

**ТЕОРИЯ МЕХАНОДИФФУЗИОННЫХ  
ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА  
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ  
В СШИТЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ**

УДК 539.3:539.219.3:541.64

**Е. Я. Денисюк, В. В. Терешатов**

**Институт технической химии УрО РАН, 614113 Пермь**

**Введение.** Механические процессы деформирования и массопереноса в твердых телах взаимосвязаны. Внедрение пенетранта в твердое тело сопровождается возникновением в нем внутренних напряжений, а неоднородное поле напряжений, вызванное внешними причинами, способно влиять на процесс переноса и приводить к перераспределению пенетранта в объеме тела. Такие явления называются механодиффузионными, а их теория основана на синтезе механики твердого деформируемого тела и теории диффузии.

В настоящее время наиболее полное развитие получила теория механодиффузионных процессов, основанная на линейной теории деформирования [1]. Однако она неприменима к сетчатым эластомерам, так как последние под действием механической нагрузки или в результате взаимодействия с органическими растворителями способны испытывать деформации, достигающие сотен процентов. Процессы деформирования и характер взаимодействия механических и концентрационных полей в таких системах оказываются существенно нелинейными, и для их описания требуются теоретические модели, позволяющие рассматривать процессы переноса на фоне произвольных деформаций упругой матрицы с учетом физических нелинейностей механических и транспортных свойств материала.

Разработка нелинейных моделей механодиффузии диктуется необходимостью адекватного описания совместно протекающих процессов деформирования и массопереноса в высокоэластичных полимерных материалах, например, при прогнозировании долговечности изделий на основе эластомеров, работающих в физически агрессивных средах [2].

Общие принципы конструирования нелинейных моделей массопереноса в упругодеформируемой матрице были развиты в [3–5]. Чрезмерная общность формулировки определяющих соотношений и использование нетрадиционных термодинамических параметров, таких как парциальные тензоры напряжений и диффузионные силы, приводят к значительным трудностям при попытке применения указанной теории к описанию конкретных объектов [6, 7]. Вероятно, поэтому она мало используется для решения практических проблем.

В данной работе теория механодиффузионных процессов в высокоэластичных материалах сформулирована в терминах глобального тензора напряжений и химических потенциалов. Она получена из динамической теории смеси как результат диффузионного приближения. За основу взят подход, описанный в [3–5] и обобщенный нами на случай многокомпонентной смеси. Принципиальным моментом настоящей работы является структура уравнений и определяющих соотношений, благодаря которой общая модель без существенных затруднений может быть применена к описанию конкретных систем.

**1. Основные определения и обозначения.** Рассмотрим однородную и изотропную упругую матрицу и растворенную в ней  $N$ -компонентную жидкость. Эту систему назовем смесью. Компоненты смеси нумеруются буквами латинского алфавита, при этом  $N + 1$  соответствует матрице. Введем обозначения:  $\rho_a$  — парциальные плотности,  $n_a$  — молярные концентрации,  $\varphi_a$  — объемные доли,  $v_a$  — скорости движения компонентов смеси,

$V_a, M_a$  — объем и масса одного моля  $a$ -го компонента,  $\psi, U, s$  — свободная энергия, внутренняя энергия и энтропия единицы массы смеси,  $T, \rho$  — абсолютная температура и плотность смеси,  $f$  — плотность свободной энергии смеси. Очевидно, что справедливы соотношения

$$\rho_a = M_a n_a, \quad \rho = \sum_{a=1}^{N+1} \rho_a, \quad f = \rho \psi. \quad (1.1)$$

Диффузионные скорости  $\mathbf{u}_a$  и диффузионные потоки  $\mathbf{j}_a$  определяются относительно упругой матрицы по формулам

$$\mathbf{u}_a = \mathbf{v}_a - \mathbf{v}_{N+1}, \quad \mathbf{j}_a = n_a \mathbf{u}_a \quad (a = 1, \dots, N). \quad (1.2)$$

При описании напряженно-деформированного состояния полимерной матрицы в настоящей работе используются система понятий и форма представления соотношений нелинейной теории упругости и тензорного анализа, изложенного в [8]. Ниже приведен их краткий перечень.

В механике твердого деформируемого тела принято применять материальную систему координат. Для ее определения выберем некоторую фиксированную конфигурацию смеси, введем систему координат  $q^k$  ( $k = 1, 2, 3$ ) и свяжем ее с упругой матрицей. Положение частиц матрицы в этой конфигурации, называемой отсчетной, задается радиус-вектором

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}(q^1, q^2, q^3). \quad (1.3)$$

Движение матрицы описывается радиус-вектором

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}(q^1, q^2, q^3, t). \quad (1.4)$$

Этой функцией определяется актуальная конфигурация матрицы. Определим материальные производные по времени для каждого из компонентов

$$\frac{D^{(a)}}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_a \cdot \nabla, \quad a = 1, \dots, N+1 \quad (1.5)$$

и производную, связанную с движением центров масс элементарных объемов смеси:

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \quad (1.6)$$

( $\mathbf{v} = \sum_{a=1}^{N+1} \mathbf{v}_a (\rho_a / \rho)$  — среднемассовая скорость элементарного объема). Здесь и далее, если не оговорено особо,  $\partial / \partial t$  понимается как частная производная по времени в фиксированной точке реального пространства. Материальную производную, ассоциированную с матрицей, обозначим как

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_{N+1} \cdot \nabla. \quad (1.7)$$

В отсчетной и актуальной конфигурациях определяются векторные базисы

$$\mathbf{r}_k = \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial q^k}, \quad \mathbf{R}_k = \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial q^k} \quad (1.8)$$

и операторы градиентов

$$\nabla^0 = \mathbf{r}^k \frac{\partial}{\partial q^k}, \quad \nabla = \mathbf{R}^k \frac{\partial}{\partial q^k}. \quad (1.9)$$

Деформации матрицы будем описывать с помощью градиента деформации  $\mathbf{Q}$  и меры Фингера  $\mathbf{F}$ , которые являются тензорами второго ранга:

$$\mathbf{Q} = \nabla^0 \mathbf{R}, \quad \mathbf{F} = \mathbf{Q}^T \cdot \mathbf{Q}. \quad (1.10)$$

Тензор  $\mathbf{F}$  симметричен и имеет три независимых инварианта:

$$I_1(\mathbf{F}) = \mathbf{E} \cdot \mathbf{F}, \quad I_2(\mathbf{F}) = (I_1^2(\mathbf{F}) - I_1(\mathbf{F}^2))/2, \quad I_3(\mathbf{F}) = \det \mathbf{F} \quad (1.11)$$

( $\mathbf{E}$  — единичный тензор).

В дальнейшем понадобятся формулы дифференцирования инвариантов меры Фингера [8]

$$\frac{\partial I_1}{\partial \mathbf{Q}} = 2\mathbf{Q}, \quad \frac{\partial I_2}{\partial \mathbf{Q}} = 2\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{E}I_1 - \mathbf{F}), \quad \frac{\partial I_3}{\partial \mathbf{Q}} = 2I_3(\mathbf{Q}^T)^{-1} \quad (1.12)$$

и соотношение между параметрами ориентированной площадки в актуальной конфигурации  $dO$  и ее прототипа в отсчетной конфигурации  $do$ :

$$ndo = I_3^{-1/2} \mathbf{Q} \cdot \mathbf{N} dO \quad (1.13)$$

( $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{N}$  — единичные векторы нормали, задающие ориентацию площадок в отсчетной и актуальной конфигурациях соответственно).

**2. Основные уравнения и определяющие соотношения нелинейной теории механодиффузии.** Согласно [3-5], будем исходить из парциальных уравнений баланса массы и импульса для каждого компонента смеси и общего уравнения баланса энергии:

$$\frac{\partial \rho_a}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_a \mathbf{v}_a) = 0, \quad a = 1, \dots, N + 1; \quad (2.1)$$

$$\rho_a \frac{D^{(a)}}{Dt} \mathbf{v}_a = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_a + \mathbf{p}_a, \quad a = 1, \dots, N + 1; \quad (2.2)$$

$$\rho \frac{DU}{Dt} + \sum_{a=1}^{N+1} (\mathbf{p}_a \cdot \mathbf{v}_a - \boldsymbol{\sigma}_a \cdot \nabla \mathbf{v}_a^T) + \nabla \cdot \mathbf{q} - r = 0. \quad (2.3)$$

Здесь  $\boldsymbol{\sigma}_a$  — парциальные тензоры напряжений Коши — Грина;  $\mathbf{p}_a$  — сила взаимодействия между  $a$ -м компонентом и смесью;  $\mathbf{q}$  — плотность теплового потока;  $r$  — плотность внутренних источников тепла. Силы  $\mathbf{p}_a$  являются внутренними, поэтому

$$\sum_{a=1}^{N+1} \mathbf{p}_a = 0. \quad (2.4)$$

Второй закон термодинамики запишем в форме диссипативного неравенства Клаузиуса — Дюгема [3-5]:

$$\rho T \frac{Ds}{Dt} - r + \nabla \cdot \mathbf{q} - (\mathbf{q} \cdot \nabla T)/T \geq 0.$$

Используя (2.3), (2.4) и определение диффузионных скоростей (1.2), представим его в терминах свободной энергии  $\psi = U - Ts$ :

$$\rho \frac{D\psi}{Dt} + \rho s \frac{DT}{Dt} + \frac{\mathbf{q} \cdot \nabla T}{T} + \sum_{a=1}^N \mathbf{p}_a \cdot \mathbf{u}_a - \sum_{a=1}^{N+1} \boldsymbol{\sigma}_a \cdot \nabla \mathbf{v}_a^T \leq 0. \quad (2.5)$$

Определяющие уравнения рассматриваемой системы будем моделировать следующими соотношениями:

$$\psi = \psi(\mathbf{Q}, \rho_1, \dots, \rho_N, T); \quad (2.6)$$

$$\sigma_a = \sigma_a(\mathbf{Q}, \rho_1, \dots, \rho_N, T), \quad a = 1, \dots, N+1; \quad (2.7)$$

$$\mathbf{p}_a = \mathbf{p}_a(\mathbf{Q}, \rho_1, \dots, \rho_N, T, \mathbf{u}_1, \dots, \mathbf{u}_N), \quad a = 1, \dots, N. \quad (2.8)$$

Отсутствие градиентов скоростей среди аргументов соотношений (2.7) и (2.8) означает, что мы пренебрегаем вязкостью компонентов смеси.

После учета в диссипативном неравенстве (2.5) соотношения (2.6) получим

$$\begin{aligned} \rho \left( \frac{\partial \psi}{\partial T} + s \right) \frac{DT}{Dt} - \sum_{a=1}^N \left( \sigma_a + \rho \rho_a \frac{\partial \psi}{\partial \rho_a} \mathbf{E} \right) \cdot \nabla \mathbf{v}_a^T + \left( \rho \mathbf{Q}^T \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{Q}} - \sigma_{N+1} \right) \cdot \nabla \mathbf{v}_{N+1}^T + \\ + \sum_{a=1}^N \left( \mathbf{p}_a + \rho_a \nabla \mathbf{Q}^T \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{Q}} - \rho \frac{\partial \psi}{\partial \rho_a} \nabla \rho_a + \rho_a \sum_{b=1}^N \frac{\partial \psi}{\partial \rho_b} \nabla \rho_b \right) \cdot \mathbf{u}_a + \frac{\mathbf{q} \cdot \nabla T}{T} \leq 0. \end{aligned}$$

Ограничиваясь рассмотрением механодиффузионных процессов в изотермических условиях

$$T = \text{const}, \quad \nabla T = 0 \quad (2.9)$$

и применяя к последнему неравенству известные методы анализа [5], приходим к выводу, что необходимое и достаточное условие его выполнения при произвольных процессах и при сделанных выше предположениях (2.6)–(2.9) заключается в справедливости соотношений

$$s = -\frac{\partial \psi}{\partial T}; \quad (2.10)$$

$$\sigma_a = -\rho_a \rho \mathbf{E} \frac{\partial \psi}{\partial \rho_a}, \quad a = 1, \dots, N; \quad (2.11)$$

$$\sigma_{N+1} = \rho \mathbf{Q}^T \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{Q}}; \quad (2.12)$$

$$\mathbf{p}_a^E = -\rho_a \nabla \mathbf{Q}^T \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{Q}} + \rho \frac{\partial \psi}{\partial \rho_a} \nabla \rho_a - \rho_a \sum_{b=1}^N \frac{\partial \psi}{\partial \rho_b} \nabla \rho_b; \quad (2.13)$$

$$\sum_{a=1}^N \mathbf{p}_a^D \cdot \mathbf{u}_a \leq 0, \quad (2.14)$$

где  $\mathbf{p}_a^E$  и  $\mathbf{p}_a^D$  представляют собой равновесную и диссипативную составляющие силы  $\mathbf{p}_a$  соответственно и определяются формулами

$$\mathbf{p}_a^E = \mathbf{p}_a(\mathbf{Q}, \rho_1, \dots, \rho_N, 0, \dots, 0); \quad (2.15)$$

$$\mathbf{p}_a = \mathbf{p}_a^E + \mathbf{p}_a^D. \quad (2.16)$$

Здесь и далее в силу (2.9) температурная зависимость опущена.

Сделаем следующие допущения. Во-первых, предположим, что процессы переноса и нагружения упругой матрицы протекают настолько медленно, что можно пренебречь ускорениями в уравнениях движения (2.2) и положить их равными нулю:

$$D^{(a)} \mathbf{v}_a / Dt = 0. \quad (2.17)$$

Во-вторых, силы сопротивления, действующие со стороны смеси на жидкие компоненты, будем моделировать соотношениями, линейными по диффузионным потокам:

$$\mathbf{p}_a^D = -\sum_{b=1}^N n_a \mathbf{L}_{ab} \cdot \mathbf{j}_b, \quad (2.18)$$

где коэффициенты  $L_{ab}$  — тензоры второго ранга и функции вида

$$L_{ab} = L_{ab}(\mathbf{Q}, n_1, \dots, n_N), \quad a, b = 1, \dots, N. \quad (2.19)$$

Неравенство (2.14) и уравнения (2.2) с учетом (2.16)–(2.18) запишем как

$$\sum_{a,b=1}^N \mathbf{j}_a \cdot L_{ab} \cdot \mathbf{j}_b \geq 0; \quad (2.20)$$

$$\sum_{b=1}^N L_{ab} \cdot \mathbf{j}_b = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_a + \mathbf{p}_a^E, \quad a = 1, \dots, N. \quad (2.21)$$

Из соотношения (2.20) следует, что коэффициенты  $L_{ab}$  образуют неотрицательно определенную матрицу.

Следующим шагом является переход от парциальных тензоров напряжений  $\boldsymbol{\sigma}_a$  и диффузионных сил  $\mathbf{p}_a^E$  к химическим потенциалам и глобальному тензору напряжений, которые наиболее просто выражаются через плотность свободной энергии смеси (1.1), если последнюю рассматривать как функцию вида

$$f = f(\mathbf{Q}, n_1, \dots, n_{N+1}). \quad (2.22)$$

В число аргументов здесь введена концентрация вещества матрицы  $n_{N+1}$ , которая не является независимой переменной. Как показано ниже, она связана с деформациями матрицы, связь дается формулой (2.39). Нетрудно видеть, что соотношение (2.22) с учетом этой связи эквивалентно выражению (2.6). Представление (2.22) позволяет рассматривать свободную энергию как однородную функцию 1-го порядка относительно переменных  $n_a$  ( $a = 1, \dots, N + 1$ ) и применить к ней теорему Эйлера:

$$\sum_{a=1}^{N+1} n_a \frac{\partial f}{\partial n_a} = f. \quad (2.23)$$

Суммируя уравнения (2.2) с учетом (2.4) и (2.17), получим уравнение механического равновесия для смеси:

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} = 0 \quad (2.24)$$

( $\boldsymbol{\sigma} = \sum_{a=1}^{N+1} \boldsymbol{\sigma}_a$  — глобальный тензор напряжений Коши — Грина). Суммируя соотношения (2.11) и (2.12), после преобразований с учетом (2.22), (2.23) и (2.39) запишем выражение для  $\boldsymbol{\sigma}$  через плотность свободной энергии:

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{Q}^T \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{Q}}. \quad (2.25)$$

Подчеркнем, что дифференцирование здесь осуществляется при фиксированных  $n_a$  ( $a = 1, \dots, N + 1$ ).

Применяя соотношения (2.11) и (2.13), правую часть уравнений (2.21) приведем к виду

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_a + \mathbf{p}_a^E = -n_a \nabla \mu_a, \quad a = 1, \dots, N, \quad (2.26)$$

где величины

$$\mu_a = \frac{\partial f}{\partial n_a} \quad (2.27)$$

имеют смысл химических потенциалов компонентов смеси.

Подставляя (2.26) в (2.21), имеем уравнения, связывающие диффузионные потоки с градиентами химических потенциалов:

$$\sum_{b=1}^N \mathbf{L}_{ab} \cdot \mathbf{j}_b = -\bar{\nabla} \mu_a, \quad a = 1, \dots, N. \quad (2.28)$$

Используя определение диффузионных потоков (1.2), связь между молярными и массовыми концентрациями (1.1) и определение производной (1.7), уравнения баланса (2.1) представим в виде

$$\frac{dn_a}{dt} + n_a \nabla \cdot \mathbf{v}_{N+1} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_a, \quad a = 1, \dots, N; \quad (2.29)$$

$$\frac{dn_{N+1}}{dt} + n_{N+1} \nabla \cdot \mathbf{v}_{N+1} = 0. \quad (2.30)$$

Уравнения (2.24), (2.27)–(2.30) и определяющие соотношения (2.19), (2.20), (2.22), (2.25) являются основными для рассматриваемой системы и описывают совместные процессы деформирования и массопереноса в упругой матрице в изотермических условиях. Эти уравнения описывают механо-диффузионный процесс в актуальной конфигурации, которая, как правило, наперед 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 системе уравнений известных преобразований [8]. Приведем результат этих преобразований:

$$\frac{\partial n_a^0}{\partial t} = -\nabla^0 \cdot \mathbf{j}_a^0, \quad a = 1, \dots, N; \quad (2.31)$$

$$\frac{\partial n_{N+1}^0}{\partial t} = 0; \quad (2.32)$$

$$\sum_{b=1}^N \mathbf{L}_{ab}^0 \cdot \mathbf{j}_b^0 = -\nabla^0 \mu_a; \quad (2.33)$$

$$\nabla^0 \cdot \boldsymbol{\sigma}^0 = 0. \quad (2.34)$$

Здесь полагается, что все величины, входящие в уравнения, являются функциями материальных координат, а частные производные по времени берутся при фиксированных  $q^i$ , поэтому они эквивалентны материальной производной (1.7). Параметры, входящие в уравнения, определяются по формулам

$$n_a^0 = I_3^{1/2} n_a; \quad (2.35)$$

$$\boldsymbol{\sigma}^0 = I_3^{1/2} (\mathbf{Q}^{-1})^T \cdot \boldsymbol{\sigma}; \quad (2.36)$$

$$\mathbf{j}_a^0 = I_3^{1/2} (\mathbf{Q}^{-1})^T \cdot \mathbf{j}_a; \quad (2.37)$$

$$\mathbf{L}_{ab}^0 = I_3^{-1/2} \mathbf{Q} \cdot \mathbf{L}_{ab} \cdot \mathbf{Q}^T. \quad (2.38)$$

Величины  $n_a^0$  численно равны количеству молей  $a$ -го компонента, приходящегося на единичный объем отсчетной конфигурации смеси. Тензор  $\boldsymbol{\sigma}^0$  называется тензором напряжений Пиола [8]. По аналогии потоки  $\mathbf{j}_a^0$  можно назвать диффузионными потоками Пиола.

Отметим, что из (2.32) и (2.35) вытекает выражение для концентрации вещества матрицы:

$$n_{N+1} = I_3^{-1/2} n_{N+1}^0, \quad (2.39)$$

где в силу (2.32)  $n_{N+1}^0$  является константой и зависит только от выбора отсчетной конфигурации.

Определяющие соотношения (2.19), (2.22), (2.25), (2.27) носят общий характер, однако их можно конкретизировать, если воспользоваться принципом объективности [8] и учесть свойство изотропии упругой матрицы. Как известно, свободная энергия упругого изотропного материала может быть представлена как функция инвариантов меры деформаций, если в качестве отсчетной выбрана неискаженная конфигурация [8]:

$$f = f(I_1, I_2, I_3, n_1, \dots, n_{N+1}). \quad (2.40)$$

В случае смеси существует множество таких неискаженных конфигураций, каждая из которых характеризуется равномерным распределением жидкости по объему матрицы и отсутствием внешней механической нагрузки. Любая из этих конфигураций может быть взята в качестве отсчетной, но тогда определяющие соотношения будут явным образом зависеть от выбора отсчетной конфигурации. В действительности же физико-механические свойства материала не должны зависеть от такого выбора. Следовательно, должна существовать форма представления определяющих соотношений, инвариантная относительно выбора отсчетной конфигурации. Такое представление получается в результате соответствующей параметризации всех определяющих соотношений. Ниже предложен один из возможных способов такой параметризации.

Определим новую меру деформации  $\hat{\mathbf{F}}$  и скалярные параметры  $\Gamma_i$  по формулам

$$\hat{\mathbf{F}} = \mathbf{F}/I_3^{1/3}; \quad (2.41)$$

$$\Gamma_1 = I_1(\hat{\mathbf{F}}) = I_1/I_3^{1/3}, \quad \Gamma_2 = I_2(\hat{\mathbf{F}}) = I_2/I_3^{2/3}, \quad \Gamma_3 = I_3^{1/2}W/W_0, \quad (2.42)$$

где  $W = V_0/V$  — отношение объема сухого полимера  $V_0$  и объема набухшего  $V$  в ненагруженном состоянии;  $W_0$  — значение  $W$  в отсчетной конфигурации. Очевидно, что  $W$  есть функция состава смеси:

$$W = W(n_1, \dots, n_N). \quad (2.43)$$

Из определений (2.41), (2.42) следует, что мера деформации  $\hat{\mathbf{F}}$  и параметры  $\Gamma_1, \Gamma_2$  нечувствительны к объемным изменениям смеси, а  $\Gamma_3$  чувствует только те изменения объема, которые вызваны механической нагрузкой. В [9] показано, что представление свободной энергии в виде

$$f = f(\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, n_1, \dots, n_{N+1}) \quad (2.44)$$

автоматически удовлетворяет требованию независимости термодинамических свойств полимера от выбора отсчетной конфигурации. В данном случае такая параметризация позволяет записать все определяющие соотношения в явно инвариантном виде относительно замены отсчетной конфигурации.

Из (1.12), (2.25), (2.41), (2.42) и (2.44) для тензора напряжений Коши — Грина следует

$$\boldsymbol{\sigma} = \xi_1 \left( \hat{\mathbf{F}} - \frac{1}{3} \Gamma_1 \mathbf{E} \right) + \xi_2 \left( \hat{\mathbf{F}}^2 - \frac{1}{3} I_1(\hat{\mathbf{F}}^2) \mathbf{E} \right) - p \mathbf{E}; \quad (2.45)$$

$$\xi_1 = 2 \left( \frac{\partial f}{\partial \Gamma_1} + \Gamma_1 \frac{\partial f}{\partial \Gamma_2} \right), \quad \xi_2 = -2 \frac{\partial f}{\partial \Gamma_2}; \quad (2.46)$$

$$p = -\Gamma_3 \frac{\partial f}{\partial \Gamma_3}. \quad (2.47)$$

Вывод (2.45) почти полностью повторяет вывод аналогичного выражения в [8] и поэтому здесь не приводится.

Отметим, что параметр  $p$  имеет смысл давления, что вытекает из соотношения  $I_1(\boldsymbol{\sigma}) = -3p$ , которому удовлетворяет выражение (2.45).

Выражение для химических потенциалов компонентов смеси получим, применяя формулы (2.27) к (2.44). С учетом (2.47) имеем

$$\mu_a = \frac{\partial f}{\partial n_a} + V_a p, \quad a = 1, \dots, N; \quad (2.48)$$

$$V_a = W^{-1} \frac{\partial W}{\partial n_a}. \quad (2.49)$$

В силу принципа материальной индифферентности и свойства изотропности полимерной матрицы тензорные функции (2.19) представим в виде

$$\mathbf{L}_{ab} = l_{ab}^{(0)} \mathbf{E} + l_{ab}^{(1)} \hat{\mathbf{F}} + l_{ab}^{(2)} \hat{\mathbf{F}}^2, \quad (2.50)$$

где коэффициенты  $l_{ab}^{(s)}$  — скалярные функции:

$$l_{ab}^{(s)} = l_{ab}^{(s)}(\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, n_1, \dots, n_N), \quad s = 0, 1, 2. \quad (2.51)$$

Уравнения (2.24), (2.28)–(2.30), (2.43)–(2.51) образуют замкнутую систему и позволяют моделировать механодиффузионные процессы в изотропных эластомерах при произвольных деформациях полимерной матрицы в условиях ее квазистатического нагружения, причем определяющие соотношения «не привязаны» к какой-либо отсчетной конфигурации, зависимой от распределения жидкости в материале.

В механике эластомеры часто рассматривают как несжимаемые материалы, что вполне оправдано и при описании механодиффузионных процессов. Условие несжимаемости смеси имеет вид

$$\Gamma_3 = 1. \quad (2.52)$$

Все уравнения и определяющие соотношения, за исключением (2.47), остаются в силе, но в них пропадает зависимость от  $\Gamma_3$ . Что касается давления, то оно утратив смысл термодинамического параметра, является свободным параметром, который определяется из решения полной системы уравнений с условием (2.52). Это следует из общих принципов описания несжимаемых материалов [8].

**3. О постановке краевых задач нелинейной механодиффузии.** Рассмотрим механодиффузионный процесс в ограниченном полимерном теле. Его полное описание задается функцией (1.4), определяющей текущую актуальную конфигурацию полимерной матрицы, и функциями

$$n_a = n_a(q^1, q^2, q^3, t), \quad a = 1, \dots, N,$$

определяющими текущее распределение в ней жидких компонентов. Эти функции являются решениями некоторой краевой задачи для системы уравнений (2.24), (2.28)–(2.30).

Постановка краевых задач механодиффузии включает в себя задание отсчетной и начальной конфигураций смеси и формулировку граничных условий для уравнений механического равновесия и переноса. Отсчетная конфигурация должна быть неискаженной, так как только в этом случае справедливы соотношения (2.44)–(2.51). Она задается соотношением (1.3) и значениями концентраций компонентов смеси  $n_a^{(0)}$ , которые являются константами и не зависят от координат.

Начальную конфигурацию определим соотношениями

$$\mathbf{R}(q^1, q^2, q^3, 0) = \mathbf{R}_0(q^1, q^2, q^3), \quad n_a(q^1, q^2, q^3, 0) = n_{0a}(q^1, q^2, q^3),$$

где функции  $\mathbf{R}_0$  и  $n_{0a}$  задают конфигурацию полимерной матрицы и распределение компонентов смеси в начальный момент времени. Если начальная конфигурация смеси неис-



каженная, то ее можно выбрать в качестве отсчетной. В этом случае  $\mathbf{R}_0 = \mathbf{r}(q^1, q^2, q^3)$  и  $n_{0a} = n_a^{(0)}$ .

Формулировка граничных условий для уравнения механического равновесия (2.24) принципиально ничем не отличается от постановки краевых задач равновесия в нелинейной теории упругости [8], поэтому обратимся к формулировке граничных условий для уравнений переноса. В теории диффузии их определяют путем задания граничных концентраций диффузантов (условия 1-го рода) или их градиентов (условия 2-го рода). Остальные типы условий представляют собой их комбинацию. Эти условия вытекают из предположения о термодинамическом равновесии или равенства диффузионных потоков на границе контакта рассматриваемого тела с внешней средой или с другими телами. Поскольку в жидкостях, газах и недеформируемых телах химические потенциалы диффундирующих компонентов зависят только от концентраций (в изотермических условиях), то их задание на границе контакта эквивалентно заданию граничных концентраций. По этой же причине задание потоков на границе эквивалентно заданию градиентов концентраций. Это обстоятельство позволяет исключить из рассмотрения химические потенциалы диффузантов. В нашем случае химические потенциалы зависят от деформаций полимерной матрицы, поэтому граничные концентрации и их градиенты оказываются наперед неизвестными функциями времени даже при фиксированных параметрах внешней среды. Примером может служить процесс свободного набухания эластомера в жидкости. Из этих рассуждений следует, что в нелинейной теории механодиффузии более естественной с физической точки зрения является формулировка граничных условий в терминах химического потенциала.

Таким образом, граничные условия 1-го рода для уравнений переноса представляют собой систему уравнений вида

$$\mu_a(\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, n_1, \dots, n_N) = \mu_a^*(q^1, q^2, q^3, t), \quad a = 1, \dots, N, \quad (3.1)$$

где аргументы химических потенциалов в левой части равны граничным значениям соответствующих параметров;  $\mu_a^*$  — заданные функции материальных координат и времени, определенные на поверхности тела. Если полимерное тело контактирует с жидкостью фиксированного состава, то они равны химическим потенциалам компонентов жидкой фазы и являются константами. Уравнения (3.1) определяют зависимость граничных концентраций жидких компонентов от внешних условий и деформаций полимерной матрицы.

Граничные условия 2-го рода сформулируем, исходя из предположения, что нормальные составляющие диффузионных потоков  $J_a$  на границе тела в отсчетной конфигурации — заданные функции:

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_a^0 = J_a(q^1, q^2, q^3, t), \quad a = 1, 2, \dots, N. \quad (3.2)$$

Здесь  $\mathbf{n}$  — единичный вектор внешней нормали в отсчетной конфигурации;  $\mathbf{j}_a^0$  — граничные значения векторов плотности диффузионных потоков Пиола. Используя формулы (1.13) и (2.37), приходим к представлению условий (3.2) в актуальной конфигурации:

$$\mathbf{N} \cdot \mathbf{j}_a = J_a(\mathbf{N} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{N})^{1/2} I_3^{-1/2}. \quad (3.3)$$

Разрешив систему линейных уравнений (2.28) относительно потоков и воспользовавшись соотношениями (3.3), можно выразить значения градиентов химических потенциалов на границе тела через известные функции  $J_a$ .

Отметим, что граничные условия вида (3.3) аналогичны соответствующим условиям для уравнения механического равновесия, которые применяют для описания так называемого мертвого нагружения [8].

**4. Уравнения и определяющие соотношения однокомпонентной механодиффузии в эластомерах.** Рассмотрим случай механодиффузионных процессов в сетчатых эластомерах с участием индивидуального растворителя (пластификатора). Сформулиру-

ем уравнения переноса. Для этого обратимся к уравнениям (2.28), из которых в данном случае остается только одно. Разрешив его относительно диффузионного потока, получим

$$\mathbf{j} = -\mathbf{K} \cdot \nabla \mu, \quad (4.1)$$

где тензор второго ранга  $\mathbf{K} = \mathbf{L}_{11}^{-1}$ . Для изотропного эластомера

$$\mathbf{K} = k_0 \mathbf{E} + k_1 \hat{\mathbf{F}} + k_2 \hat{\mathbf{F}}^2. \quad (4.2)$$

Будем полагать смесь несжимаемой, поэтому скалярные функции  $k_s$  не зависят от  $\Gamma_3$ :

$$k_s = k_s(\Gamma_1, \Gamma_2, n_1), \quad s = 0, 1, 2. \quad (4.3)$$

На основании (4.1) уравнения переноса запишем в виде

$$\frac{dn_1}{dt} + n_1 \nabla \cdot \mathbf{v}_2 = \nabla \cdot (\mathbf{K} \cdot \nabla \mu), \quad \frac{dn_2}{dt} + n_2 \nabla \cdot \mathbf{v}_2 = 0. \quad (4.4)$$

В отсчетной конфигурации эти уравнения имеют вид

$$\frac{\partial n_1^0}{\partial t} = \nabla^0 \cdot (\mathbf{K}^0 \cdot \nabla^0 \mu), \quad \frac{\partial n_2^0}{\partial t} = 0, \quad (4.5)$$

где

$$\mathbf{K}^0 = I_3^{1/2} (\mathbf{Q}^T)^{-1} \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{Q}^{-1}. \quad (4.6)$$

В теории Флори полагается, что объемы компонентов смеси аддитивны, поэтому  $W = \varphi_2$  и условие несжимаемости (2.52) сводится к выражению

$$I_3^{1/2} \varphi_2 / \varphi_2^0 = 1. \quad (4.7)$$

Отметим, что из второго уравнения (4.5) следует

$$\varphi_2^0 = \text{const}. \quad (4.8)$$

Чтобы получить определяющие соотношения для тензора напряжений и химического потенциала, необходимо задаться выражением для свободной энергии. Согласно теории сеток Флори [10], запишем его как

$$f = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 B \ln \varphi_2 + \chi \varphi_2 n_1 + AI_1 n_2 / 2). \quad (4.9)$$

Здесь  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — объемные доли жидкости и полимера соответственно ( $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$ );  $\chi$  — параметр взаимодействия Флори — Хаггинса;  $A$  и  $B$  — безразмерные параметры;  $R$  — универсальная газовая постоянная; последний член описывает упругую реакцию полимерной сетки, причем в качестве отсчетной конфигурации принято неискаженное состояние сухого полимера, т. е.  $\varphi_2^0 = 1$ . Отсюда и из условия (4.7) вытекает

$$I_3 = \varphi_2^{-2}. \quad (4.10)$$

Поделим и умножим последний член в (4.9) на  $I_3^{1/3}$ . Воспользовавшись первой формулой (2.42) и соотношением (4.10), получим выражение для свободной энергии в форме, независимой от выбора отсчетной конфигурации:

$$f = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 B \ln \varphi_2 + \chi \varphi_2 n_1 + A \varphi_2^{-2/3} \Gamma_1 n_2 / 2).$$

Отсюда и из формул (2.45), (2.46), (2.48) для химического потенциала и тензора напряжений Коши — Грина следует

$$\mu = RT \left( \ln \varphi_1 + (1 - BZ^{-1}) \varphi_2 + \chi \varphi_2^2 + \frac{A}{3Z} \varphi_2^{1/3} \Gamma_1 \right) + pV_1; \quad (4.11)$$

$$\sigma = C\varphi_2^{1/3} \left( \hat{\mathbf{F}} - \frac{1}{3} \Gamma_1 \mathbf{E} \right) - p\mathbf{E}, \quad (4.12)$$

где  $Z = V_2/V_1$ ;  $C = ARTV_2^{-1}$ . Отметим, что давление в этих формулах в силу допущения о несжимаемости смеси не термодинамический параметр, а параметр связи, который в общем случае определяется из решения полной системы уравнений с условием несжимаемости.

Применяя к (4.12) формулу (2.36) с учетом (4.7), для тензора напряжений Пиола имеем

$$\sigma^0 = C(\varphi_2^0)^{1/3} \left( \mathbf{Q} - \frac{1}{3} I_1 (\mathbf{Q}^T)^{-1} \right) - p(\mathbf{Q}^T)^{-1} I_3^{1/2}. \quad (4.13)$$

Физические компоненты этого тензора в главных осях

$$\sigma_k^0 = C(\varphi_2^0)^{1/3} \left( \lambda_k - \frac{1}{3} I_1 \lambda_k^{-1} \right) - p\lambda_k^{-1} I_3^{1/2} \quad (4.14)$$

( $\lambda_k$  — главные относительные удлинения).

Полная система уравнений, описывающая механодиффузионные процессы переноса индивидуальной жидкости в сшитых эластомерах в актуальной конфигурации, включает уравнения переноса (4.4), уравнение равновесия (2.24) и определяющие соотношения для диффузионного потока (4.1)–(4.3), химического потенциала (4.11), тензора напряжений Коши — Грина (4.12) и условие несжимаемости смеси (4.7). В отсчетной конфигурации она представлена уравнениями и соотношениями (2.34), (4.5)–(4.8), (4.11), (4.13).

Описание реальных объектов, основанное на потенциале свободной энергии (2.9), оказывается не всегда адекватным. Изложенная выше процедура позволяет применять для описания механодиффузионных процессов более реалистичные модели эластомеров. Для этого достаточно представить потенциал свободной энергии в форме (2.44), а затем воспользоваться формулами (2.45)–(2.49).

### 5. Кинетика набухания эластомеров в физически агрессивных жидкостях.

Одно из возможных применений изложенной теории — описание кинетики набухания эластомеров в физически агрессивных жидкостях — органических растворителях и пластификаторах. В этих условиях эластомер способен поглощать значительное количество жидкости, десятикратно увеличиваясь в объеме. Геометрические и физические нелинейности здесь проявляются в полной мере.

Ниже рассмотрены две задачи о набухании бесконечного плоского слоя эластомера в сильном растворителе. В первой задаче полагается, что слой эластомера свободен и не подвергается внешним механическим воздействиям, во второй — эластомер скреплен с недеформируемой подложкой. Первая задача представляет интерес как теоретическая основа экспериментальных исследований диффузионных свойств эластомеров методом сорбции [11], вторая — как модель механодиффузионных процессов, протекающих в полимерных покрытиях, контактирующих с физически агрессивными средами [2].

Предположим, что 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  $x$  направим поперек слоя, остальные оси — вдоль слоя. В силу симметрии обеих задач будем полагать, что все величины, характеризующие состояние эластомера, зависят только от одной поперечной координаты  $x$ . Задачи рассмотрим в одномерной постановке.

В первом случае начало координат поместим в центр слоя и движение полимерной матрицы будем искать в виде

$$X = X(x, t), \quad Y = \nu(t) y, \quad Z = \nu(t) z, \quad (5.1)$$

где  $(x, y, z)$  — материальные координаты;  $(X, Y, Z)$  — координаты, определяющие актуальную конфигурацию полимерной матрицы. Тогда главные относительные удлинения полимерной матрицы следующие:

$$\lambda_x = \lambda = \frac{\partial X}{\partial x}, \quad \lambda_y = \lambda_z = \frac{\partial Y}{\partial y} = \frac{\partial Z}{\partial z} = \nu(t). \quad (5.2)$$

Отсюда имеем

$$J = I_3^{1/2} = \lambda\nu^2. \quad (5.3)$$

Уравнения и краевые условия, описывающие процесс свободного набухания плоского слоя, представим в отсчетной конфигурации:

$$\frac{\partial n_1^0}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left( K_x^0 \frac{\partial \mu}{\partial x} \right); \quad (5.4)$$

$$\frac{\partial \sigma_x^0}{\partial x} = 0; \quad (5.5)$$

$$n_1^0(x, 0) = 0, \quad X(x, 0) = x \quad (0 < x < h); \quad (5.6)$$

$$\frac{\partial \mu(0, t)}{\partial x} = 0, \quad X(0, t) = 0; \quad (5.7)$$

$$\mu(h, t) = 0, \quad \sigma_x^0(h, t) = 0; \quad (5.8)$$

$$\int_0^h \sigma_y^0 dx = \int_0^h \sigma_z^0 dx = 0. \quad (5.9)$$

Здесь (5.6) — начальные условия; (5.7) — условия, предполагающие отсутствие диффузионного потока и перемещения полимерной матрицы вдоль оси  $x$  в центре слоя, вытекающие из симметрии процесса; (5.8) — условия, предполагающие наличие термодинамического равновесия на границе эластомер — жидкость и отсутствие механического нагружения эластомера в поперечном направлении; (5.9) — условие отсутствия внешнего нагружения слоя в продольном направлении;  $2h$  — исходная толщина слоя.

К этим уравнениям необходимо добавить условие несжимаемости смеси. С учетом (4.7), (4.8) и начального условия имеем

$$J = \varphi_2^{-1}. \quad (5.10)$$

Отсюда следует, что концентрации полимера и жидкости однозначно связаны с объемными деформациями полимерной матрицы:

$$\varphi_1 = 1 - J^{-1}, \quad n_1 = V_1^{-1}(1 - J^{-1}), \quad n_2 = V_2^{-1}J^{-1}.$$

В отсчетной конфигурации в соответствии с (2.35)

$$\varphi_1^0 = (J - 1), \quad n_1^0 = V_1^{-1}(J - 1), \quad n_2^0 = V_2^{-1}. \quad (5.11)$$

Из (5.5) и (5.8) вытекает, что  $\sigma_x^0 = 0$ . Это уравнение позволяет получить выражение для давления и исключить его из всех формул. Обратившись к (4.14), после преобразований находим  $p = C(\lambda^2 - I_1/3)/J$ . Подставив это выражение в (4.11), (4.14), с учетом (5.3) и (5.10) для продольных напряжений и химического потенциала запишем

$$\sigma_y^0 = \sigma_z^0 = C(\nu - \lambda^2/\nu); \quad (5.12)$$

$$\mu = RT[\ln \varphi_1 + (1 - BZ^{-1})\varphi_2 + \chi\varphi_2^2 + AZ^{-1}\varphi_2^{-1}\nu^{-4}]. \quad (5.13)$$

Подставляя (5.12) в (5.9) и используя (5.3), для продольного удлинения слоя имеем

$$\nu = \left( h^{-1} \int_0^h J^2(x, t) dx \right)^{1/6}. \quad (5.14)$$

Химический потенциал, как следует из (5.13), является функцией двух переменных: концентрации жидкости и относительного продольного удлинения слоя, которое не зависит от пространственной координаты. Это позволяет представить диффузионный поток в фиковском виде

$$j_x^0 = -D(n_1^0, \nu) \frac{\partial n_1^0}{\partial x}, \quad (5.15)$$

где коэффициент диффузии  $D$  — функция двух переменных:

$$D = K_x^0 \frac{\partial \mu}{\partial n_1^0}. \quad (5.16)$$

В данной работе не рассматривается влияние концентрационной и деформационной зависимостей коэффициента диффузии на кинетику набухания эластомера, поэтому в дальнейшем будем полагать  $D = \text{const}$  и сосредоточим основное внимание на явлении временной зависимости граничной концентрации диффузанта, не имеющем аналога при описании диффузии в недеформируемых материалах.

Рассмотрим случай больших степеней набухания слабо сшитых эластомеров ( $Z \gg 1$ ). Полагая  $\varphi_2 \ll 1$ , разложим  $\ln \varphi_1$  в выражении химического потенциала (5.13) по степеням  $\varphi_2$  до второго порядка включительно. Подставив результат разложения в первое уравнение (5.8) и ограничившись главными членами разложения, выразим граничную степень набухания эластомера через продольное удлинение слоя:

$$J(h, t) = \varepsilon^{-5/9} \nu^{4/3}$$

( $\varepsilon = [AZ^{-1}(0,5 - \chi)^{-1}]^{3/5}$  — объемная доля эластомера в предельно набухом состоянии (в том же приближении)). Подставив сюда выражение (5.14), получим

$$J(h, t) = \varepsilon^{-5/9} \left( h^{-1} \int_0^h J^2(x, t) dx \right)^{2/9}. \quad (5.17)$$

Это граничное условие является нелокальным, так как справа стоит нелинейный функционал, определенный на множестве функций, описывающих распределение диффузанта в эластомере.

Окончательную формулировку задачи представим в виде

$$u_t = u_{xx}; \quad (5.18)$$

$$u(x, 0) = 0, \quad u_x(0, t) = 0; \quad (5.19)$$

$$(1 - \varepsilon)u(1, t) + \varepsilon = \left( \int_0^1 [(1 - \varepsilon)u(x, t) + \varepsilon]^2 dx \right)^{2/9}. \quad (5.20)$$

Здесь осуществлен переход к безразмерным переменным. Единицами измерения расстояния и времени служат соответственно величины  $h$  и  $h^2/D$ . Функция  $u(x, t)$  принимает значения в интервале  $(0, 1)$  и является безразмерной концентрацией диффундирующей жидкости. С другими величинами она связана соотношениями

$$n_1^0 = V_1^{-1}(\varepsilon^{-1} - 1)u(x, t), \quad J(x, t) = \varepsilon^{-1}[(1 - \varepsilon)u(x, t) + \varepsilon].$$

Таким образом, задача о набухании свободного плоского слоя эластомера сведена к краевой задаче (5.18)–(5.20), решение которой позволяет полностью описать механо-диффузионный процесс, т. е. определить текущее распределение напряжений, деформаций и концентрации диффузанта в слое как в отсчетной, так и в актуальной конфигурации.

Изучим поведение решения краевой задачи (5.18)–(5.20) с помощью приближенных оценок. Рассмотрим две стадии процесса набухания: начальную и конечную. Для начальной стадии характерно незначительное влияние на ход процесса внутренней границы, поэтому процесс диффузии в слой конечной толщины при достаточно малых временах можно рассматривать как диффузию в полуограниченный массив. Решение уравнения (5.18) имеет вид

$$u(x, t) = ct^m \theta(\eta), \quad (5.21)$$

где автомодельная переменная  $\eta = (1-x)/\sqrt{t}$ , а функция  $\theta$  удовлетворяет условиям  $\theta(0) = 1$  и  $\theta(+\infty) = 0$ . Подстановка (5.21) в (5.18) позволяет получить уравнение для функции  $\theta(\eta)$ :

$$\theta'' + \theta' \eta / 2 - m\theta = 0.$$

Решение вида (5.21) удовлетворяет условию (5.20) только при  $\epsilon = 0$ . В данном случае  $m = 1/5$  и  $c = \left( \int_0^\infty \theta^2(\eta) d\eta \right)^{2m}$ , в чем легко убедиться путем прямой подстановки.

Это решение можно рассматривать как аппроксимацию точного решения. Очевидно, что точность такой аппроксимации определяется параметром  $\epsilon$ .

Таким образом, начальная стадия процесса набухания слоя приближенно описывается функцией

$$u(x, t) = ct^{0,2} \theta((1-x)/\sqrt{t}). \quad (5.22)$$

Для описания конечной стадии набухания введем новую переменную  $v = 1 - u$  и линеаризуем задачу (5.18)–(5.20) относительно этой переменной. Тогда

$$v_t = v_{xx}, \quad v(x, 0) = 1, \quad v_x(0, t) = 0, \quad v(1, t) = \frac{4}{9} \int_0^1 v(x, t) dx.$$

Применяя метод разделения переменных, получим ее решение в виде

$$v(x, t) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \exp(-\xi_k^2 t) \cos(\xi_k x), \quad (5.23)$$

где значения  $a_k$  определяются из начального условия, а собственные значения  $\xi_k$  — из уравнения

$$\xi_k = (4/9) \operatorname{tg} \xi_k. \quad (5.24)$$

В сорбционных экспериментах кинетика набухания характеризуется функцией

$$\gamma(t) = \int_0^1 u(x, t) dx, \quad (5.25)$$

которая имеет смысл количества жидкости, поглощенного образцом за время  $t$ , нормированное на единицу [11]. Используя полученные приближенные решения, можно установить поведение кинетической кривой при свободном набухании плоского протяженного образца эластомера. Подставив (5.22) в (5.25), с учетом изложенных выше соображений для

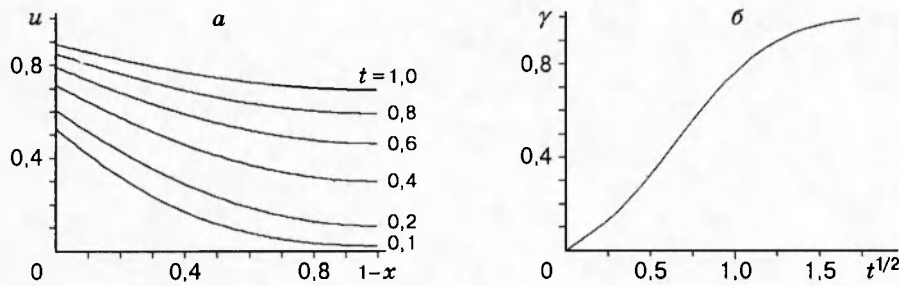


Рис. 1. Результаты численного решения задачи о набухании свободного плоского слоя эластомера ( $\varepsilon = 0,1$ ):

*a* — распределение жидкости в слое в различные моменты времени; *b* — кинетическая кривая процесса набухания слоя

начальной стадии набухания имеем

$$\gamma(t) \simeq t^{0,7}. \quad (5.26)$$

Ограничившись первым членом ряда (5.23), для конечной стадии находим

$$1 - \gamma(t) \simeq \exp(-\xi_1^2 t). \quad (5.27)$$

На рис. 1 представлены результаты численного решения задачи (5.18)–(5.20).

Кинетика набухания, которая описывается формулами (5.26), (5.27), заметно отличается от так называемой кинетики нормального типа, традиционно используемой для описания процессов сорбции и диффузии жидкостей и газов в полимерах [11, 12]. Описание нормальной кинетики сорбции основано на диффузионной модели Фика и предположении о постоянстве граничной концентрации диффузанта. Для нормальной сорбции характерно, что на начальной стадии  $\gamma(t) \simeq t^{1/2}$ , а конечная стадия описывается формулой (5.27) с  $\xi_1 = \pi/2$ . Все отклонения от такого поведения, часто наблюдаемые в сорбционных экспериментах, получили название аномалий. В работе [12] дана классификация аномалий кинетики сорбции в полимерах. В соответствии с этой классификацией кинетика сорбции, описываемая формулами (5.26), (5.27), относится к псевдонормальному типу.

Перейдем к рассмотрению задачи о набухании скрепленного с недеформируемой подложкой слоя эластомера. Начало координат совместим с границей раздела эластомер — подложка. Движение слоя представим формулами (5.2), положив в них

$$\nu = 1, \quad (5.28)$$

что означает отсутствие продольных деформаций слоя. Отсюда следует, что все параметры состояния слоя однозначно определяются его поперечной деформацией. Уравнения и граничные условия, описывающие процесс набухания скрепленного слоя, тождественны (5.4)–(5.8), за исключением условия (5.9), роль которого в данном случае играет (5.28). Проведя те же рассуждения, что и в первой задаче, получим выражения для продольных напряжений и химического потенциала. Их явный вид следует из (5.12) и (5.13), если положить  $\nu = 1$ . Химический потенциал оказывается функцией единственной переменной — концентрации диффузанта. Первое из соотношений (5.8) определяет граничную концентрацию, которая в данном случае является константой. В итоге приходим к краевой задаче, описывающей кинетику набухания скрепленного слоя:

$$u_t = u_{xx}, \quad u(x, 0) = 0, \quad u_x(0, t) = 0, \quad u(1, t) = 1. \quad (5.29)$$

Безразмерные переменные здесь имеют тот же смысл, что и в первой задаче. Исходная

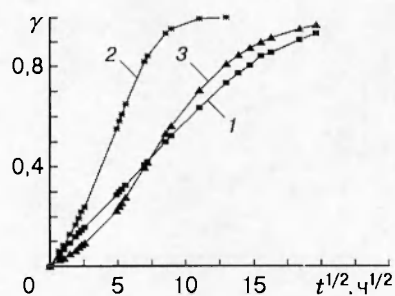


Рис. 2

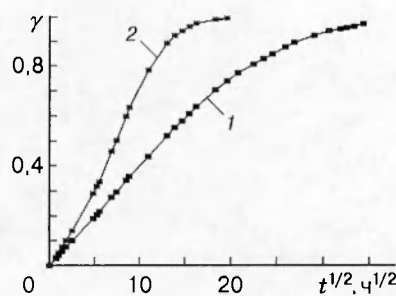


Рис. 3

Рис. 2. Кинетика набухания эластомеров ПБУ-1 ( $\varepsilon = 0,345$ ) и ПБУ-2 ( $\varepsilon = 0,127$ ) в дибутилсебацinate:

1 — скрепленный образец ПБУ-1; 2 — свободный образец ПБУ-1; 3 — свободный образец ПБУ-2

Рис. 3. Кинетика набухания эластомера ПБУ-1 в диоктилсебацinate ( $\varepsilon = 0,462$ ):

1 — скрепленный образец; 2 — свободный образец

толщина слоя равна  $h$ . Безразмерная концентрация определена таким образом, что значение  $u = 1$  соответствует концентрации жидкости равновесно набухшего скрепленного слоя.

Краевая задача (5.29) описывает кинетику сорбции нормального типа [11, 12]. Таким образом, тип кинетики набухания эластомера существенно зависит от условий его внешнего нагружения, это подтверждают прямые эксперименты. На рис. 2 и 3 представлены результаты экспериментов по набуханию скрепленных и свободных образцов эластомеров ПБУ-1 и ПБУ-2, которые представляют собой сшитый полибутадиенуретан, полученный отверждением промышленного форполимера СКУ-ДФ-2, отвержденного смесью триметилпропана с 1, 4-бутандиолом (эластомер ПБУ-1) и смесью олигобутадиендиола (молекулярная масса 2000) с триметилпропаном (эластомер ПБУ-2). Методика получения эластомеров изложена в [13].

Образцы эластомеров были изготовлены в виде дисков диаметром 60 мм и толщиной 2 мм. Часть образцов ПБУ-1 наклеивали на металлические пластины. Опыты по набуханию проводили в двух жидкостях: дибутилсебацinate (ДБС) и диоктилсебацinate; S-образная форма кинетических кривых набухания свободных образцов в координатах  $(t^{1/2}, \gamma)$  свидетельствует об аномальном типе 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.

Итак, сформулирована общая система уравнений и определяющих соотношений нелинейной теории механо диффузии для высокоэластичных изотропных материалов. Эти уравнения получены как результат диффузионного приближения из динамической теории смеси [3–5], обобщенной в настоящей работе на многокомпонентный случай. Их вывод осуществлен в рамках рациональной термомеханики, основанной на неравенстве Клаузиуса — Дюгема в качестве второго закона термодинамики. Достоинством такого подхода в данном случае явилась возможность установить общую структуру уравнений и определяющих соотношений теории согласно основным принципам термомеханики и минимальному числу явно сформулированных допущений. В отличие от подхода [3–5] данная теория построена в терминах глобального тензора напряжений и химических потенциалов, что является более естественным при описании молекулярных растворов с термодинамической точки зрения. Уравнения представлены в виде, инвариантном относительно выбора отсчетной



конфигурации. Благодаря этому они приобретают физическую наглядность и позволяют сравнительно легко формулировать определяющие соотношения для конкретных материалов, ставить краевые задачи и интерпретировать результаты экспериментов, заимствуя соответствующие приемы и методы в нелинейной теории упругости и теории массопереноса.

Применение нелинейной теории механо диффузии к описанию процессов набухания эластомеров в органических растворителях и пластификаторах позволяет естественным образом объяснить причину и механизм нефиковского поведения кинетических кривых сорбции. Так называемые аномалии кинетики сорбции в сильно набухающих материалах являются характерным свойством таких систем и проявлением нелинейного характера процессов диффузионного насыщения материала и его деформирования в условиях сильного набухания.

### ЛИТЕРАТУРА

1. **Еремеев В. С.** Диффузия и напряжения. М.: Энергоатомиздат, 1984.
2. **Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е.** Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М.: Химия, 1979.
3. **Green A. E., Adkins J. E.** A contribution to the theory of nonlinear diffusion // Arch. Rat. Mech. Anal. 1964. V. 15, N 2. P. 235–246.
4. **Green A. E., Naghdi P. M.** A dynamical theory of interacting continua / Int. J. Eng. Sci. 1965. V. 3, N 2. P. 231–241.
5. **Green A. E., Steel T. R.** Constitutive equations for interacting continua // Int. J. Eng. Sci. 1966. V. 4, N 4. P. 483–500.
6. **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, N 11. P. 1453–1463.
7. **Gandhi M. V., Rajagopal K. R., Wineman A. S.** Some nonlinear diffusion problems within context of the theory of interacting continua // Int. J. Eng. Sci. 1987. V. 25, N 11. P. 1441–1457.
8. **Лурье А. И.** Нелинейная теория упругости. М.: Наука, 1980.
9. **Свистков А. Л.** Особенности математической формулировки потенциала свободной энергии полимера, набухшего в пластификаторе // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1986. Т. 28, № 7. С. 542–545.
10. **Flory P. J., Rehner J.** Statistical mechanics of cross-linked polymer networks // J. Chem. Phys. 1943. V. 11, N 11. P. 512–526.
11. **Малкин А. Я., Чалых А. Е.** Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
12. **Роджерс К.** Растворимость и диффузия // Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968. С. 229–328.
13. **Терешатов В. В., Сеничев В. Ю.** Влияние низкомолекулярных жидкостей на физическую сетку и вязкоупругие свойства шитых аморфных полидиенуретанов // Высокомолекуляр. соединения. А. 1995. Т. 37, № 11. С. 1888–1895.

*Поступила в редакцию 28/VI 1995 г.,  
в окончательном варианте — 27/V 1996 г.*