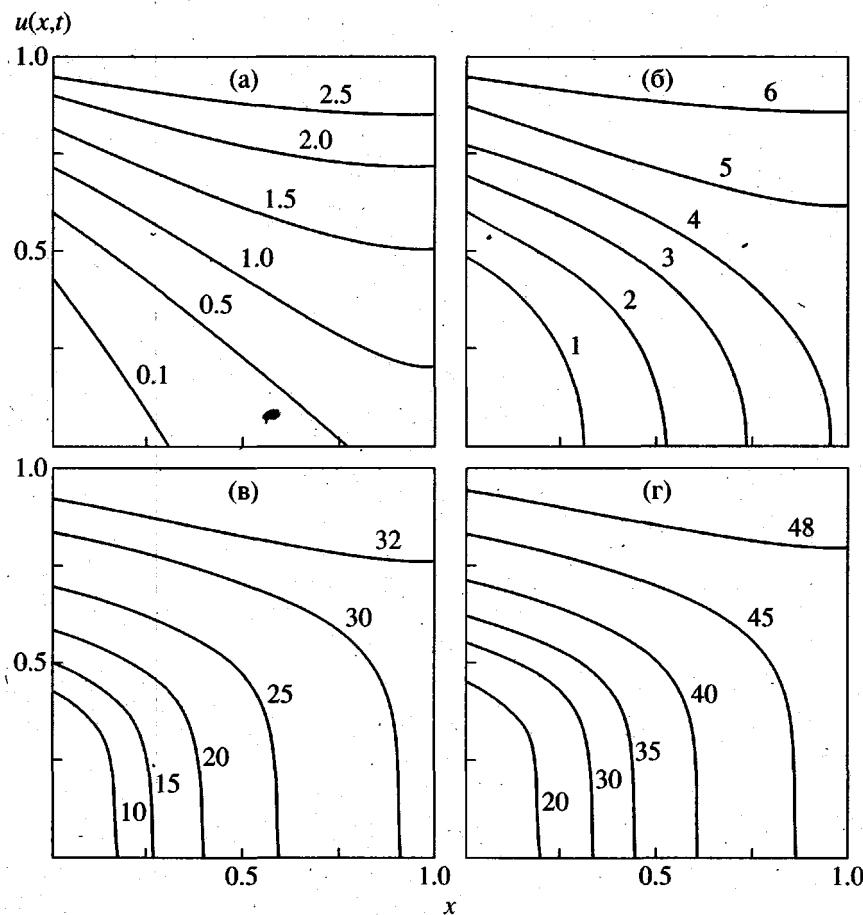


Рис. 2. Диффузионная кинетика набухания свободного плоского слоя с коэффициентом диффузии $k(u) = u^s$ и $\varepsilon = 0.1$: а, б – степенной режим набухания при $s = 1$ и 2.5 соответственно; в – экспоненциальный режим ($s = 5$); г – режим с обострением ($s = 5.5$). Числа у кривых соответствуют моментам времени t .

дельных решений остаются в силе, но в этом случае критическое значение

$$s_* = (2 - p)/d - 4$$

Решения, описывающие диффузионную кинетику набухания плоского слоя, могут служить для экспериментального исследования диффузионных и термодинамических свойств эластомеров. В частности, по формуле

$$s = 2/d - 4 - (1/d - 1)/q, \quad (67)$$

следующей из выражений (60) и (63), можно оценить концентрационную зависимость коэффициента диффузии жидкости в эластомере. Параметр q в силу (62) определяется по начальному участку кинетической кривой набухания. Оценив параметр r из деформационной кривой набухания $l(t)$ с помощью соотношения (55), по формуле

$$d = 1 - q/r, \quad (68)$$

вытекающей из выражения (63), можно найти параметр d , который характеризует определяемую

соотношением (45) деформационную зависимость равновесной степени набухания эластомера в условиях однородного двухосного растяжения. Стоит отметить, что непосредственное определение d в опытах по равновесному набуханию деформированных образцов представляет собой трудоемкую экспериментальную задачу.

Значение коэффициента диффузии в равновесно набухшем состоянии эластомера можно определить по конечному участку кинетической кривой набухания с помощью уравнения (66), которое в размерных переменных имеет вид

$$g_1(t) = 1 - C \exp(-\alpha_1^2 D_0 t/h^2), \quad (69)$$

где α_1 определяется из уравнения (65). При $d = 2/9$ $\alpha_1 \approx 1.2220$.

Подчеркнем, что все эти соотношения справедливы только при достаточно больших степенях набухания эластомеров.

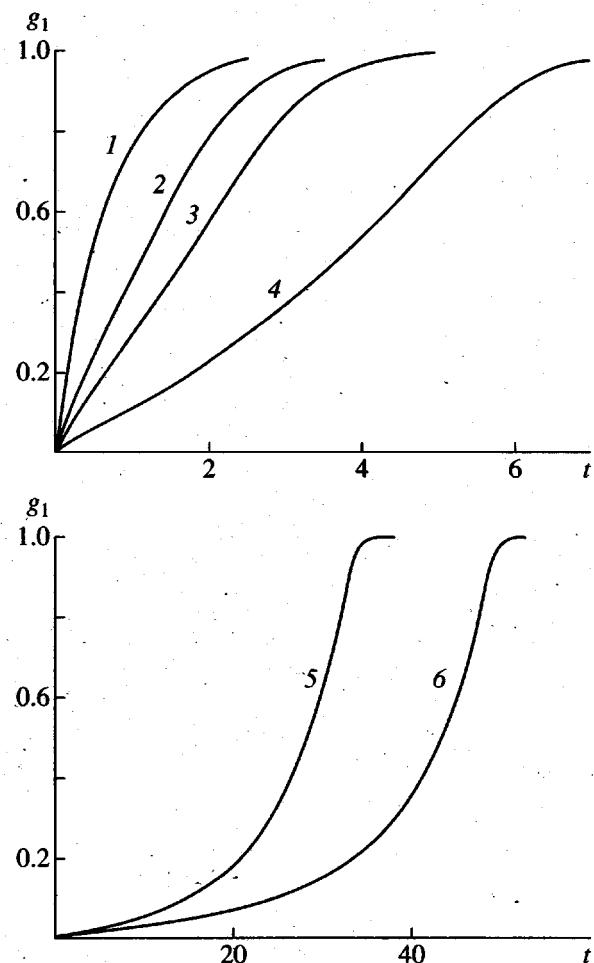


Рис. 3. Кинетические кривые набухания свободного плоского слоя при различных значениях показателя концентрационной зависимости коэффициента диффузии: $s = 0$ (1), 1 (2), 1.5 (3), 2.5 (4), 5 (5), 5.5 (6). 1–4 – степенной режим; 5 – экспоненциальный режим, 6 – режим с обострением. $\varepsilon = 0.1$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ НАБУХАНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

Нелинейная теория набухания, как показано выше, предсказывает ряд эффектов, которые должны проявляться при больших степенях набухания эластомеров и могут быть обнаружены экспериментально.

В качестве объектов исследования использовали сшитые аморфные полибутидиенуретаны (ПБУ) с различной плотностью химической сетки: 0.3 кмоль/м³ (ПБУ-1); 0.05 кмоль/м³ (ПБУ-2); 0.2 кмоль/м³ (ПБУ-3); 0.1 кмоль/м³ (ПБУ-4). В качестве сшивющего агента при отверждении форполимера олигобутадиендиола применяли олигоокси-

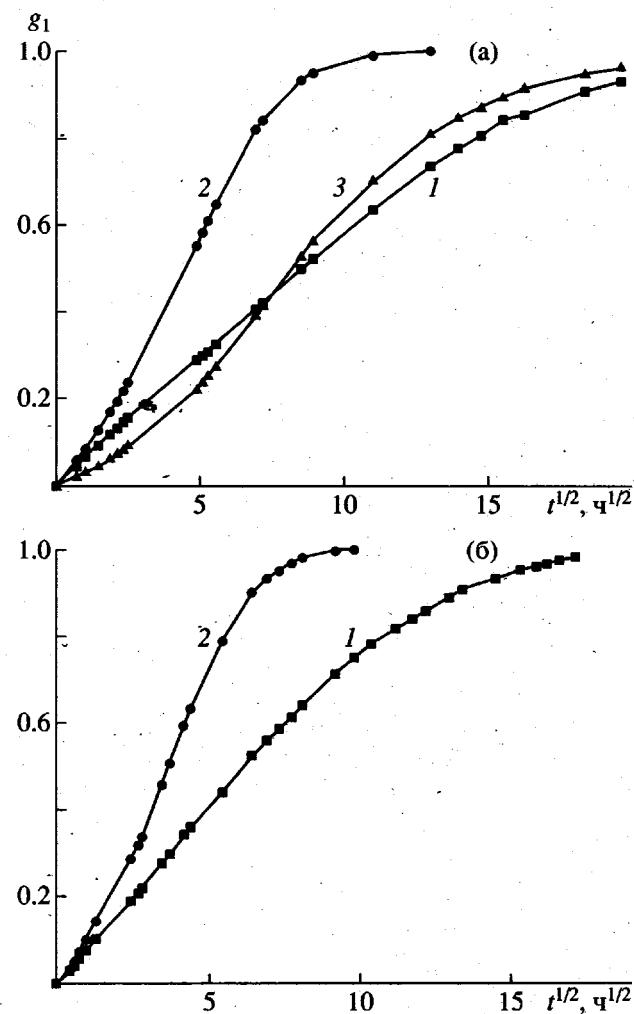


Рис. 4. Кинетические кривые набухания скрепленного (1) и свободных (2, 3) образцов эластомеров в ДБС (а) и ДОС (б): 1, 2 – ПБУ-1; 3 – ПБУ-2.

пропилентриол – Лапрол 373. Методика изготовления эластомеров изложена в работе [13].

Образцы эластомеров были изготовлены в виде дисков диаметром 35–60 мм и толщиной 2 мм. Часть образцов наклеивали на металлические пластины. Они служили моделью скрепленного слоя. Кинетика набухания эластомеров определялась в следующих низкомолекулярных жидкостях: толуоле, дибутилсебацинате (ДБС) и диоктилсебацинате (ДОС).

Определить кинетические кривые набухания скрепленных образцов удалось только для умеренно набухающих эластомеров ПБУ-1 и ПБУ-4 в ДБС и ДОС. Скрепленные образцы других эластомеров разрушались в самом начале процесса. На рис. 4 показаны кинетические кривые набухания

Таблица 1. Характеристики кинетики набухания свободных и скрепленных образцов эластомеров

Эластомер/жидкость	ϵ	q	$D_0 \times 10^8, \text{ см}^2/\text{с}$	ϵ_1	q	$D_1 \times 10^8, \text{ см}^2/\text{с}$
	свободные образцы			скрепленные образцы		
ПБУ-1/ДБС	0.345	0.67	6.2	0.460	0.50	2.6
ПБУ-1/ДОС	0.461	0.67	1.8	0.541	0.50	1.0
ПБУ-4/ДОС	0.318	0.63	3.4	0.446	0.51	1.7

скрепленных и свободных образцов эластомеров. S-образная форма кинетических кривых набухания свободных образцов в координатах $(t^{1/2}, g_1)$ свидетельствует об аномальной сорбции. Наиболее существенно она проявляется в сильно набухающей системе ПБУ-2-ДБС. Напротив, кинетические кривые набухания скрепленных образцов на начальной стадии имеют ярко выраженный линейный участок, что является признаком нормальной сорбции.

Количественные характеристики кинетики набухания свободных и скрепленных образцов приведены в табл. 1. Коэффициенты диффузии жидкостей для свободных образцов определяли по уравнению (69), а для скрепленных — стандартным методом [1, 2], основанным на модели нормальной сорбции. Показатель q оценивали методом наименьших квадратов по начальному участку кинетических кривых с помощью уравнения $g_1 = ct^q$. Величины коэффициента корреляции при этом составили 0.998–0.999.

Из табл. 1 видно, что коэффициенты диффузии жидкостей в свободных и скрепленных образцах имеют разные значения, а показатель q для свободных образцов заметно превосходит величину 0.5, которая соответствует нормальной сорбции. Таким образом, экспериментально подтверждается полученный ранее вывод о качественном и количественном различии кинетики набухания скрепленных и свободных образцов.

Типичные кинетические и деформационные кривые свободного набухания эластомеров приведены на рис. 5. Как видно, они имеют S-образный вид. Количественные оценки (табл. 2) показывают, что процесс свободного набухания исследованных эластомеров соответствует диффузионному режиму степенного типа. При этом концентрационная зависимость коэффициента диффузии жидкостей, оцениваемая параметром s , является весьма слабой. При определении параметров q и r по кинетическим и деформационным кривым коэффициенты корреляции составили 0.997–0.999 и 0.994–0.998 соответственно. Экспоненциальный режим и режим с обострением при набухании данных эластомеров не обнаружены.

Интересно отметить, что экспериментальные значения параметра d , характеризующего деформационную зависимость равновесной степени набухания эластомеров при однородном двухосном растяжении, оказались близкими к теоретическому значению $d = 2/9 \approx 0.22$. Это свидетельствует о правомерности использования теории Флори для описания процессов набухания эластомеров.

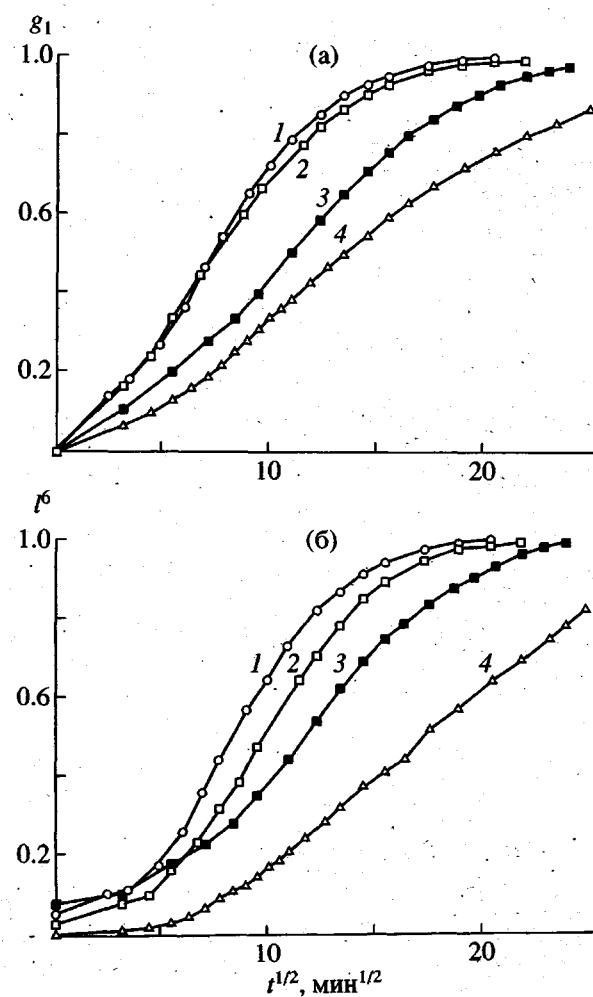


Рис. 5. Кинетические (а) и деформационные (б) кривые свободного набухания эластомеров в толуоле: 1 – ПБУ-3, 2 – ПБУ-4, 3 – ПБУ-1, 4 – ПБУ-2.

Таблица 2. Характеристики кинетики набухания свободных образцов эластомеров

Эластомер/жидкость	ϵ	q	r	s	d	$D_0 \times 10^8, \text{ см}^2/\text{с}$
ПБУ-1/Голуол	0.278	0.68	0.84	0	0.19	140
ПБУ-2/Голуол	0.093	0.83	1.09	0.8	0.24	49
ПБУ-3/Голуол	0.230	0.78	1.02	0.5	0.24	130
ПБУ-4/Голуол	0.179	0.71	0.97	0	0.27	140
ПБУ-1/ДБС	0.345	0.67	0.92	0	0.27	6.2
ПБУ-2/ДБС	0.128	0.78	1.04	0.5	0.25	2.5
ПБУ-3/ДБС	0.316	0.67	0.83	0	0.19	6.6
ПБУ-4/ДБС	0.267	0.69	0.88	0	0.21	7.4
ПБУ-1/ДОС	0.461	0.67	0.81	0	0.17	1.8
ПБУ-4/ДОС	0.318	0.63	0.81	0	0.22	3.4

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе предложена геометрически и физически нелинейная теория набухания эластомеров и приведены примеры ее приложения. Следует подчеркнуть, что используемая для описания термодинамических и механических свойств эластомеров модель полимерных сеток Флори не является неотъемлемой частью этой теории. Последняя сформулирована в общем виде и позволяет использовать любые термодинамические модели эластомеров.

Исследованы процессы набухания эластомеров в низкомолекулярных жидкостях, сопровождающиеся большими деформациями полимерной матрицы. Описано напряженно-деформированное состояние материала, порождаемое диффузионным процессом и изучено его влияние на диффузионную кинетику набухания.

Теоретически и экспериментально установлена зависимость диффузионной кинетики набухания эластомеров от условий их внешнего механического нагружения. Показано, что набухание скрепленного слоя эластомера протекает в режиме нормальной сорбции, а кинетика набухания свободного слоя является аномальной.

Изучен механизм аномальной сорбции при набухании эластомеров в низкомолекулярных жидкостях. Установлено, что главная причина аномалий – нестационарный граничный режим. Этот режим порождается деформациями, которые возникают в процессе набухания эластомера и повышают его термодинамическую совместимость с жидкостью. Аномалии кинетики сорбции – ха-

рактерное явление, присущее в той или иной степени все упругим набухающим материалам.

Из теории следует возможность существования качественно различных диффузионных режимов свободного набухания эластомеров. Конкретный вид процесса определяется комплексом механических, термодинамических и диффузионных свойств материала. Для свободного плоского слоя теория предсказывает возможность существования трех режимов набухания – степенного, экспоненциального и режима с обострением. Экспериментально установлено, что в исследованных эластомерах реализуется степенной режим свободного набухания. Вопрос о существовании двух других режимов набухания в реальных материалах пока остается открытым.

Предложены методы, позволяющие оценить концентрационную зависимость коэффициента диффузии жидкости в эластомере и деформационную зависимость равновесной степени набухания эластомера в условиях однородного двухосного растяжения по кинетическим и деформационным кривым свободного набухания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Роджерс К. // Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968. С. 229.
2. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
3. Petropoulos J.H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. № 2. P. 183.
4. Korsmaer R.W., Lustig S.R., Peppas N.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1986. V. 24. № 2. P. 395.

5. Neogi P., Kim M., Yang Y. // AIChE J. 1986. V. 32. № 7. P. 1146.
6. Sanopoulos M., Roussis P., Petropoulos J.H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1995. V. 33. № 7. P. 993.
7. Edwards D.A., Cohen D.S. // SIAM J. Appl. Math. 1995. V. 55. № 3. P. 662.
8. Денисюк Е.Я., Терешатов В.В. // Прикл. механика и техн. физика. 1997. Т. 38. № 6. С. 113.
9. Лурье А.И. Нелинейная теория упругости. М.: Наука, 1980.
10. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell Univ. Press, 1953.
11. Васильев В.А., Романовский Ю.М., Яхно В.Г. Автомолновые процессы. М.: Наука, 1987.
12. Самарский А.А., Галактионов В.А., Курдюмов С.П., Михайлов А.П. Режимы с обострением в задачах для квазилинейных параболических уравнений. М.: Наука, 1987.
13. Терешатов В.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 9. С. 1529.

A Nonlinear Theory of the Process of Elastomer Swelling in Low-Molecular-Mass Liquids

E. Ya. Denisyuk and V. V. Tereshatov

*Institute of Technical Chemistry, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Lenina 13, Perm, 614000 Russia*

Abstract—A three-dimensional theory of the elastomer swelling in a low-molecular-mass liquid, constructed as a theory of mass transfer in nonlinear elastic materials, is proposed. The general theory is applied to study the swelling kinetics of a flat elastomer layer at large degrees of swelling, in which case explicit asymptotic expressions describing the initial and final stages of the process are obtained. The possibility of existence of the qualitatively different regimes of swelling is established. Relationships between the kinetics of swelling and the physical properties of the material were studied. The obtained results allow the mechanism of the anomalous swelling kinetics to be explained and new methods to be proposed for the study of diffusion and thermodynamic properties of elastomers.