

УДК 539.3:532.73

ОПИСАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ В РАМКАХ ОБОБЩЕННОЙ МОДЕЛИ МУНИ–РИВЛИНА

© 2024 г. Е. Я. Денисюк^{а, *}

^аИнститут механики сплошных сред Уральского отделения РАН, Пермь, Россия

*e-mail: denisyuk@icmm.ru

Поступила в редакцию 02.05.2024 г.

После доработки 28.05.2024 г.

Принята к публикации 30.05.2024 г.

Полимерный гель рассматривается как смесь, представляющая собой высокоэластичный упругий материал и растворенную в нем жидкость (растворитель). На основе обобщенной модели Муни–Ривлина предложено выражение свободной энергии, описывающее деформационное поведение и термодинамические свойства полимерных гелей. В данной модели полагается, что “константы” Муни–Ривлина зависят от концентрации растворенной в полимере жидкости. Из этого выражения получены определяющие соотношения для тензора напряжений, химического потенциала растворителя и осмотического тензора напряжений. На их основе выполнено экспериментальное исследование деформационных свойств набухших в растворителе сетчатых эластомеров различной химической природы. В частности, изучена зависимость упругих свойств эластомеров от концентрации растворителя и определены параметры, описывающие эту зависимость.

Ключевые слова: полимерные гели, конечные деформации, определяющие соотношения, набухание, тензор напряжений, химический потенциал, осмотический тензор напряжений

DOI: 10.31857/S1026351924060023, EDN: TZJMW7

1. Введение. Полимерные гели — это высокоэластичные, резиноподобные полимерные материалы, содержащие жидкость (растворитель). На молекулярном уровне они представляют собой пространственную полимерную сетку, состоящую из длинных и гибких макромолекулярных цепей, соединенных между собой химическими связями. Межцепное пространство полимерной сетки заполняет растворитель. Благодаря такому строению полимерные гели способны испытывать большие упругие деформации [1]. С точки зрения механики сплошных сред их естественно рассматривать как смесь, состоящую из упругого материала и растворенной в нем жидкости. Согласно данному определению к гелям относятся многие высокопластифицированные полимеры и набухшие в растворителе эластомеры.

Благодаря свойству поглощать и удерживать в себе большие объемы жидкости, многократно (в десятки и в сотни раз) превосходящие исходный объем полимера, полимерные гели находят применение во многих современных технологиях [2–9]. Растворенная в геле жидкость существенно влияет на его упругие свойства и деформационное поведение. В частности, способность геля поглощать (или выделять) жидкость в данных условиях зависит от приложенных механических нагрузок, а его напряженно-деформированное состояние — от распределения растворителя в полимере. Это обстоятельство нужно учитывать при проектировании устройств и технологических процессов, основанных на применении полимерных гелей, а также при разработке полимерных материалов, предназначенных для эксплуатации в агрессивных жидкостях — в органических растворителях и пластификаторах. В связи с этим возникает необходимость в прогнозировании поведения полимерных материалов, подвергаемых комплексному воздействию механических нагрузок и среды растворителя. Для решения таких задач нужно иметь систему определяющих соотношений, характеризующих свойства геля. В эту систему входит выражение для тензора механических напряжений и химического потенциала растворителя. Соответствующие соотношения для них можно получить, если известно выражение потенциала свободной энергии геля. Последнее обычно выводится с помощью методов статистической физики или строится на основе обобщения эмпирических данных.

Одна из первых и весьма удачных моделей сетчатых полимеров, наполненных жидкостью, является теория Флори–Ренера [10]. Она позволила объяснить многие важные, экспериментально наблюдаемые факты и явления: равновесное набухание сетчатых полимеров в растворителях, зависимость равновесной степени набухания полимера от деформации при одноосном растяжении образца, зависимость модуля сдвига геля от средней молекулярной массы цепей полимерной сетки и от концентрации растворителя и т.д. До сих пор теория Флори–Ренера широко используется при моделировании свойств полимерных гелей, а также для экспериментального определения параметров, характеризующих свойства сетчатых полимеров.

В теории Флори–Ренера полимерная сетка полагается фантомной. Это означает, что цепи такой сетки не взаимодействуют с соседями и способны к самопересечению. В таком приближении хорошо описываются свойства набухших полимерных сеток, содержащих достаточно большое количество растворителя. При низких концентрациях растворителя наблюдаются значительные отклонения упругого поведения реальных полимерных гелей от соотношений, вытекающих из теории Флори–Ренера. В связи с этим были предприняты многочисленные попытки построить более реалистичные теории сетчатых полимеров, которые давали бы более точное описание поведения реальных материалов. К настоящему времени не удалось разработать универсальную теорию полимерных сеток. Тем не менее в процессе решения этой проблемы было предложено большое количество теоретических и эмпирических моделей, учитывающих различные аспекты деформационного поведения сетчатых полимеров и полимерных гелей. Описание и анализ наиболее популярных теорий можно найти в статьях и содержащихся в них обзорах [11–18].

Одним из недостатков многих теорий полимерных сеток является их чрезмерная сложность, что приводит к значительным трудностям при решении конкретных задач. В частности, они могут содержать параметры, которые

весьма трудно измерить экспериментально. Все это сильно затрудняет их использование для решения прикладных задач. Выходом из этой ситуации является компромиссное решение — обратиться к более простым эмпирическим и полуэмпирическим моделям, способным описать изучаемые явления с приемлемой точностью. К таким моделям, несомненно, относится эмпирическая модель Муни—Ривлина [19].

В данной работе для описания свойств полимерных гелей используется обобщенная модель Муни—Ривлина. Соответствующее выражение для потенциала свободной энергии строится следующим образом. За основу берется свободная энергия Флори—Ренера. Она представляет собой сумму двух слагаемых — свободной энергии растворенной в полимере жидкости и упругой энергии полимерной сетки. Последнее заменяется выражением Муни—Ривлина, при этом полагается, что так называемые константы Муни—Ривлина здесь являются не константами, а функциями, зависящими от концентрации растворителя. Впервые такой подход был применен в работе [20]. Однако в этой работе выражения для тензора напряжений и химического потенциала были получены только для частного случая одноосного растяжения геля.

Основная цель настоящей работы состоит в следующем. С помощью указанного выше подхода предложить выражение свободной энергии, способное более адекватно, по сравнению с потенциалом Флори—Ренера, описать упругие и термодинамические свойства реальных полимерных гелей. На его основе получить определяющие соотношения для тензора напряжений, химического потенциала и осмотического тензора напряжений, характеризующие гель в произвольном напряженно-деформированном состоянии, осуществить экспериментальную проверку работоспособности предложенной модели для эластомеров и органических растворителей различной химической природы.

2. Состояния равновесия геля. Следуя [21–23], напомним основные принципы описания напряженно-деформированного состояния полимерного геля. Рассмотрим образец полимерного геля в ненагруженном состоянии с однородным распределением растворителя. Это исходное состояние геля примем в качестве отсчетного. Гель будем считать однородным и изотропным материалом. Пусть Ω^0 — ограниченная область пространства, которую занимает гель в отсчетной конфигурации. Положение материальных частиц полимерной матрицы в отсчетной конфигурации определяется радиус-вектором \mathbf{r} , а их положение в деформированной конфигурации Ω — радиус-вектором $\mathbf{R}(\mathbf{r})$. Деформированное состояние геля характеризует градиент места $\mathbf{F} = \nabla \mathbf{R}(\mathbf{r})$, где ∇ — набла-оператор, действующий в отсчетной конфигурации [24]. Соответственно, ∇ — набла-оператор, действующий в деформированной конфигурации. Третий инвариант градиента места $J = \det \mathbf{F}$ описывает объемные деформации геля. Компонентный состав геля характеризуют N_1 и N_2 — мольные концентрации растворителя и субцепей полимерной сетки соответственно, отнесенные к единичному объему отсчетной конфигурации. Будем полагать, что положение части границы в деформированном состоянии задано и имеет конфигурацию Γ_0 . Эта конфигурация задается функцией $\mathbf{R} = \mathbf{R}_0(\mathbf{r})$. На остальной части границы Γ_1 действуют поверхностные силы с плотностью \mathbf{g} .

Полимерный гель будем рассматривать в приближении несжимаемой смеси. Смесь называется несжимаемой, если при фиксированной концентрации компонентов ее объем не зависит от внешних механических нагрузок, однако

он зависит от компонентного состава смеси. Условие несжимаемости геля задается следующим уравнением [21, 22]:

$$\bar{V}_1 N_1 + \bar{V}_2 N_2 - J = 0, \quad (2.1)$$

где \bar{V}_1 и \bar{V}_2 — парциальные молярные объемы растворителя и полимера соответственно. Из него следует, что концентрация растворителя может быть выражена через объемные деформации геля и, следовательно, распределение растворителя в геле можно описать, задав третий инвариант градиента деформации $J = \det \mathbf{F}$ как функцию координат.

Под действием приложенных нагрузок гель деформируется. Это может породить диффузию и перераспределение растворителя в объеме геля. При этом часть растворителя может быть выдавлена из полимера во внешнюю среду (или поглощаться гелем из внешней среды). Диффузия — весьма медленный процесс и при статических нагрузках фактически протекает в квазистатическом режиме, поэтому с высокой точностью можно считать, что гель в каждый момент времени находится в состоянии механического равновесия [25, 26]. Это состояние в деформированной (текущей) конфигурации описывается следующей краевой задачей:

$$\nabla \cdot \mathbf{T} = 0, \det \mathbf{F} = J_*(\mathbf{r}) \text{ в } \Omega, \quad (2.2)$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_0 \text{ на } \Gamma_0; \mathbf{n} \cdot \mathbf{T} = \mathbf{g} \text{ на } \Gamma_1, \quad (2.3)$$

где \mathbf{T} — тензор напряжений Коши; \mathbf{n} — вектор внешней нормали; $J_*(\mathbf{r})$ — функция, задающая текущее распределение растворителя в геле.

Тензор напряжений Коши определяется соотношением:

$$\mathbf{T} = J^{-1} \mathbf{F}^T \cdot \partial f / \partial \mathbf{F} - p \mathbf{E}, \quad (2.4)$$

где \mathbf{E} — единичный тензор; p — гидростатическое давление, которое является лагранжевым множителем, ассоциированным с условием несжимаемости (2.1); f — плотность свободной энергии геля, отнесенная к единичному объему отсчетной конфигурации. Последняя есть функция вида:

$$f = f(\mathbf{F}, N_1, N_2). \quad (2.5)$$

Краевая задача (2.2)–(2.3) описывает напряженно-деформированное состояние геля в условиях механического равновесия при заданном распределении растворителя. Ее можно рассматривать как обобщение задач теории упругости для несжимаемого материала. Если же распределение растворителя однородное, то при соответствующем выборе отсчетной конфигурации $J_*(\mathbf{r}) = 1$, и данная задача становится полностью аналогичной задаче теории упругости для несжимаемого материала.

Если гель находится в среде растворителя, то при статических нагрузках, после завершения диффузионного процесса, гель перейдет в состоянии термодинамического равновесия. Это конечное состояние равновесия описывается краевой задачей следующего вида:

$$\nabla \cdot \mathbf{T} = 0, \mu = \mu_* \text{ в } \Omega, \quad (2.6)$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_0 \text{ на } \Gamma_0; \mathbf{n} \cdot \mathbf{T} = \mathbf{g} \text{ на } \Gamma_1, \quad (2.7)$$

где μ — химический потенциал растворителя в геле, μ_* — константа, равная химическому потенциалу растворителя во внешней среде. Химический потенциал μ — это функция, зависящая от деформации геля и от концентрации растворителя. С учетом условия несжимаемости (2.1) она определяется соотношением [21, 22]:

$$\mu = \partial f / \partial N_1 + \bar{V}_1 p. \quad (2.8)$$

Тензор напряжений \mathbf{T} здесь по-прежнему задается равенством (2.4).

Таким образом, состояние термодинамического равновесия геля определяется двумя уравнениями (2.6). Первое уравнение — это условие механического равновесия, которое исключает механическое движение геля. Второе уравнение означает отсутствие диффузии растворителя в геле. Оно хорошо известно в термодинамике растворов [27].

Задаче (2.6)–(2.7) можно придать вид, в котором она оказывается полностью аналогичной обычной статической задаче теории упругости [21, 22]. Для этого достаточно, используя второе уравнение (2.6) и выражение (2.8), найти давление:

$$p = -\bar{V}_1^{-1} \partial f / \partial N_1 + \bar{V}_1^{-1} \mu_*. \quad (2.9)$$

Далее, подставив это выражение в соотношение (2.4), тензор напряжений запишем в виде

$$\mathbf{T} = \mathbf{\Pi} + \pi_* \mathbf{E}, \quad (2.10)$$

$$\mathbf{\Pi} = \mathbf{J}^{-1} \mathbf{F}^T \cdot \partial f / \partial \mathbf{F} - \pi \mathbf{E}, \quad \pi = -\bar{V}_1^{-1} \partial f / \partial N_1, \quad (2.11)$$

где $\pi_* = -\bar{V}_1^{-1} \mu_*$. В термодинамике растворов π называется осмотическим давлением [27]. Тензор (2.11) характеризует напряжения в геле, находящемся в состоянии термодинамического равновесия, и называется осмотическим тензором напряжений [21, 22]. В отличие от тензора напряжений (2.4), согласно выражениям (2.11), он не содержит неопределенных параметров и является функцией состояния геля.

В результате этой процедуры задача (2.6)–(2.7) примет следующий вид:

$$\nabla \cdot \mathbf{\Pi} = \mathbf{0} \text{ в } \Omega, \quad (2.12)$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_0 \text{ на } \Gamma_0; \mathbf{n} \cdot \mathbf{\Pi} = -\mathbf{n} \pi_* - \mathbf{g} \text{ на } \Gamma_1. \quad (2.13)$$

Итак, механическое и термодинамическое равновесия геля описывают краевые задачи вида (2.2)–(2.3), (2.6)–(2.7), (2.12)–(2.13). Постановка других типов задач механики полимерных гелей имеется в [21–23].

3. Свободная энергия геля и определяющие соотношения. Как показано выше, основными величинами, характеризующими состояние геля, являются: тензор напряжений Коши, химический потенциал растворенной в геле жидкости и осмотический тензор напряжений. Их можно определить с помощью

соотношений (2.4), (2.8) и (2.11), если известно выражение плотности свободной энергии геля (2.5).

Гель рассматривается как изотропный материал, поэтому деформационную зависимость свободной энергии (2.5) можно выразить в терминах главных инвариантов меры деформации Фингера $\mathbf{B} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F}$ (левой меры деформации Коши—Грина). Гель при фиксированной концентрации растворителя считается несжимаемым материалом, а его объемные деформации, согласно равенству (2.1), зависят только от концентрации поглощенной жидкости. Поэтому деформационная зависимость f полностью описывается с помощью первых двух главных инвариантов меры деформаций Фингера:

$$I_1(\mathbf{B}) = \mathbf{E} : \mathbf{B}, I_2(\mathbf{B}) = \frac{1}{2} \left[I_1^2(\mathbf{B}) - I_1(\mathbf{B}^2) \right]. \quad (3.1)$$

Используя меру деформации искажения формы $\hat{\mathbf{B}} = \mathbf{B} / J^{2/3}$ и ее инварианты

$$\hat{I}_1 = I_1 / J^{2/3}, \hat{I}_2 = I_2 / J^{4/3}, \quad (3.2)$$

свободную энергию геля можно представить функцией вида [21]

$$f = f(\hat{I}_1, \hat{I}_2, N_1, N_2). \quad (3.3)$$

Применение формул (2.4), (2.8), (2.11) к выражению (3.3) дает общую структуру определяющих соотношений изотропного, однородного геля в приближении несжимаемой смеси [21]:

$$\mathbf{T} = \xi_1 \left[\hat{\mathbf{B}} - \frac{1}{3} \hat{I}_1 \mathbf{E} \right] - \xi_2 \left[\hat{\mathbf{B}}^2 - \frac{1}{3} I_1(\hat{\mathbf{B}}^2) \mathbf{E} \right] - p \mathbf{E}, \quad (3.4)$$

$$\xi_1 = 2 \left(\partial f / \partial \hat{I}_1 \right)_{N_1, N_2} + 2 \hat{I}_1 \left(\partial f / \partial \hat{I}_2 \right)_{N_1, N_2}, \xi_2 = 2 \left(\partial f / \partial \hat{I}_2 \right)_{N_1, N_2}, \quad (3.5)$$

$$\mu = \left(\partial f / \partial N_1 \right)_{\hat{I}_1, \hat{I}_2, N_2} + \bar{V}_1 p, \quad (3.6)$$

$$\Pi = \xi_1 \left[\hat{\mathbf{B}} - \frac{1}{3} \hat{I}_1 \mathbf{E} \right] - \xi_2 \left[\hat{\mathbf{B}}^2 - \frac{1}{3} I_1(\hat{\mathbf{B}}^2) \mathbf{E} \right] - \pi \mathbf{E}, \quad (3.7)$$

$$\pi = -\bar{V}_1^{-1} \left(\partial f / \partial N_1 \right)_{\hat{I}_1, \hat{I}_2, N_2}. \quad (3.8)$$

Здесь использованы известные формулы дифференцирования главных инвариантов [24]:

$$\partial I_1 / \partial \mathbf{F} = 2\mathbf{F}, \partial I_2 / \partial \mathbf{F} = 2\mathbf{F} \cdot (I_1 \mathbf{E} - \mathbf{B}), \partial J / \partial \mathbf{F} = J\mathbf{F}^{-T}.$$

Свободная энергия геля обычно представляется в виде суммы [10–12]:

$$f = f_{\text{el}} + f_{\text{mix}}, \quad (3.9)$$

где f_{el} — упругая энергия деформирования; f_{mix} — свободная энергия смешения, которая определяется как разность полной свободной энергии растворителя в геле и свободной энергии чистого растворителя. Упругая составляющая свободной энергии f_{el} зависит от деформаций, а f_{mix} — только от концентраций компонентов. В теории Флори—Ренера

$$f_{el} = \frac{1}{2}RTN_2\phi_2^{-2/3}\hat{I}_1, f_{mix} = RT(N_1 \ln \phi_1 + \chi N_1 \phi_2), \quad (3.10)$$

где T — абсолютная температура; R — универсальная газовая постоянная; χ — безразмерный параметр Флори–Хаггинса, учитывающий взаимодействие полимера с растворителем; N_1 — мольная концентрация растворителя в геле; N_2 — мольная концентрация субцепей полимерной сетки; ϕ_1, ϕ_2 — объемные доли растворителя и полимера соответственно:

$$\phi_1 = \bar{V}_1 N_1 / (\bar{V}_1 N_1 + \bar{V}_2 N_2), \phi_2 = \bar{V}_2 N_2 / (\bar{V}_1 N_1 + \bar{V}_2 N_2), \phi_1 + \phi_2 = 1, \quad (3.11)$$

\bar{V}_1 — мольный объем растворителя, \bar{V}_2 — средний мольный объем цепей полимерной сетки.

Воспользуемся моделью Муни–Ривлина и запишем упругую часть свободной энергии геля f_{el} в виде:

$$f_{el} = C_1 \hat{I}_1 + C_2 \hat{I}_2,$$

где C_1 и C_2 будем считать функциями, зависящими от концентрации растворителя. Анализ экспериментальных данных показал, что концентрационную зависимость C_1 и C_2 можно аппроксимировать следующим образом:

$$C_1 = \frac{1}{2}RTN_2\phi_2^{-2/3}, C_2 = \frac{1}{2}RTN_2C\phi_2^{m-1},$$

где C и m — материальные константы. Для свободной энергии смешения f_{mix} сохраним прежнее соотношение (3.10). В результате получим следующее выражение плотности свободной энергии геля:

$$f = RT(N_1 \ln \phi_1 + \chi N_1 \phi_2 + \frac{1}{2} N_2 \phi_2^{-2/3} \hat{I}_1 + \frac{1}{2} C N_2 \phi_2^{m-1} \hat{I}_2). \quad (3.12)$$

Используя формулы (3.4)–(3.8) и (3.11), получим систему определяющих соотношений:

$$\mathbf{T} = RT\bar{V}_2^{-1}(\phi_2^{1/3} + C\phi_2^m \hat{I}_1) \left[\hat{\mathbf{B}} - \frac{1}{3} \hat{I}_1 \mathbf{E} \right] - RT\bar{V}_2^{-1} C \phi_2^m \left[\hat{\mathbf{B}}^2 - \frac{1}{3} \hat{I}_1 (\hat{\mathbf{B}}^2) \mathbf{E} \right] - p \mathbf{E}, \quad (3.13)$$

$$\mu = RT \left(\ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2 + \frac{1}{3} Z^{-1} \phi_2^{1/3} \hat{I}_1 - \frac{1}{2} (m-1) Z^{-1} C \phi_2^m \hat{I}_2 \right) + \bar{V}_1 p, \quad (3.14)$$

$$\pi = -RT\bar{V}_1^{-1} \left(\ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2 + \frac{1}{3} Z^{-1} \phi_2^{1/3} \hat{I}_1 - \frac{1}{2} (m-1) Z^{-1} C \phi_2^m \hat{I}_2 \right), \quad (3.15)$$

$$\Pi = RT\bar{V}_2^{-1}(\phi_2^{1/3} + C\phi_2^m \hat{I}_1) \left[\hat{\mathbf{B}} - \frac{1}{3} \hat{I}_1 \mathbf{E} \right] - RT\bar{V}_2^{-1} C \phi_2^m \left[\hat{\mathbf{B}}^2 - \frac{1}{3} \hat{I}_1 (\hat{\mathbf{B}}^2) \mathbf{E} \right] - \pi \mathbf{E}, \quad (3.16)$$

где $Z = \bar{V}_2 / \bar{V}_1$ — безразмерный параметр, величина которого для полимеров обычно удовлетворяет условию $Z \gg 1$. Поскольку гель рассматривается как несжимаемая смесь, в систему (3.13)–(3.16) должно быть также включено условие несжимаемости (2.1) или эквивалентные ему соотношения:

$$\phi_2 = \phi_2^0 / J, N_1 = \bar{V}_1^{-1}(J - \phi_2^0), \phi_2^0 = \bar{V}_2 N_2, \quad (3.17)$$

где ϕ_2^0 — объемная доля полимера в отсчетном состоянии. Они вытекают из условия несжимаемости (2.1) и равенств (3.11). Отметим также, что при вычислении химического потенциала (3.6) использовались формулы:

$$\partial\varphi_1 / \partial N_1 = -\partial\varphi_2 / \partial N_1 = \varphi_2^2 / (ZN_2), N_1 = \bar{V}_1^{-1}(J - \varphi_2^0),$$

которые непосредственно следуют из определений объемных долей (3.11).

Из соотношений (3.13)–(3.16) следует, что свойства геля здесь определяет следующий набор материальных констант: \bar{V}_2 – средний мольный объем цепей полимерной сетки; χ – параметр Флори–Хаггинса, описывающий взаимодействие полимера с растворителем; C и m – безразмерные константы, характеризующие концентрационную зависимость упругих свойств геля. Как показано ниже, все эти величины могут быть определены экспериментально.

4. Одноосное деформирование геля при фиксированной концентрации растворителя. Константы m , C и \bar{V}_2 можно определить по экспериментальным кривым одноосного растяжения полимерных образцов с различной, фиксированной концентрацией растворителя. Если растворитель в образце распределен однородным образом, то теоретическое описание такого режима деформирования геля ничем не отличается от описания поведения несжимаемого однородного упругого материала. Действительно, выберем ненагруженное состояние образца полимера при данной концентрации растворителя в качестве отсчетного, тогда

$$J = 1, \hat{\mathbf{B}} = \mathbf{B}, \varphi_2 = \varphi_2^0 \quad (4.1)$$

и соотношение (3.13) в этом случае описывает обычный несжимаемый упругий материал. Пусть растяжение образца осуществляется вдоль оси z , а оси x и y направлены поперек образца, тогда мера деформации Фингера и тензор напряжений Коши (3.13) приобретают диагональный вид $\mathbf{B} = \text{diag}(\lambda_1^2, \lambda_2^2, \lambda_3^2)$, $\mathbf{T} = \text{diag}(T_1, T_2, T_3)$, где

$$T_i = RT\bar{V}_2^{-1}(\varphi_2^{1/3} + C\varphi_2^m \hat{I}_1)(\lambda_i^2 - \frac{1}{3}\hat{I}_1) - RT\bar{V}_2^{-1}C\varphi_2^m(\lambda_i^4 - \frac{1}{3}I_1(\hat{\mathbf{B}}^2)) - p, \\ i = 1, 2, 3, \quad (4.2)$$

λ_k – относительные удлинения образца; $\hat{I}_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$, $I_1(\hat{\mathbf{B}}^2) = \lambda_1^4 + \lambda_2^4 + \lambda_3^4$.

Текущее состояние образца является однородным, поэтому уравнение механического равновесия $\nabla \cdot \mathbf{T} = 0$ выполняется тождественно. На боковую поверхность образца внешние силы не действуют, поэтому

$$T_1 = T_2 = 0. \quad (4.3)$$

Отсюда следует, что $\lambda_1 = \lambda_2$, а из равенства $J = \lambda_1\lambda_2\lambda_3 = 1$ имеем $\lambda_1^2 = \lambda_2^2 = 1/\lambda$, где $\lambda_3 = \lambda$ – относительное удлинение образца в продольном направлении. Равенство (4.3) позволяет исключить давление p из T_3 и записать его в виде:

$$T_3 = RT\bar{V}_2^{-1}(\varphi_2^{1/3} + C\varphi_2^m\lambda^{-1})(\lambda^2 - \lambda^{-1}). \quad (4.4)$$

Упругую реакцию образца в экспериментах обычно характеризуют как силу, отнесенную к площади сечения образца в отсчетной конфигурации, которая является продольной компонентой тензора напряжений Пиолы:

$$P = \lambda^{-1}T_3 = RT\bar{V}_2^{-1}(\varphi_2^{1/3} + C\varphi_2^m\lambda^{-1})(\lambda - \lambda^{-2}). \quad (4.5)$$

Для обработки экспериментальных данных выражение (4.5) удобно представить в координатах Муни–Ривлина:

$$P/(\lambda - \lambda^{-2}) = \psi_1 + \psi_2 \lambda^{-1}, \quad (4.6)$$

где

$$\psi_1 = RT\bar{V}_2^{-1}\phi_2^{1/3}, \quad \psi_2 = RT\bar{V}_2^{-1}C\phi_2^m. \quad (4.7)$$

Из выражений (4.7) следует, что

$$\psi_2 / \psi_1 = C\phi_2^{m-1/3}. \quad (4.8)$$

Соотношения (4.6)–(4.8) позволяют определить материальные константы \bar{V}_2 , C и m по экспериментальным кривым одноосного растяжения полимерных образцов с различной концентрацией растворителя. Основная идея эксперимента заключается в следующем. Изготавливается серия образцов данного эластомера в форме стандартных лопаток, в которых путем частичного набухания в растворителе создается определенная (различная) концентрация растворителя. Затем образцы подвергаются одноосному растяжению на разрывной машине по стандартной методике. Полученные диаграммы растяжения представляются в координатах Муни–Ривлина. Наличие линейного участка на диаграмме будет говорить о применимости уравнения (4.6). Для каждого образца с помощью уравнения (4.6) определяются значения ψ_1 и ψ_2 . В результате этого мы получаем зависимость ψ_1 и ψ_2 от ϕ_2 . Далее следует воспользоваться уравнением (4.8) и определить константы C и m . Для этого экспериментальную зависимость ψ_2 / ψ_1 от ϕ_2 удобно представить в логарифмических координатах, в результате чего она должна приобрести вид прямой. Мольный объем цепей полимерной сетки \bar{V}_2 вычисляется из первого уравнения (4.7).

5. Деформирование и набухание полимеров в среде растворителя. Если образец сетчатого полимера поместить в растворитель, то вследствие поглощения жидкости его объем с течением времени будет возрастать. При отсутствии внешних механических нагрузок это явление называется свободным набуханием. С течением времени в системе “полимер – растворитель” установится термодинамическое равновесие, и процесс поглощения растворителя прекратится. Уравнение, описывающее это состояние равновесия, получается из решения задачи (2.6)–(2.7) следующим образом. Поскольку гель механическим нагрузкам не подвергается и находится в однородном состоянии, то $\mathbf{T} = 0$, и условие равновесия геля в данном случае сводится к уравнению $\mu = \mu_*$. Если растворитель – это чистая жидкость, то в этом уравнении следует положить $\mu_* = 0$. Это объясняется тем, что свободная энергия геля (3.9) включает в себя не полную свободную энергию растворителя, а только ее часть – так называемую свободную энергию смешения. В этом случае химический потенциал жидкой фазы чистого растворителя полагается равным нулю [27], и уравнение равновесия геля приобретает вид $\mu = 0$. В качестве отсчетного выберем состояние равновесия набухшего геля, тогда $J = 1$, $\mathbf{B} = \mathbf{B}$, $\hat{I}_1 = \hat{I}_2 = 3$. Используя соотношение (3.14), уравнение равновесия геля запишем в виде:

$$\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi\phi_2^2 + Z^{-1}\phi_2^{1/3} - \frac{3}{2}(m-1)Z^{-1}C\phi_2^m = 0. \quad (5.1)$$

Если известны константы m , C , \bar{V}_2 и χ , то это уравнение позволяет рассчитать равновесное значение объемной доли полимера ϕ_2 в набухшем состоянии. Если равновесное значение ϕ_2 известно из эксперимента, то из уравнения (5.1) нетрудно найти величину параметра Флори–Хаггинса χ . Но для этого необходимо знать величины m , C и \bar{V}_2 . Их можно найти описанным выше способом. Таким образом, все материальные константы предложенной модели можно определить экспериментально по одноосному растяжению и свободному набуханию образцов полимера в данном растворителе.

Рассмотрим термодинамически равновесный режим одноосного растяжения полимера в растворителе. Его можно реализовать в эксперименте и полученные данные использовать для независимой проверки работоспособности модели. Суть эксперимента заключается в следующем. Образцы данного полимера помещаются в растворитель и доводятся до равновесно набухшего состояния. Затем набухшие образцы последовательно подвергаются одноосному растяжению в растворителе с различными фиксированными степенями растяжения λ . Деформированный набухший образец способен поглотить дополнительное количество растворителя. Это неравновесный, длительный процесс, в ходе которого за счет поглощения растворителя упругая реакция образца будет снижаться, пока не достигнет предельного, равновесного значения P . После этого образец извлекается из растворителя, взвешивается и определяется его равновесная степень дополнительного набухания J . Проведя такие измерения для серии образцов при разных значениях λ , получим экспериментальные зависимости $P(\lambda)$ и $J(\lambda)$. Из их сравнения с соответствующими теоретическими кривыми можно оценить адекватность и точность предложенной модели.

Теоретические зависимости $P(\lambda)$ и $J(\lambda)$ определяются из решения задачи, которая полностью аналогична задаче об однородном деформировании сжимаемого упругого материала [21, 22]. Данная задача — это частный случай общей задачи (2.12)–(2.13), (3.16). При этом в силу (2.10) равновесное значение тензора напряжений $\mathbf{T} = \mathbf{\Pi}$, поскольку для чистого растворителя $\pi_* = -\bar{V}_1^{-1}\mu_* = 0$. Таким образом, равновесное напряженно-деформированное состояние образца и его упругая реакция полностью описываются осмотическим тензором напряжений (3.16). Выберем ненагруженное состояние набухшего в растворителе образца полимера в качестве отсчетного, тогда

$$\phi_2 = \phi_2^0 / J, \quad (5.2)$$

где ϕ_2^0 — объемная доля полимера в равновесно набухшем, ненагруженном образце; J — объемная деформация образца, вызванная дополнительным поглощением растворителя. Пусть растяжение образца осуществляется вдоль оси z , а оси x и y направлены поперек образца, тогда меры деформации и осмотический тензор напряжений (3.16) приобретают диагональный вид: $\mathbf{B} = \text{diag}(\lambda_1^2, \lambda_2^2, \lambda_3^2)$, $\hat{\mathbf{B}} = \text{diag}(\hat{\lambda}_1^2, \hat{\lambda}_2^2, \hat{\lambda}_3^2)$, $\mathbf{\Pi} = \text{diag}(\Pi_1, \Pi_2, \Pi_3)$. Согласно (3.16) главные (равновесные) напряжения

$$\Pi_i = RT\bar{V}_2^{-1}(\phi_2^{1/3} + C\phi_2^m \hat{I}_1)(\hat{\lambda}_i^2 - \frac{1}{3}\hat{I}_1) - RT\bar{V}_2^{-1}C\phi_2^m(\hat{\lambda}_i^4 - \frac{1}{3}\hat{I}_1(\hat{\mathbf{B}}^2)) - \pi, \quad i=1,2,3 \quad (5.3)$$

где λ_i — относительные удлинения образца;

$$\hat{\lambda}_i = \lambda_i / J^{1/3}, \quad \hat{I}_1 = \hat{\lambda}_1^2 + \hat{\lambda}_2^2 + \hat{\lambda}_3^2, \quad \hat{I}_2 = \hat{\lambda}_1^2 \hat{\lambda}_2^2 + \hat{\lambda}_1^2 \hat{\lambda}_3^2 + \hat{\lambda}_2^2 \hat{\lambda}_3^2, \\ I_1(\hat{\mathbf{B}}^2) = \hat{\lambda}_1^4 + \hat{\lambda}_2^4 + \hat{\lambda}_3^4. \quad (5.4)$$

На боковую поверхность образца внешние силы не действуют, поэтому

$$\Pi_1 = \Pi_2 = 0. \quad (5.5)$$

Это равенство позволяет исключить осмотическое давление π из Π_3 и записать его в виде:

$$\Pi_3 = (\psi_1 + \psi_2 \hat{\lambda}_2^2)(\hat{\lambda}_3^2 - \hat{\lambda}_1^2),$$

где ψ_1 и ψ_2 определяются формулами (4.7). Из (5.5) следует, что $\lambda_1 = \lambda_2$, а из равенства $\bar{J} = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$ имеем $\lambda_1^2 = \lambda_2^2 = J / \lambda$, где $\lambda = \lambda_3$ — относительное удлинение образца в продольном направлении. Используя эти соотношения, а также выражения (5.2) и (5.4), равновесную упругую реакцию образца представим в виде:

$$P = (\psi_1^0 + \psi_2^0 J^{2/3-m} \lambda^{-1})(\lambda - J \lambda^{-2}), \quad (5.6)$$

где $P = \lambda^{-1} J \Pi_3$ — продольные напряжения, отнесенные к площади сечения образца в отсчетной конфигурации; $\psi_1^0 = RT \bar{V}_2^{-1} (\phi_2^0)^{1/3}$ и $\psi_2^0 = RT \bar{V}_2^{-1} C (\phi_2^0)^m$ — значения величин (4.7) в отсчетном состоянии полимера.

Из выражения (5.6) видно, что равновесная упругая реакция образца зависит от степени его растяжения λ и от объемной деформации J , вызванной дополнительным поглощением растворителя. Равновесное значение J при заданном значении λ определяется из уравнения:

$$\Pi_1 = (\psi_1^0 + \psi_2^0 J^{-(1/3+m)} I_1) \lambda^{-1} - \psi_2^0 J^{2/3-m} \lambda^{-2} + q = 0, \quad (5.7)$$

где

$$q = RT \bar{V}_1^{-1} \left(\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi \phi_2^2 - \frac{1}{2} (m + \frac{1}{3}) Z^{-1} C \phi_2^m J^{-4/3} I_2 \right), \quad (5.8)$$

$$I_1 = 2J \lambda^{-1} + \lambda^2, \quad I_2 = 2J \lambda + J^2 \lambda^{-2}, \quad \phi_2 = \phi_2^0 / J. \quad (5.9)$$

Уравнение (5.7) представляет собой условие термодинамического равновесия геля в деформированном состоянии и в неявном виде определяет функцию $J(\lambda)$, описывающую деформационную зависимость равновесной степени набухания образца в условиях одноосного растяжения.

6. Эксперимент. С помощью изложенной выше методики были исследованы пространственно сшитые полибутиадипенуретановые (ПБУ) и полидиенуретанэпоксидные (ПДУЭ) эластомеры, которые изготавливались по олигомерной технологии. Путем выбора различных систем отверждения и варьирования компонентного состава отверждающей смеси получали образцы эластомеров с различной плотностью химической сетки, то есть с различной степенью сшитости полимера. В качестве растворителей в экспериментах использовали нелетучие органические жидкости — дибутилсебагинат (ДБС) и диоктилсебагинат (ДОС). Такой выбор обусловлен тем, что, во-первых, в процессе

механических испытаний удастся избежать испарения жидкости из набухших образцов, во-вторых, эти органические жидкости обеспечивают достаточно высокие степени набухания данных полимеров, что позволило в широких пределах варьировать концентрацию растворителя в образцах. В опытах использовали образцы эластомеров в форме лопаток с длиной рабочей части 20 мм и шириной 5 мм. Они вырубались из пластин толщиной 1.5–2 мм, которые получали путем отверждения композиции в формах щелевого типа.

Для определения концентрационной зависимости ψ_1 и ψ_2 от ϕ_2 образцы эластомера готовились следующим образом. Образцы помещались в растворитель, и каждый образец выдерживался в нем определенное время, необходимое для достижения требуемого уровня концентрации растворителя. Время извлечения из растворителя определялось путем периодического взвешивания образца. После извлечения из жидкости образцы выдерживались некоторое время при комнатной температуре, для того чтобы за счет естественной диффузии в нем произошло равномерное распределение растворителя. Необходимое время выдержки образцов оценивалось по продолжительности процесса свободного набухания эластомера в растворителе до полного равновесия. Затем для каждого образца определялась диаграмма одноосного растяжения $P(\lambda)$. Растяжение образцов осуществлялось со скоростью 1 мм/мин.

Типичные кривые одноосного растяжения образцов, содержащих различное количество растворителя, показаны на рис. 1. Они представлены в координатах Муни–Ривлина и имеют ярко выраженные линейные участки. Путем их аппроксимации прямыми определялись величины ψ_1 и ψ_2 для различных значений ϕ_2 . Затем в логарифмических координатах строилась зависимость ψ_2/ψ_1 от ϕ_2 . Пример такой зависимости показан на рис. 2. Из него видно, что экспериментальные значения хорошо ложатся на прямую. По уравнению этой прямой, согласно равенству (4.8), определялись константы m и C . Для определения мольного объема цепей полимерной сетки \bar{V}_2 использовалось первое соотношение (4.7). Полученные данные использовались для определения параметра Флори–Хаггинса χ по уравнению (5.1). Результаты этих измерений для различных эластомеров представлены в таблице.

Можно отметить, что для всех эластомеров степенной показатель m заметно больше $1/3$. Отсюда следует, что при больших степенях набухания эластомеров величина ψ_2 становится весьма малой по сравнению с ψ_1 и деформационное

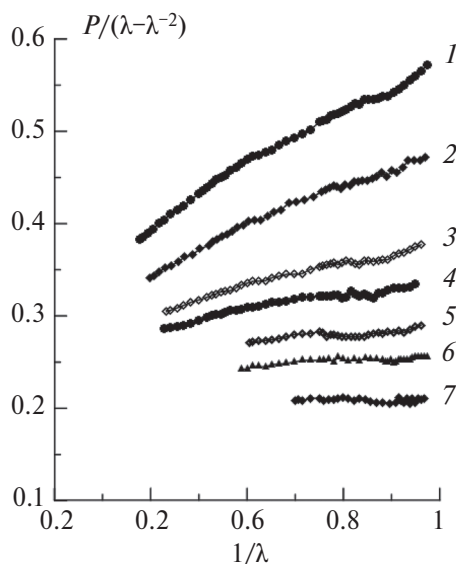


Рис. 1. Экспериментальные кривые одноосного растяжения эластомера ПБУ-1 при различных концентрациях ДБС, представленные в координатах Муни–Ривлина: 1 – $\phi_2 = 1$; 2 – $\phi_2 = 0.682$; 3 – $\phi_2 = 0.469$; 4 – $\phi_2 = 0.364$; 5 – $\phi_2 = 0.277$; 6 – $\phi_2 = 0.204$; 7 – $\phi_2 = 0.126$.

поведение эластомеров в этом случае удовлетворительно описывается теорией Флори–Ренера. Это хорошо видно из рис. 1 — уже при двукратном набухании эластомера кривые растяжения в координатах Муни–Ривлина практически параллельны оси абсцисс, что является одним из характерных признаков того, что здесь начинает работать классическая модель высокоэластичности, на которой основана теория Флори–Ренера.

Для независимой проверки адекватности модели была проведена серия экспериментов по определению деформационной зависимости равновесной упругой реакции и степени набухания полимера в условиях одноосного растяжения в среде растворителя. Это сделано для эластомера ПБУ-4 и ДБС в качестве растворителя. Эксперимент состоял в следующем. Образцы эластомера помещались в растворитель и доводились до равновесно набухшего состояния. Затем, после взвешивания, каждый образец подвергался фиксированному одноосному растяжению в растворителе. Поскольку растяжение образца нарушает термодинамическое равновесие в системе “полимер–жидкость”, образец начинает поглощать растворитель, что вызывает релаксацию упругой реакции. Процесс поглощения растворителя прекращается после достижения полимером нового термодинамического равновесия. Об этом свидетельствовало отсутствие изменения упругой реакции образца. После достижения равновесия упругая реакция P образца фиксировалась, образец взвешивался, и определялось равновесное значение J , характеризующее равновесную объемную деформацию образца, вызванную дополнительным поглощением жидкости. Такая процедура осуществлялась для каждого образца. При этом для каждого образца назначалось свое значение λ . Продолжительность эксперимента для одного образца составила 2 суток. Полученные результаты представлены на рис. 3 и 4. Из них видно, что экспериментальные точки хорошо согласуются с теоретическими кривыми, которые рассчитывались с помощью уравнений (5.6)–(5.9).

Результаты проведенных экспериментов говорят о том, что предложенная модель способна удовлетворительно описывать свойства сетчатых

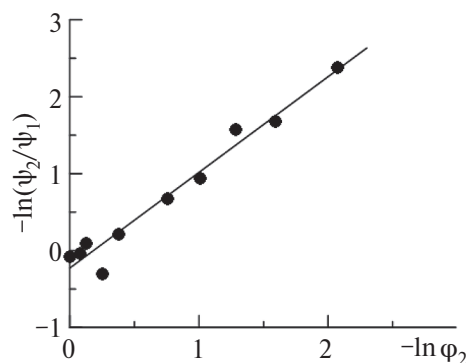


Рис. 2. Экспериментальная зависимость отношения ψ_2/ψ_1 от объемной доли полимера ϕ_2 для эластомера ПБУ-1, содержащего ДБС, представленная в логарифмических координатах.

Таблица. Материальные константы эластомеров

Эластомер/жидкость	m	C	\bar{V}_2 , см ³ /моль	χ
ПБУ-1/ДБС	1.6	1.3	21000	0.08
ПБУ-2/ДБС	2.6	1.4	8700	0.32
ПБУ-3/ДОС	3.7	1.6	4700	0.38
ПБУ-4/ДБС	3.4	1.8	6400	0.53
ПДУЭ/ДБС	2.8	2.9	7400	0.46

эластомеров в довольно широком интервале концентраций растворителя, при умеренных деформациях. Максимальные значения концентрации растворителя, достигнутые в опытах, приблизительно соответствуют 7–9 кратному набуханию эластомеров. Верхней границе деформаций, при которых экспериментальные результаты достаточно хорошо описываются данной моделью, соответствуют значения $\lambda \approx 1.75$ –2.5. Следует отметить, что при малых концентрациях растворителя эластомеры способны испытывать деформации, заметно превышающие указанные значения. При этом наблюдаются отклонения от (4.6). В этом случае сказываются эффекты, связанные с конечностью длины цепей полимерной сетки, и данная модель выходит за границы области своей применимости. При высоких концентрациях растворителя эти отклонения не наблюдаются, поскольку образцы разрушаются, не достигнув этих предельных состояний. Область значений деформаций и концентраций растворителя, при которых данная модель применима, зависит от материала и должна определяться экспериментально.

7. Заключение. Выражение потенциала свободной энергии для системы “сетчатый полимер – растворитель”, предложенное в данной работе, можно рассматривать как модификацию свободной энергии теории Флори–Ренера. Оно получено путем замены упругой составляющей свободной энергии Флори–Ренера на соответствующее выражение Муни–Ривлина. При этом упругие константы Муни–Ривлина здесь рассматриваются как функции, зависящие от концентрации растворителя.

На основе предложенного потенциала свободной энергии получены определяющие соотношения для тензора напряжений, химического потенциала растворителя и осмотического тензора напряжений. Это сделано в предположении, что гель представляет собой несжимаемую смесь, состоящую из несжимаемого упругого материала и растворенной в нем несжимаемой жидкости.

В рамках предложенной модели выполнено экспериментальное исследование деформационных свойств набухших в органических растворителях

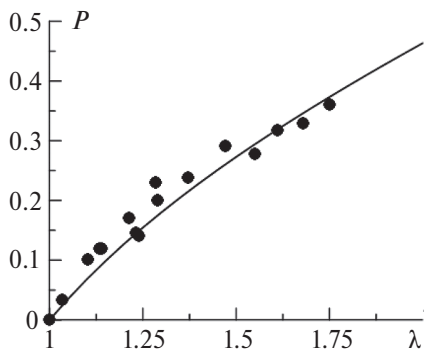


Рис. 3. Экспериментальная зависимость термодинамически равновесной упругой реакции эластомера ПБУ-4 при одноосном растяжении в ДБС. Сплошная линия рассчитана по уравнениям (5.6)–(5.9) с константами, представленными в таблице. Величина P измеряется в МПа.

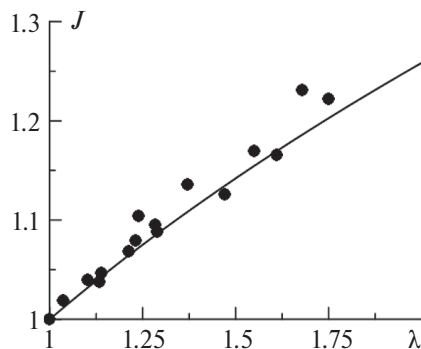


Рис. 4. Экспериментальная деформационная зависимость равновесной степени набухания эластомера ПБУ-4 в ДБС в условиях одноосного растяжения. Сплошная линия рассчитана по уравнению (5.7) с константами, представленными в таблице.

полибутадиенуретановых и полидиенуретанэпоксидных эластомеров. В частности, изучена зависимость упругих свойств эластомеров от концентрации растворителя и определены параметры, описывающую эту зависимость, а также термодинамические параметры, характеризующие взаимодействие полимера с растворителем. Показано, что соответствующая система определяющих соотношений дает более точное описание деформационных свойств сетчатых полимеров в широком диапазоне концентрации растворителя.

Предложенная модель может быть использована при проектировании технических устройств и конструкций, основанных на применении полимерных гелей и эластомеров, предназначенных для эксплуатации в среде растворителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bashir S. et al.* Fundamental concepts of hydrogels: synthesis, properties, and their applications // *Polymers*. 2020. V. 12. P. 2702.
<https://doi.org/10.3390/polym12112702>
2. *Валуев Л.И., Валуева Т.А., Валуев И.Л., Платэ Н.А.* Полимерные системы для контролируемого выделения биологически активных соединений // *Успехи биол. хим.* 2003. Т. 43. С. 307–328.
3. *Chyzy A., Tomczykowa M., Plonska-Brzezinska M.E.* Hydrogels as potential nano-, micro- and macro-scale systems for controlled drug delivery // *Materials*. 2020. V. 13. № 1. P. 188.
<https://doi.org/10.3390/ma13010188>
4. *Deligkaris K., Tadele T.S., Olthuis W., Berg A.* Hydrogel-based devices for biomedical applications // *Sens. Actuators B: Chem.* 2010. V. 147. № 2. P. 765–774.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.03.083>
5. *Ding M. et al.* Multifunctional soft machines based on stimuli-responsive hydrogels: from free-standing hydrogels to smart integrated systems // *Mater. Today Adv.* 2020. V. 8. P. 100088.
<https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100088>
6. *Hoare T.R., Kohane D.S.* Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges // *Polymer*. 2008. V. 49. № 8. P. 1993–2007.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.01.027>
7. *Kopecek J.* Hydrogels: from soft contact lenses and implants to self-assembled nanomaterials // *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2009. V. 47. P. 5929–5946.
<https://doi.org/10.1002/pola.23607>
8. *Lee K.Y., Mooney D.J.* Hydrogels for tissue engineering // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. № 7. P. 1869–1880.
<https://doi.org/10.1021/cr000108x>
9. *Peppas N.A., Hilt J.Z., Khademhosseini A., Langer R.* Hydrogels in biology and medicine: from molecular principles to bionanotechnology // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. № 11. P. 1345–1360.
<https://doi.org/10.1002/ADMA.200501612>
10. *Flory P.J., Rehner J.* Statistical mechanics of cross-linked polymer networks // *J. Chem. Phys.* 1943. V. 11. P. 512–526.
<https://doi.org/10.1063/1.1723791>
11. *Flory P.J.* Molecular theory of rubber elasticity // *Polymer*. 1979. V. 20. № 11. P. 1317–1320.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(79\)90268-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(79)90268-4)
12. *Flory P.J., Erman B.* Theory of elasticity of polymer networks // *Macromolecules*. 1982. V. 15. № 3. P. 800–806.
<https://doi.org/10.1021/ma00231a022>

13. *Edwards S.F., Vilgis T.A.* The tube model theory of rubber elasticity // Rep. Prog. Phys. 1988. V. 51. P. 243–297.
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/51/2/003>
14. *Han W.H., Horkay F., McKenna G.B.* Mechanical and swelling behaviors of rubber: a comparison of some molecular models with experiment // Math. Mech. Solids. 1999. V. 4. № 2. P. 139–167.
<https://doi.org/10.1177/108128659900400201>
15. *Boyce M.C., Arruda E.M.* Constitutive models of rubber elasticity: a review // Rubber Chem. Technol. 2000. V. 73. № 3. P. 504–523.
<https://doi.org/10.5254/1.3547602>
16. *Boyce M.C., Arruda E.M.* Swelling and mechanical stretching of elastomeric materials // Math. Mech. Solids. 2001. V. 6. № 6. P. 641–659.
<https://doi.org/10.1177/108128650100600605>
17. *Dal H., Acikgoz K., Badienia Y.* On the performance of isotropic hyperelastic constitutive models for rubber-like materials: a state of the art review // Appl. Mech. Rev. 2021. V. 73. № 2. P. 020802.
<https://doi.org/10.1115/1.4050978>
18. *Anssari-Benam A.* Assessment large isotropic elastic deformations: on a comprehensive model to correlate the theory and experiments for incompressible rubber-like materials // J. Elast. 2023. V. 153. P. 219–244.
<https://doi.org/10.1007/s10659-022-09982-5>
19. *Mooney M.* A theory of large elastic deformation // J. Appl. Phys. 1940. V. 11. № 3. P. 582–592.
<https://doi.org/10.1063/1.1712836>
20. *Flory P.J., Tatara Y.* The elastic free energy and the elastic equation of state: elongation and swelling of polydimethylsiloxane networks // J. Polym. Sci. 1975. V. 13. № 4. P. 683–702.
<https://doi.org/10.1002/pol.1975.180130403>
21. *Денисюк Е.Я.* Механика и термодинамика высокоэластичных материалов, насыщенных жидкостью // Изв. РАН. МТ Т. 2010. № 1. С. 118–138.
22. *Денисюк Е.Я.* Задачи механики полимерных гелей с односторонними ограничениями // Изв. РАН. МТ Т. 2022. № 2. С. 106–123.
<http://doi.org/10.31857/S0572329922010068>
23. *Денисюк Е.Я.* Равновесие полимерных гелей в поле массовых сил // Изв. РАН. МТ Т. 2022. № 4. С. 3–24.
<http://doi.org/10.31857/S0572329922030072>
24. *Лурье А.И.* Нелинейная теория упругости. М.: Наука, 1980. 512 с.
25. *Денисюк Е.Я., Терешатов В.В.* Теория механо-диффузионных процессов переноса многокомпонентных жидкостей в сшитых эластомерах // ПМТФ. 1997. Т. 38. № 6. С. 113–129.
26. *Денисюк Е.Я., Терешатов В.В.* Нелинейная теория процессов набухания эластомеров в низкомолекулярных жидкостях // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 1. С. 71–83.
27. *Prigogine I., Defay R.* Chemical Thermodynamics. N.Y.: Longmans Green and Co, 1954. [*Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 508 с.]

DESCRIPTION OF POLYMER GEL PROPERTIES IN FRAMEWORK OF GENERALIZED MOONEY-RIVLIN MODEL

E. Ya. Denisyuk^{a, *}

*Institute of Continuous Media Mechanics of the Ural Branch of Russian Academy of Science,
Perm, Russia*

**e-mail: denisyuk@icmm.ru*

Abstract. A polymer gel is considered as a mixture consisting of a highly elastic elastic material and a liquid (solvent) dissolved in it. Based on the generalized Mooney-Rivlin model, an expression of free energy is proposed that describes the deformation behavior and thermodynamic properties of polymer gels. In this model, it is assumed that the Mooney-Rivlin “constants” depend on the concentration of the liquid dissolved in the polymer. From this expression, the defining relations for the stress tensor, the chemical potential of the solvent and the osmotic stress tensor are obtained. On their basis, an experimental study of the deformation properties of mesh elastomers swollen in a solvent of various chemical nature has been performed. In particular, the dependence of the elastic properties of elastomers on the solvent concentration has been studied and the parameters describing this dependence have been determined.

Keywords: polymer gels, finite deformations, constitutive relations, swelling, stress tensor, chemical potential, osmotic stress tensor

REFERENCES

1. Bashir S. *et al.* Fundamental concepts of hydrogels: synthesis, properties, and their applications // *Polymers* 2020. V. 12. P. 2702.
<https://doi.org/10.3390/polym12112702>
2. Valuev L.I., Valueva T.A., Valuev I.L., Plate N.A. Polymer systems for controlled release of biologically active compounds // *Usp. Biol. Khim.* 2003. V. 43. P. 307–328.
3. Chyzy A., Tomczykowa M., Plonska-Brzezinska M.E. Hydrogels as potential nano-, micro- and macro-scale systems for controlled drug delivery // *Materials*. 2020. V. 13. № 1. P. 188.
<https://doi.org/10.3390/ma13010188>
4. Deligkaris K., Tadele T.S., Olthuis W., Berg A. Hydrogel-based devices for biomedical applications // *Sensor Actuat. B*. 2010. V. 147. № 2. P. 765–774.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.03.083>
5. Ding M. *et al.* Multifunctional soft machines based on stimuli-responsive hydrogels: from freestanding hydrogels to smart integrated systems // *Mater. Today Adv.* 2020. V. 8. 100088.
<https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100088>
6. Hoare T.R., Kohane D.S. Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges // *Polymer*. 2008. V. 49. № 8. P. 1993–2007.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.01.027>
7. Kopecek J. Hydrogels: from soft contact lenses and implants to self-assembled nanomaterials // *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2009. V. 47. P. 5929–5946.
<https://doi.org/10.1002/pola.23607>

8. *Lee K.Y., Mooney D.J.* Hydrogels for tissue engineering // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. № 7. P. 1869–1880.
<https://doi.org/10.1021/cr000108x>
9. *Peppas N.A., Hilt J.Z., Khademhosseini A., Langer R.* Hydrogels in biology and medicine: from molecular principles to bionanotechnology // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. № 11. P. 1345–1360.
<https://doi.org/10.1002/adma.200501612>
10. *Flory P.J., Rehner J.* Statistical mechanics of cross-linked polymer networks // *J. Chem. Phys.* 1943. V. 11. P. 512–526.
<https://doi.org/10.1063/1.1723791>
11. *Flory P.J.* Molecular theory of rubber elasticity // *Polymer.* 1979. V. 20. № 11. P. 1317–1320.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(79\)90268-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(79)90268-4)
12. *Flory P.J., Erman B.* Theory of elasticity of polymer networks // *Macromolecules.* 1982. V. 15. № 3. P. 800–806.
<https://doi.org/10.1021/ma00231a022>
13. *Edwards S.F., Vilgis T.A.* The tube model theory of rubber elasticity // *Rep. Prog. Phys.* 1988. V. 51. P. 243–297.
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/51/2/003>
14. *Han W.H., Horkay F., McKenna G.B.* Mechanical and swelling behaviors of rubber: a comparison of some molecular models with experiment // *Math. Mech. Solids.* 1999. V. 4. P. 139–167.
<https://doi.org/10.1177/108128659900400>
15. *Arruda E.M., Boyce M.C.* Constitutive models of rubber elasticity: a review // *Rubber Chem. Technol.* 2000. V. 72. P. 504–523.
<https://doi.org/10.5254/1.3547602>
16. *Boyce M.C., Arruda E.M.* Swelling and mechanical stretching of elastomeric materials // *Math. Mech. Solids.* 2001. V. 6. P. 641–659.
<https://doi.org/10.1177/108128650100600605>
17. *Dal H., Acikgoz K., Badienia Y.* On the performance of isotropic hyperelastic constitutive models for rubber-like materials: a state of the art review // *Appl. Mech. Rev.* 2021. V. 73. 020802.
<https://doi.org/10.1115/1.4050978>
18. *Anssari-Benam A.* Assessment large isotropic elastic deformations: on a comprehensive model to correlate the theory and experiments for incompressible rubber-like materials // *J. Elast.* 2023. V. 153. P. 219–244.
<https://doi.org/10.1007/s10659-022-09982-5>
19. *Mooney M.* A theory of large elastic deformation // *J. Appl. Phys.* 1940. V. 11. P. 582–592.
<https://doi.org/10.1063/1.1712836>
20. *Flory P.J., Tatara Y.* The elastic free energy and the elastic equation of state: elongation and swelling of polydimethylsiloxane networks // *J. Polym. Sci.* 1975. V. 13. P. 683–702.
<https://doi.org/10.1002/pol.1975.180130403>
21. *Denisyuk E.Ya.* Mechanics and thermodynamics of fluid-saturated highly elastic materials // *Mech. Solids.* 2010. V. 45. № 1. P. 94–110.
<https://doi.org/10.3103/S0025654410010139>
22. *Denisyuk E.Ya.* Problems of mechanics of polymer gels with unilateral constraints // *Mech. Solids.* 2022. V. 57. № 2. P. 292–306.
<https://doi.org/10.3103/S0025654422020054>
23. *Denisyuk E.Ya.* Equilibrium of polymer gels in the field of body forces // *Mech. Solids.* 2022. V. 57. № 4. P. 683–700.
<https://doi.org/10.3103/S0025654422040070>
24. *Lurie A.I.* Nonlinear theory of elasticity. M.: Nauka, 1980 [in Russian].
25. *Denisyuk E.Ya., Tereshatov V.V.* Theory of the mechanodiffusion transfer of multicomponent liquids in cross-linked elastomers // *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* 1997. V. 38. № 6. P. 913–927.
<https://doi.org/10.1007/BF02467957>

-
26. *Denisyuk E. Ya., Tereshatov V. V.* A nonlinear theory of the process of elastomer swelling in low-molecular-mass liquids // *Polymer Sci. Ser. A.* 2000. V. 42. № 1. P. 56–67.
 27. *Prigogine I., Defay R.* Chemical thermodynamics. NY: Longmans Green and Co, 1954.