

# 智能软材料热-电-化-力学耦合问题的研究进展\*

杨庆生<sup>†</sup> 魏巍 马连华

北京工业大学工程力学系, 北京 100124

## 摘 要

评述了聚合物胶体、水凝胶以及关节软骨等典型智能软材料的多场耦合力学问题的国内外研究现状, 重点讨论了这类智能软材料以化学扩散为特征的热-电-化-力学耦合的基本理论和研究方法. 详细介绍了具有代表性的国内外主要研究团体的研究进展. 阐述了基于热力学理论和哈密顿原理所建立的一般性热-电-化-力学多场耦合理论框架. 作为典型特例, 针对等温过程的化学-力学耦合的本构关系和控制方程, 证明了化学-力学耦合理论架构的封闭性. 建立了化学-力学耦合系统的有限元列式, 得到了一维化学-力学耦合问题的解析解, 并通过数值算例分析了水凝胶和关节软骨的多场耦合作用. 最后, 展望了智能软材料多场耦合问题的未来研究重点和发展趋势.

**关键词** 智能软材料, 热-电-化-力学耦合, 化学-力学耦合, 本构方程, 哈密顿原理, 有限元法

中图分类号: O431.2 文献标识码: A DOI: 10.6052/1000-0992-13-091

收稿日期: 2013-12-09; 接收日期: 2014-06-24; 在线出版时间: 2014-08-25

\* 国家自然科学基金 (10272006, 30470439, 10872011, 11172012), 北京市自然科学基金 (3092006) 和教育部博士点基金 (20101103110005) 资助项目.

<sup>†</sup> E-mail: qsyang@bjut.edu.cn

引用方式: 杨庆生, 魏巍, 马连华. 智能软材料热-电-化-力学耦合问题的研究进展. 力学进展, 2014, 44: 201404

Yang Q S, Wei W, Ma L H. Advances in research on thermo-electro-chemo-mechanical coupling problem for intelligent soft materials. *Advances in Mechanics*, 2014, 44: 201404

© 2014《力学进展》版权所有

## 1 引 言

智能软材料 (soft smart materials) 是指具有较低模量, 在外场 (如热、电、磁、化、光等) 作用下能够产生较大力学响应的材料, 主要包括聚合物胶体和水凝胶、生物软组织、形状记忆聚合物、介电弹性体、液晶、泡沫、颗粒物质等. 这类材料的典型特征是柔软, 且对外界微小刺激敏感. 法国著名物理学家 de Gennes (de Gennes & Badoz 1996) 在 1991 年诺贝尔物理学颁奖典礼上发表了以“软物质”为题的演讲, 用“小激励大响应”这一准确而清晰的语言概括了这一物质的特征. 近年来, 软材料或软物质的多场耦合行为已经引起国内外学者的广泛重视, 已经形成新的学科生长点和研究热点. 智能软材料的多场耦合行为的研究与力学、物理、化学、生物和材料等多个学科密切相关, 充分体现了多学科交叉的特点. 这类材料多场耦合问题的研究扩展了传统的力学研究领域, 其发展的新理论和新方法为探索智能软材料在多物理场作用下的力学响应与演化机制提供了理论基础. 同时, 对这类材料在生物医学、石油化工、航空航天、新能源新材料等各个领域的潜在应用具有指导意义.

本文主要针对聚合物胶体、水凝胶和生物软组织等几类含间隙流体智能软材料的多场耦合行为的国内外研究现状进行综合评述, 介绍了建立一般性的热-电-化-力学多场耦合理论的基本方法, 给出的几组算例描述了这类材料的典型多场耦合行为.

## 2 智能软材料的多场耦合特性与研究现状

本节主要智能软材料的多场耦合特性与研究进展, 主要包括聚合物胶体和水凝胶, 生物软组织, 介电高弹聚合物和形状记忆聚合物等软材料的热学、电学、化学和力学的多物理耦合性能以及目前的研究状态.

### 2.1 聚合物胶体和水凝胶的多场耦合特性

聚合物胶体和水凝胶广泛存在于生物系统、工程领域和自然界中. 生物体的一些生物软组织, 如关节软骨、椎间盘等均由复杂的水凝胶组分所组成. 许多工业和农业产品都以凝胶的形式存在, 例如隐形眼镜、面膜、豆腐、牙膏、凉粉、果冻等. 自然界中也有很多以水凝胶形式存在的动植物, 例如水母、海参、海藻、树叶、芦荟等. 图 1 给出了几种典型的凝胶材料. 按照对外界刺激的响应情况, 水凝胶可分类为传统的水凝胶和环境敏感性水凝胶. 传统的水凝胶对环境 (如温度、pH 值、光、电、磁等) 刺激没有响应. 环境敏感型水凝胶具有多重亚稳定态、多级结构层次、较弱分子间作用力, 分子链可引入多种活性官能团, 因此容易赋予其感知外界环境的细微变化与刺激, 并能产生相应的物理和化学性质变化的响应. 例如引发收缩或膨胀的特性等. 所以环境



图 1

几种水凝胶材料 (隐形眼镜, 果冻, 水母, 芦荟)

敏感型水凝胶又被称之为智能水凝胶或刺激响应型水凝胶.

智能水凝胶属于高分子类智能材料的一种. 这种材料一般由互相交联的聚合物网络、溶剂和离子混合而成, 具有吸水溶胀, 失水收缩的物理特性. 对于此类软材料, 由于间隙流体可以在互相交联的固相网络中自由流动, 通常具有化学膨胀性和高分子兼容性. 它们在传质、传热以及多物理场作用下能够与外界发生能量和物质交换, 能够对外界热-电-化-力学等物理场的刺激产生响应, 具有明显的多场耦合特征. 这类材料兼具有结构和功能的双重特性, 能够实现非机械能 (热、电、化学) 与机械能之间的能量转换, 即热-电-化-力学的耦合现象.

智能水凝胶按照外界环境刺激的类型, 可以分为温度敏感型、pH 值敏感型、光敏感型、电敏感型、磁响应型、生物响应型、压力敏感型等. 例如, 高分子水凝胶具有刺激和响应的智能特性, 从而启发人们利用凝胶体积溶胀和收缩循环及其提供的动力, 设计出高效率的由化学能直接转换为机械功的“化学发动机”, 这种装置在人造肌肉 (Ding & Yang et al. 2013) 方面的应用特别引人注目. 因为凝胶的体积变化的不连续性和可预测性, 凝胶也可作为记忆元件和开关的新型材料 (Rivero et al. 2014). 图 2 给出了凝胶阀的工作示意图 (Romero et al. 2013). 利用凝胶对压力的变化, 设计出使其颜色变化的显示功能, 可以应用在计算机和手表上. 利用凝胶网络孔眼可以预先控制的特性, 可进一步改进化学层析和电泳分离技术, 也可作为工业过滤用新材料 (Peeva et al. 2012). 在医学方面, 智能水凝胶在靶向药物的可控释放 (Laurent et al. 2013), 眼球中人造的玻璃体和角膜 (Zhang & Fang et al. 2012), 动态血糖监测系统等有着广泛的应用, 如图 3 所示 (Nolan et al. 2013). 在生物和食品工程领域, 如生物传感器、生物材料培养提纯、蛋白质活性控制、饱胀度控制、健康食品的组织结构控制、植物营养素和益生菌的封装等方面具有很大的潜能 (Heather & Jason 2013). 近十多年来, 对智能水凝胶的应用研究和开发工作发展十分迅速. 目前, 这类材料在环境工程、组织工程、柔性机械、存储器、软性接触透镜、表面图案技术及吸附分离致癌物质等高新技术领域也有广泛应用 (White et al. 2013).

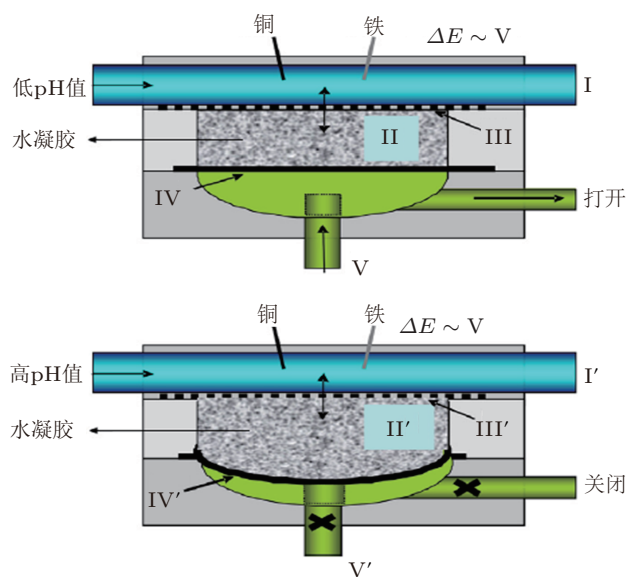


图 2

凝胶阀工作示意图

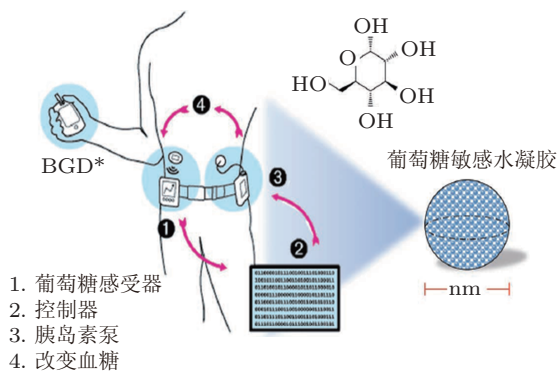


图 3

动态血糖监测系统

由于智能水凝胶所具有的独特响应性特征, 国内外学者很早就对聚合物胶体和智能水凝胶进行了研究. 早在 1940 年以后, Flory 和 Rehner (1943a, 1943b) 首先用宏观理论公式研究了基于平衡热力学和统计力学的不同网状结构的膨胀, 采用一种统计的模型描述了不包括扩散现象的聚合物交联网络和溶剂的相互作用. Ohmine 和 Tanaka (1982) 针对溶液中不同的盐浓度, 在平衡的体积中发现一个已电离的丙烯酰胺凝胶经历着一个不连续的相变过程, 而添加于溶液中的正化合价的盐离子极大地影响着盐的浓度. Hütther 等 (2004) 通过统计理论, 分析了包含在乙醇和丙酮水溶液中的 *n*-isopropyl acrylamide (NIPAAm) 水凝胶膨胀的实验结果. Cai 等 (2010, 2011) 通过理论和实验, 研



究了藻朊酸盐水凝胶的多孔弹性行为, 并用线性多孔弹性理论分析了压力测试实验中的现象. 但是, 这个传统的 Flory 热力学模型仅仅能够预测均匀的膨胀/消胀行为. 所以, 对非均匀特性或者复杂的环境下, 应该使用连续介质力学方法. 目前对聚合物胶体和水凝胶的多场耦合特性的研究多集中在凝胶的多场耦合静态、瞬态变形行为方面.

聚合物胶体和水凝胶网络中的内部结构会吸收网络中的流体, 流体在弹性固体中的分布是一种质量扩散问题, 其过程与多孔介质相类似. 所以聚合物胶体和水凝胶本质上是一种含有间隙流体的多孔介质, 而流体在多孔介质中的质量扩散问题的研究至少可追溯到 19 世纪 70 年代. 早在 1878 年, Gibbs (1878) 提出能够描述由流体扩散引起的弹性固体变形的热力学理论. 多孔介质的经典理论最初只涉及流体和固体的耦合作用, 没有考虑热、电、化学等物理场的效应. 出于实际问题的需要, 国内外学者通过将经典流固耦合模型加以扩展以考虑其他复杂场的耦合作用. 所以, 许多聚合物胶体和水凝胶的模型建立在多孔介质理论 (TPM) 之上. Biot (1941) 利用在大变形热力学基础上的 Gibbs 理论和达西定律, 针对含间隙流体的多孔介质, 提出了多孔弹性理论, 能够用来建立水凝胶和孔隙流体的膨胀模型. Ehlers 等 (2003) 和 Acartürk (2009) 研究了在多孔介质理论的框架内带电组织和凝胶的膨胀. 近来, Lucantonio 等 (2012) 用多孔弹性理论建立了凝胶棒的模型. 此外, Bouklas 等 (2012) 利用线性多孔弹性理论和非线性多孔弹性理论研究了膨胀水凝胶的动力学问题.

多孔介质的多场耦合力学问题, 也可以采用混合物理论进行处理. 自 20 世纪 60, 70 年代开始, 混合物理论得到广泛发展. 混合物理论的基本思想是把多孔介质看作是由多相物质组成的混合物, 假定每一相都均匀分布在固体骨架而形成的控制域空间内. 而多孔介质是由所有相在控制域空间重叠分布形成的, 即控制域空间中的每一点都包含了所有相 (流体、固体等). 混合物的运动遵守基本的运动规律, 即质量守恒、动量守恒和能量守恒和熵不等式. Bowen 和 Truesdell 等在该领域做出了卓越贡献 (Boer 2003). Doi 等 (1992) 计算了考虑离子传输和电化学反应的电场作用下离子浓度的变化, 并针对离子凝胶的膨胀, 结合 Flory 理论进行了合理的解释. Snijders 等 (1995) 给出了描述椎间盘组织力学行为和其他膨胀多孔介质的具有几何和物理非线性的耦合的方程. 首次用有限元法描述了具有有限变形和离子渗透扩散的膨胀多孔介质的固体、流体和离子三相理论. Feng 等 (2010) 提出一个多相理论模型, 采用有限元方法模拟了盐溶液中球形聚合电解质水凝胶的瞬态溶胀行为.

唯象的连续介质方法是研究多场耦合问题的有效方法. Grimshaw 等 (1990) 提出了在聚合物电介质凝胶中引起膨胀的化学-力学耦合公式. Shiga 等 (1990) 和 Shahinpoor (1995) 研究了聚合物胶体在电场作用下的准静态反应. De 等 (2002) 基于 Grimshaw 等 (1990) 的研究结果, 运用力-电-化学模型发展了 pH 值响应型水凝胶的平衡膨胀和

动力学行为. De 等 (2004) 进一步计算了水凝胶的变形, 分析了氢离子浓度, 并用 Donnan 薄膜理论计算了其他的离子浓度和渗透压. Mann 等 (2005, 2006) 讨论了聚合物电介质网络和带电水凝胶的膨胀现象. Scharfer 等 (2007) 研究了凝胶的膨胀和细胞膜中的质量传输, 并用原位拉曼光谱法测量了细胞膜中质量传输, 并用来建立多组分的传输模型 (Scharfer et al. 2008). Orlov 等 (2006, 2007) 和 Ermatchkov 等 (2010) 在宏观尺度上研究了水溶液中水凝胶的膨胀平衡, 对水凝胶进行了实验测量和数值模拟. Kang 等 (2008) 进行了基于 Nernst-Planck 方程、Donnan 理论和弹性力学的有限元模拟, 但是并没有应用电场中的泊松方程. Suthar 等 (2010) 用多场耦合软件 COMSOL 分析了用于医疗用途的 pH 值型水凝胶的稳态响应. Ganji 等 (2010) 利用 Kim 等 (2003) 建立的数学模型, 用 Fick 或非 Fick 现象以及指数关系来解释受 pH 值影响的聚合物随时间变化的膨胀行为. Chester 等 (2010, 2011) 用连续介质力学理论描述了流体渗透和水凝胶大变形的耦合理论, 分析了一些自由膨胀、力学和热学作用以及压痕的瞬态问题. Yang 等 (2004, 2005) 把化学效应引入到 Gibbs 自由能中, 利用能量原理构造泛函, 通过变分方法导出了耦合的线性本构关系, 推导了导电聚合物等材料的热-电-化-力学的多场耦合公式, 研究了在化学和力学载荷作用下多孔介质的肿胀、收缩和离子的重分布现象. 尹鹿等 (2005) 用无网格有限元法和牛顿迭代法数值离散和求解控制方程, 研究溶液中离子强度敏感型水凝胶电-化-力学多场耦合的特性. Kang 等 (2008) 针对 pH 敏感性凝胶, 建立了电-化-力学耦合模型, 研究了凝胶的溶胀或收缩的动力学行为. 林奎和杨庆生 (2008a, 2008b) 应用力学平衡方程、离子扩散方程和化学-力学本构关系建立了化学-力学耦合的有限元方程, 并在 ABAQUS 软件中开发用户单元子程序, 模拟了聚合物的化学-力学耦合行为. 详细分析了由应力场引起的质量重分布和由离子浓度梯度引起的结构变形. Yang 等 (2008, 2009) 从热力学定律和化学势角度出发, 推导了连续介质在等温过程的化学-力学耦合本构关系和控制方程, 利用变分方法建立了一般性的化学-力学耦合系统的能量泛函, 得到了化学-力学耦合控制方程的有限元列式, 对连续介质的化学-力学耦合行为进行了数值计算. Wang 等 (2010), 王鹏飞等 (2013) 研究了自振荡凝胶在化学反应驱动下的周期性动力学行为. Li 和 Yang 等 (2011) 进行了化学激励下水凝胶动力学的相场模型模拟. Tian 和 Yang (2012), Yang 和 Tian (2012), Yang 等 (2014) 基于化学-力学耦合理论, 提出了一个各向同性连续体化学-力学耦合材料的单轴应变状态的理论模型, 基于耦合控制方程, 得到了位移函数和浓度函数, 给出了水凝胶在承受单一外力和离子浓度的相应的解析解, 获得了应力和化学势, 并且给出了聚合物胶体在不变的化学刺激和随时间变化的力作用下的一维化学-力学耦合问题的精确解. Xiao 等 (2012) 应用和扩展了非线性聚合物凝胶理论到柱坐标系中, 并且进行了一个受约束的圆柱形凝胶体的膨胀导致稳定性的线性扰动分析. 得到了应力的增量公式和相关的平衡方程. 获得了不稳定性初始临界条件

并研究了不同参数对水凝胶稳定性的影响. Yan 等 (2012, 2013) 将水凝胶聚合物网络的弹性自由能用 Edwards-Vilgis slip-link 模型来描述, 探讨了微结构参数对 pH 值敏感型水凝胶平衡溶胀行为的影响. Wu 和 Zhong (2013) 针对核-壳-涂覆凝胶结构, 研究了基体约束和交联密度对凝胶非均匀溶胀行为的影响. 杨庆生和秦庆华等 (2010) 对于多孔介质的化学-力学耦合问题的研究进展进行全面的评述.

近几年来, 利用非线性场理论研究水凝胶等软物质在多场作用下的耦合特性已成为该领域的研究热点. Brock 等 (1994) 研究了基于聚合物水凝胶的线性制动器的动态模型, 提出了大变形理论. Ji 等 (2006) 在刺激响应性水凝胶中, 针对热诱导的体积转变, 提出了一个连续性模型. 除了考虑体积力和界面力平衡以及能量平衡, 采用有限应变动力学形式的控制方程来求解水凝胶的体积变化. Korchagin 等 (2007) 在连续介质力学框架内, 考虑了水凝胶的黏弹性变形, 分析了一个经典的厚壁圆柱体的膨胀问题, 并分析了应力松弛和蠕变问题. Ma 和 Yang (2012) 提出了一个化学-力学耦合理论框架和基于欧拉描述的有限元方法, 描述了水凝胶的化学-力学耦合行为, 数值研究了随时间变化的力学变形、溶剂扩散过程以及水凝胶的瞬态自由膨胀等. Yang 等 (2013) 通过考虑链缠结效应和交联点官能度的影响, 给出了中性水凝胶自由能密度函数的一般形式, 并利用 ABAQUS 子程序 UHYPER 分析了凝胶组合梁的化学-力学平衡变形, 描述了水凝胶的化学-力学耦合行为. Guo 等 (2013) 利用温度敏感型水凝胶的大变形特征, 设计了几种自折叠柔性器件, 并数值模拟了其变形和折叠行为.

很多学者对不同类型水凝胶中的多场耦合行为进行了研究. 德国 Wallmersperger 等 (2001, 2004) 用有限元法模拟了一维和二维的水凝胶变形, 研究了化学和力学刺激对胶体变形的影响, 提出在化学和电激励下离子交换细胞膜和凝胶的电-化学和电-力学公式. Wallmersperger 和 Ballhause (2008), Wallmersperger 等 (2009), Ballhause 等 (2008) 用电-化-力学模型分析了电刺激随时间的影响. Keller 等 (2011) 基于电-化-力学耦合公式分别进行了化学和电学激励下的水凝胶的有限元模拟, 并分析了热激励下温度敏感型聚电解质凝胶. Wallmersperger 等 (2011) 通过考虑凝胶相中束缚电荷的离解反应, 用有限元法分析了 pH 值敏感型水凝胶在电-化-力学耦合场作用下 pH 值和溶质浓度变化时聚合物电介质胶体的运动和边界离子浓度, 电势和位移的变化情况.

Luo 等 (2007), Li 等 (2005), Li 和 Ng (2007) 用 Poisson-Nernst-Planck (PNP) 方程发展了电-化-力学模型, 开展了拉格朗日坐标下 PNP 方程和力学平衡方程式, 通过无网格法进行了多场耦合下 pH 值激励型水凝胶膨胀行为的建模和模拟, 研究了由于外部电刺激, 溶液离子强度和 pH 值影响的一维水凝胶的响应行为. Li 和 Luo 等 (2007), Li 和 Luo 等 (2009), Li 和 Yew (2009) 模拟了一维水凝胶的电-化-力学模型, 受到不同的刺激例如温度、pH 值、离子强度和电势等等. 通过改变不同的模拟参数更进一步的研究了水凝胶特性, 例如胶体溶液的 pH 值、初始固定电荷浓度、溶液离子强度、

外部的应用电势等. Li 和 Mulay 等 (2009a, 2009b) 提出了随机微分求积法对 pH 值敏感型水凝胶进行二维模拟, 解决了具有高精度和高稳定性的局部高梯度瞬态问题. 另外, 他们又提出了一种自适应随机微分求积法 (Mulay et al. 2010), 研究了 pH 值响应型二维方形水凝胶盘中溶液 pH 值和初始固定电荷浓度对水凝胶膨胀的影响, 分析了非线性力电耦合行为, 其后, 用无网格法模拟了多场耦合作用下离子强度敏感型水凝胶 (Li & Lai 2011).

在理论和实验方面, 美国锁志刚课题组做了大量的工作. Hong 等 (2008, 2009) 构造了质量扩散与力学变形耦合的有限变形理论, 研究了响应性水凝胶等活性软物质的大变形与溶剂扩散的耦合特性. Zhang 和 Zhao 等 (2009) 进一步利用耦合系统自由能、质量守恒和力学平衡方程式, 提出了控制方程的弱形式, 对水凝胶中的大变形和质量传输的瞬态动力学行为进行了有限元模拟. Marcombe 等 (2010) 发展了一个 pH 值敏感型水凝胶的约束膨胀理论和一个承受酸基的与含水溶液和力学载荷相平衡的聚合物网络. 用一个自由能函数解释了网络的伸展, 溶液和网络的混合以及酸基的分解, 并分析了非均匀膨胀情况. Hong 等 (2010) 发展了耦合了大变形和电化学的场理论, 用以描述一个特殊的材料模型, 包括网络伸展, 溶剂、离子和聚合物的混合以及胶体极化的影响, 并通过数值算例分析了电化学环境下水凝胶的耦合变形情况. Hu 等 (2011, 2012) 针对藻朊酸盐水凝胶, 采用压痕法, 用圆锥形压头验证了胶体的弹性常数和渗透率, 用多孔弹性松弛压痕法验证了接近或小于接触半径厚度的凝胶薄层的多孔弹性常数和特性. Liu 等 (2010, 2013) 采用凝胶的大变形理论解释了自然界中几种植物的形貌特征. Li 和 Hu 等 (2012) 通过利用聚丙烯酰胺水凝胶的实验, 提取聚丙烯酰胺水凝胶中和聚丙烯酰胺水溶液中的 4 组数据测定了不同的作用应力状态下理想弹性胶体的模型特性. Zalachas 等 (2013) 应用非线性场理论和有限元法分析了 pH 值敏感型水凝胶环的大变形膨胀、非均匀变形和褶皱失稳问题. Ding 和 Liu 等 (2013) 基于单相理论和有限元方法研究了几种温度敏感型水凝胶器件的非均匀大变形行为.

## 2.2 生物软组织的多场耦合特性

作为生命体的重要组成部分, 某些含水生物软组织 (如关节软骨、椎间盘等) 可看作是由带电固体网络、孔隙液体和自由离子组成的生物多孔介质, 如图 4 所示. 在神经、体液、代谢作用的调控下, 生物组织也常表现为化学-力学等多物理场耦合行为. 生物软材料在电化场作用下产生力学变形, 反过来力学变形也会影响其电学特性, 这种生物-电学-化学-力学耦合现象中能量的相互传递和交换不仅为医学和生物学者关注, 而且也是物理、力学、化学和电子学家的感兴趣的研究课题, 充分体现了多学科交叉的特点. 从现象上看, 这类物质通过多场耦合与能量转换, 能够感知外界环境的变化, 并能够自动进行调整以适应外界的变化, 从而表现出多场耦合与智

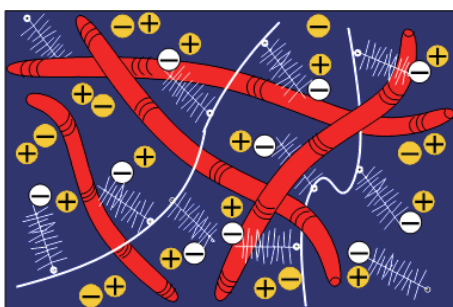


图 4

生物软组织的微观结构示意图

能材料的性能特点. 对这种耦合特性的研究也可广泛应用于地质、环境、材料、物理化学等多个学科领域.

关节软骨 (articular cartilage) 是生物体中覆盖在关节末端表面的一层半透明负重软组织, 其表面光滑, 在滑液关节内作为承载面起到缓冲和保护作用, 其良好的润滑性能具有润滑、减少摩擦及传递载荷至软骨下骨的作用. 生理环境下的关节软骨同时承受电化学、力学等多场耦合作用, 在关节转动过程中可传递较大载荷, 并能承受较大变形. 关节软骨主要包括固体相和液体相, 其中液体相主要由溶剂、阳离子和阴离子组成, 如图 5 所示 (Halloran et al. 2012). 软骨中间隙液体约占关节软骨重量的 70%~95%. 作为营养物质传递的通道, 关节软骨的损伤或退化能够引起慢性疼痛, 形成关节炎. 目前组织工程技术能在体外构建和形成具有一定力学强度和特定形状的软骨, 以替代损伤的软骨, 但距离正常软骨还有一定差距, 关于软骨修复的组织工程策略仍在进一步发展 (Williamson et al. 2001). 所以, 通过对关节软骨等生物软组织的电-化-力学等多物理场耦合特性的研究, 可从一定程度上揭示生物软组织中电学、化学、力学多物理场之间作用机理, 对生物组织在多场作用下的生长、演化、机能改善以及愈合过程控制等生物机制提供一定的理论基础, 对新型生物材料的研制, 以及人工生物器官的设计、修复和控制具有理论指导意义.

近年来, 生物组织在多场作用下的耦合力学模型主要从混合物理论出发, 将组织中的固相、液相、离子相分别考虑为独立的组份材料, 假定各相不存在相变, 分别建立各相的控制方程, 并进行耦合场分析.

早期的关节软骨本构模型是单相的, 只考虑组织中的固相 (Coletti et al. 1972, Armstrong et al. 1980), 用黏弹性模型描述软骨力学特性随时间的变化情况. 由于软组织受压缩时间隙液体的流动, 这些模型不能描述软骨中各相组分随时间变化的特性. 特别是单向黏弹性模型不能够描述组织中的流体流动, 因为压力随时间和应变率变化, 也不容易获得有效的弹性模量 (Li et al. 2003).



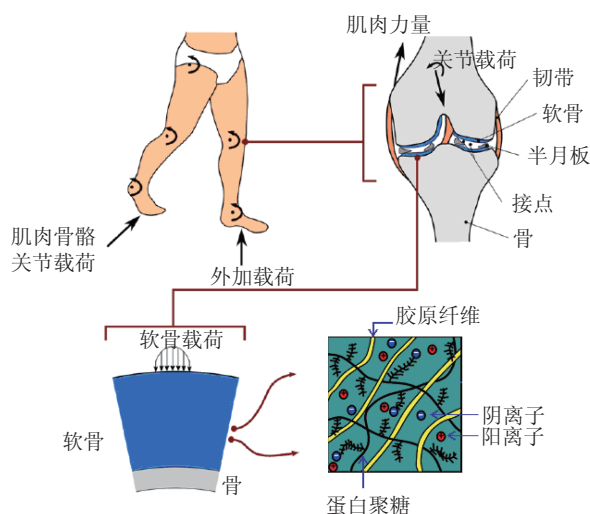


图 5

关节软骨微结构示意图

在后来发展的关节软骨本构模型中, 既考虑固体相又考虑流体相, 是两相的多孔弹性模型. 多孔弹性模型基于 Biot 的土壤固结理论 (Biot 1955), 在生物力学中首先被用来模拟颅骨和其他骨结构 (Nowinski 1972). 1980 年以后, 线性两相理论被用于关节软骨 (Mow et al. 1980)、包含变渗透率的情况 (Lai et al. 1981), 以及大变形情况 (Spilker et al. 1992). 后来, Goldsmith 等 (1996) 进行了压力载荷下关节软骨的应力分析, 讨论了关节软骨的单相和两相分析模型以及有限元模拟和实验研究. 刘馨燕等 (2004) 基于混合物理论的两相多孔介质模型描述关节软骨的力学行为, 利用非线性有限元法对关节软骨围限压缩蠕变和应力松弛行为进行了数值模拟.

三相本构模型也用来描述关节软骨的多场耦合行为. Lai 等 (1991) 针对含水的软骨组织, 把蛋白多糖基质中的离子相作为第三相, 提出了固体、液体和离子三相模型, 解释了软骨组织的一维膨胀问题, 并且研究了软骨等含水组织的电-化-力学耦合情况, 发现固定在蛋白多糖上的电荷密度是产生三场耦合现象的原因 (Lai et al. 1998). Sun 等 (1999) 在三相本构模型理论的基础上, 用标准伽辽金加权余量法发展了混合物有限元公式, 研究了一维膨胀和应力松弛问题. Gu 等 (1998) 提出了多离子模型, 用三相理论解释了多相电解质和多价离子. Hon 等 (1999) 基于混合物理论, 离子浓度通过化学能来描述, 发展了基于三相模型的多场耦合模型. Sundaresan 和 Leo (2005) 建立了生物膜结构的化学-力学耦合本构模型. Lu 等 (2004, 2010) 通过应用摄动法和两个势函数, 利用三相本构关系得到了三相混合物理论的控制方程, 计算了限制压缩和非限制压缩的轴对称问题和压痕作用下关节软骨中的电-化-力学变形.

Huyghe 和 Janssen (1997, 1999) 在固体、流体和离子的三相模型基础上, 进一步把

离子分为阳离子和阴离子, 提出了四相模型, 建立了热-电-化-力学耦合的多孔介质理论, 写出了各种成分的守恒定律以及作为整体的守恒定律. Frijns 等 (1997) 以动量方程及流体、阳离子和阴离子的质量守恒方程为基本方程, 并以固体的位移、流体的压力、渗透压力以及阳离子和阴离子的化学势为独立变量, 建立了四相有限元模型, 并与椎间盘组织的一维膨胀和压缩实验进行了比较. Van Loon 等 (2003) 进行了四相模型的三维有限元模拟. Kaasschieter 等 (2003) 将四相混合理论应用于软骨组织的有限元建模, 并运用迭代法进行求解, 这一方法在一维模型结构中得到了证实. Meerveld 等 (2003) 通过解析解证实了四相模型, 并用约束和非约束压力试验进行验证. Wilson 等 (2005) 比较了两相膨胀模型和四相模型, 证实了离子流动确实影响外部流体的平衡路径.

混合物理论在关节软骨多场耦合问题的探索研究中起到了重要的作用, 但是, 还有很多学者运用连续介质理论和非线性场理论来研究关节软骨中的多场耦合作用. Chen 等 (2006) 用有限变形有限元模型模拟了电-化-力学耦合下软骨的弯曲行为. Schroeder 等 (2006) 用椎间盘模型证实了连续介质的电-化-力学模型在瞬态分析中更加接近于实际. Pérez 等 (2007) 用 ABAQUS 软件构建了包括流体流动的人类关节的三维计算模型, 研究了关节内部的错动现象. Loret 和 Simoes 等 (2010a) 将本构方程应用于二维简单边界值问题, 测试实验材料在不同载荷作用下的应力、应变等力学参数, 并证实了生物组织在施加载荷后从初始的非平衡态达到最终的平衡态. Loret 和 Simoes (2010b) 针对关节软骨和角膜基质, 基于化学-力学耦合基础建立了化学超弹性本构方程. 证实了化学-力学耦合效应控制着组织的行为, 离子强度和固定电荷浓度的改变对应力和应变有重大的影响. Qin 和 Yang (2008), Qin (2007) 用压电理论研究的多场作用下骨的重建过程, 并基于实验结果, 建立了脉冲电磁场作用下骨重建中的骨细胞数学模型, 对控制机制以及参数进行了研究 (Wang & Qin 2012). Butz 等 (2011) 利用无创的磁共振成像法, 用数学方法描绘了关节软骨的应力和材料参数, 提出了一种本构关系, 与有限元模拟数据吻合较好. Li 和 Kazemi (2012) 研究了在应力松弛和蠕变载荷下, 位置和局部尺寸对关节软骨所受流体压力的影响. Cao 等 (2012) 探索了生物软材料中由形态不稳定性所导致的生长现象, 提出了一个考虑生长对材料力学特性影响的精确的体积增长模型. 处理了这个体积增长模型和传统的热应力模型之间的相似性, 评价了由于膨胀/收缩所产生的人造软材料的变形和表面失稳行为.

### 2.3 其他智能软材料的多场耦合问题研究

除了聚合物胶体和水凝胶以及生物软组织, 智能软材料还包括介电高弹聚合物 DE (dielectric elastomer) 和形状记忆聚合物 SMP (shape memory polymer) 等.

介电高弹聚合物属于典型的功能软材料, 可以进行力电耦合加载, 当受到沿厚度

方向的电压作用, 介电高弹聚合物可产生超过 100% 的应变, 具有大变形特性, 并具有轻质量、快反应和高能量密度等优点. 它被广泛应用于人工肌肉、面部表情、驱动器、能量收集装置、传感装置、机器人和盲文显示装置等各个方面, 在智能仿生、航空航天、机械、新能源等领域有巨大的应用潜力 (Siboni et al. 2014).

Zhao 和 Suo (2007) 创建了一种分析介电高弹聚合物制动器力电稳定性的方法, 显示出预应力可以很明显地增加制动器的伸展. 承受电压时, 电压导致的一个很高的电场会减小介电高弹聚合物层的厚度, 制动器的稳定性通过预应力得以明显的提高. Suo 等 (2008) 假定介电体中的一个虚位移场和一个虚电压场, 并定义了场方程. 通过包含了力电耦合项的材料法则, 发展了有限变形下可被应用于弹性和非弹性介电体的方法, 并研究了一个叠加了已知场的包括震动, 波传播和分叉的无穷小场. Zhou 等 (2008) 研究显示, 在介电高弹聚合物中, 当电压超过某些临界值时, 各层在薄区域和厚区域混合处变形, 并且不再保持均匀变形. 并基于非线性场理论, 应用无网格法对不稳定现象进行了数值模拟. Park 等 (2012) 提出了介电高弹聚合物的一个三维非线性有限元公式, 求解了力学和电学控制方程并给出了静态和动态情况的控制有限元方程. 通过考虑与 Arruda-Boyce 橡胶超弹性本构模型有关的惯性项, 证明了其包括失稳和褶皱在内的各种非均匀变形模式的能力. Li 等 (2013) 针对加入陶瓷微粒等高介电常数材料的介电高弹聚合物复合材料提出了一个热力学模型, 研究了力电变形和稳定性, 并针对陶瓷微粒的饱和极化, 分析了由于电致伸缩现象而改变了稳定性的力电耦合过程.

在国内, Leng 等 (2009) 用包含弹性应变能和电能的任意形式的自由能来分析介电聚合物的电力稳定性. 把介电常数看为一个依赖自由能函数中变形量的变量, 并针对一个特殊的等价的双轴伸展情况, 准确地验证了一些重要参数. Liu, Liu 和 Zhang 等 (2009) 对一个合成的硅橡胶介电弹性体, 进行了力场和电场耦合作用的理论分析. 采用可变形的介电体和超弹性非线性场理论分析了制动器的力电场特性. 得到了一个在自由变形和约束变形下的介电弹性聚合物材料的本构模型. Liu, Liu 和 Yu 等 (2009) 用具有 2 个材料常数的 Mooney-Rivlin 弹性应变能函数分析了一个介电高弹聚合物的力电稳定特性. Liu 等 (2012) 综合考虑了非线性介电和超弹性行为, 针对经历极化饱和的介电高弹聚合物, 建立了热力学本构模型, 得到了综合考虑应变增强效应, 力电失稳和突变失稳情况的解析解.

形状记忆聚合物是在 20 世纪 80 年代发展起来的又一新型软材料. 它是通过对聚合物进行分子组合和改性的一种特殊高分子材料. 该材料在一定条件下, 在外界作用下被赋予一定的形状. 当外部条件发生变化, 如受到外界热、湿、电、磁等因素刺激时, 它可相应地改变形状并将其固定. 如果外部环境以特定的方式再次发生变化, 它们能可逆地恢复至起始形态, 完成“记忆起始态、固定变形态、恢复起始态”的循环, 聚合

物的这种性质称为记忆效应. 形状记忆聚合物的智能性赋予其巨大的发展空间和广阔的应用前景. 随着其研制技术的日渐成熟化和性能的日趋功能化, 在工程领域具有极大的应用前景. 目前, 形状记忆聚合物已经广泛应用于许多领域, 如航空航天, 医疗、智能控制系统、电子仿生学工程, 土木工程, 包装及家居产品等 (Meng et al. 2013).

Leng 等 (2008) 研究了充满了微米级 Ni 粉末的热响应聚氨酯形状记忆聚合物 (SMP) 的电阻率, 并通过在一个弱静态磁场下 (0.03 T) 形成的导电的 Ni 链, 显著提高了 SMP 复合材料在链方向的导电率. Leng 等 (2010) 通过嵌入 SMP 基体中光纤传递的中红外光和用红外摄像机记录下来的形状恢复过程和温度分布, 论证了通过中红外激光激活 SMP 的可行性. Yang 等 (2009) 研究了 CNT/SMP 复合材料的微力学模型和热力特性. 讨论了 CNT/SMP 复合材料的形状记忆效应和温度以及 CNT 体积分数对形状记忆的影响. Zhang 和 Yang (2012) 调查了热敏感形状记忆聚合物 (SMP) 的变形机制, 介绍了 SMP 本构模型的研究进展, 特别强调了考虑变形的基于 SMP 微观结构的细观力学本构关系. Shi, Yang 和 He (2013) 用一个具有形状记忆效应的三维本构模型, 通过有限元法建立了一个可展开的基于 SMP 铰链结构的热力行为的模型, 研究了铰链结构参数对非线性加载过程的影响. Shi, Yang 和 He 等 (2013) 针对各向同性的形状记忆聚合物, 提出了一个考虑了弹性、黏弹性应变和热膨胀的三维热力本构模型, 描述了形状记忆聚合物的热力变形和形状记忆效应. 通过在 ABAQUS 的 UMAT 中植入的有限元程序, 证实了具有三维变形的 SMP 的热力行为和复杂变形状态下 SMP 的形状记忆效应.

### 3 典型理论模型介绍

智能软材料的种类很多, 应用广泛, 相关的国内外研究团体很多, 关注的焦点也不尽相同. 本文仅就智能软材料的热-电-化-力学耦合问题, 简单介绍一些国内外有代表性的研究工作. 由于作者的视野和篇幅所限, 只能选择与本文主题密切相关的一部分工作进行介绍, 难免挂一漏万.

#### 3.1 Wallmersperger 课题组的研究

德国 Wallmersperger 课题组是较早研究化学-力学耦合问题的单位之一, 探索了适合电-化-力学三场自身的控制方程. 他们用对流扩散方程描述化学场, Poisson 方程描述静电场, 力学场由动量方程描述, 通过 Donnan 渗透压将浓度引入到力学方程中, 实现化学场、电场和力学场的耦合. 运用以上基本方程并通过数值算例, 便可用有限元法分析电-化-力耦合场作用下 pH 值和溶质浓度变化时聚合物电介质胶体的运动、边界离子浓度、电势和位移的变化情况 (Wallmersperger et al. 2001, 2004, 2009, 2011; Ballhause et al. 2008; Keller et al. 2011, Wallmersperger & Ballhause 2008, Wallmersperger

& Ballhause & Kröplin et al. 2008).

用对流扩散方程描述化学场, 应用质量守恒和 Nernst-Planck 方程, 每一种组分  $\alpha$  的对流扩散方程

$$\dot{c}_\alpha = [D_\alpha c_{\alpha,i} + z_\alpha c_\alpha \mu_\alpha \Psi_{,i}]_{,i} + r_\alpha(c_\alpha) \quad (1)$$

式中,  $c_\alpha$  是组分  $\alpha$  的浓度,  $D_\alpha$  是扩散常数,  $\mu_\alpha$  是无符号的流动率,  $z_\alpha$  是离子的化合价,  $\Psi$  是电势,  $r_\alpha$  是由化学项转化而来的源项. 电场方程由准静态 Poisson 方程描述

$$\psi_{,ii} = -\frac{F}{\varepsilon_\gamma \varepsilon_0} \sum_{\alpha=1}^{N_f+N_b} (z_\alpha c_\alpha) \quad (2)$$

式中,  $\varepsilon_0$  是自由空间介电常数,  $\varepsilon_0 = 8.8542 \times 10^{12} \text{As} \cdot (\text{Vm})^{-1}$ ;  $\varepsilon_\gamma$  是相对介电常数;  $F$  是法拉第常数 ( $96487 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $N_f$  是自由可移动种类的数量;  $N_b$  是边界种类的数量. 在力学场方程方面, 由于相对缓慢的膨胀, 惯性力项忽略不计.

$$f \dot{u}_i = \sigma_{ij,j} + \rho b_i \quad (3)$$

式中,  $\sigma_{ij}$  是应力张量,  $u$  是位移未知量,  $f$  是摩擦系数,  $b_i$  是体积力,  $\rho$  是质量密度.

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}(\varepsilon_{kl} - \bar{\varepsilon}_{kl}) \quad (4)$$

式中,  $\varepsilon_{kl}$  是应变张量;  $\bar{\varepsilon}_{kl}$  是给定的应变张量;  $C_{ijkl}$  是四阶弹性张量.

在胶体网络中, 通过静电力、渗透力、聚合物和溶剂之间的内聚力、黏弹性回复力, 可以得出力的平衡. 所有这些力可以作为  $\bar{\varepsilon}_{kl}$  的一部分. 胶体和溶液之间的浓度差会导致一个渗透压力差  $\Delta\pi$ .

$$\Delta\pi = RT \sum_{\alpha=1}^{N_f} (c_\alpha^{(s)} - c_\alpha^{(g)}) \quad (5)$$

式中,  $c_\alpha^{(g)}$  是胶体组分  $\alpha$  的浓度,  $c_\alpha^{(s)}$  是溶液组分  $\alpha$  的浓度. 局部膨胀的标准化渗透压为

$$\Delta\tilde{\pi} = -\frac{\Delta\pi}{RT} = \sum_{\alpha=1}^{N_f} (c_\alpha^{(g)} - c_\alpha^{(s)}) \quad (6)$$

则方程 (4) 变为

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}(\varepsilon_{kl} - \tilde{g}_{kl} \Delta\tilde{\pi}) \quad (7)$$

$$\bar{\varepsilon}_{kl} = \tilde{g}_{kl} \Delta\tilde{\pi} \quad (8)$$

式中,  $\tilde{g}_{kl}$  为材料参数. 电-化-力学多场公式包含一个耦合的偏微分方程组体系. 若只考虑耦合的化-力学场, 当  $N_f + N_b$  浓度未知和电势未知时,  $N_f + N_b$  对流扩散方程和



泊松方程可以被同时求解. 为了得到胶体的变形, 需要在电-化学场中求解运动方程. 源自胶体-溶液界面上移动离子浓度差的偏微分形式的渗透压, 被用作为运动方程中的一个输入量. 这个压力差被作为一个外力或者胶体中一种给定的应变.

### 3.2 Li Hua 课题组的研究

新加坡 Li Hua 课题组用耦合的电-化-力学多场公式描述水凝胶的膨胀/恢复行为, 并首次提出了 multi-effect-coupling pH-stimulus (MECpH) 模型. 解释了水凝胶和溶液中的离子流量、水凝胶中电场和力学变形间的耦合行为. 这个模型的主要贡献是把已电离的固定电荷的浓度和扩散的离子结合起来, 把一个 Langmuir 等温模型引入到 Poisson-Nernst-Planck 体系中. 并通过一个无网格 Hermite-Cloud 法, 模拟了 pH 值刺激响应性水凝胶的电-化-力学多场耦合作用 (Li et al. 2005, Li & Ng et al. 2007, Li & Luo et al. 2007, Li & Luo et al. 2009, Li & Yew 2009, Li & Mulay 2009a, Li & Mulay 2009b, Li & Lai 2011, Luo et al. 2007; Mulay et al. 2010).

描述溶液中离子流量的广义 Nernst-Planck 输运方程为

$$J_k = -D_k \left( \text{grad}(c_k) + \frac{z_k F}{RT} c_k \text{grad}(\psi) + c_k \text{grad}(\ln \gamma_k) \right) + c_k v_k \quad (k = 1, 2, 3, \dots, N) \quad (9)$$

式中,  $J_k$  是第  $k$  种种类的通量;  $N$  是所有扩散离子种类的数量;  $D_k$  是第  $k$  种种类的扩散率张量;  $c_k$  是第  $k$  种扩散离子的浓度;  $z_k$  是第  $k$  种离子的化合价;  $\psi$  是静电势;  $\gamma_k$  是第  $k$  种离子的化学活性系数;  $v_k$  是第  $k$  种离子的对流速度;  $F, R, T$  分别为法拉第常数、普适气体常数 ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) 和绝对温度 (K).

用 Poisson 方程描述区域中电势的空间分布

$$\nabla^2 \psi = -\frac{F}{\varepsilon \varepsilon_0} \left( \sum_k^N z_k c_k + z_f c_f \right) \quad (10)$$

式中,  $\varepsilon$  是介质的相对介电常数;  $\varepsilon_0$  是真空介电常数,  $\varepsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$ ;  $c_f$  是聚合物链固定电荷组的浓度;  $z_f$  是固定电荷化合价. 用 Langmuir 型等温吸附方程来计算固定电荷的浓度.

$$z_f c_f = \frac{1}{H} \frac{z_f c_{m0}^s K}{K + c_{H+}} \quad (11)$$

式中,  $K$  是羧酸根的解离常数;  $c_{m0}^s$  是初始状态水凝胶中离子化基团的总浓度;  $c_{H+}$  是水凝胶中氢离子浓度;  $H$  是流体体积和固体体积的比值. 所以, 完整的 Poisson 方程变为

$$\nabla^2 \psi = -\frac{F}{\varepsilon \varepsilon_0} \left( \sum_k^N z_k c_k + \frac{1}{H} \frac{z_f c_{m0}^s K}{K + c_{H+}} \right) \quad (12)$$

受到周围溶液 pH 值刺激而发生力学变形的水凝胶的运动方程为

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \Big|_i + f \frac{\partial u}{\partial t} \Big|_i = \sigma_{ij,j} + \rho b_i \quad (13)$$

在稳态平衡状态下, 最终的偏微分方程组无量纲形式为

$$\frac{\partial^2 \bar{c}_k}{\partial \zeta^2} + \eta z_k \frac{\partial \bar{c}_k}{\partial \zeta} \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial \zeta} + \eta z_k \bar{c}_k \frac{\partial^2 \bar{\psi}}{\partial \zeta^2} = 0, \quad k = 1, 2, 3 \dots N \quad (14)$$

$$\frac{\partial^2 \bar{\psi}}{\partial \zeta^2} = -\frac{F^2}{\varepsilon \varepsilon_0 R T} \frac{L_{\text{ref}} c_{\text{ref}}}{\eta} \left( \sum_{k=1}^N z_k \bar{c}_k - \frac{1}{H} \frac{\bar{c}_{m0} K}{K + \bar{c}_{H+}} \right) \quad (15)$$

$$(2\mu + \lambda) \frac{\partial}{\partial \zeta} \left[ \frac{\partial \bar{u}}{\partial \zeta} + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \bar{u}}{\partial \zeta} \right)^2 \right] - c_{\text{ref}} R T \frac{\partial}{\partial \zeta} \left[ \sum_{k=1}^N (\bar{c}_k - \bar{c}_k^0) \right] = 0 \quad (16)$$

$$\bar{c}_f = \frac{1}{H} \frac{\bar{c}_{m0} K}{K + \bar{c}_{H+}} \quad (17)$$

式中,  $\zeta$ ,  $\bar{u}$ ,  $\bar{c}_k$ ,  $\bar{c}_k^0$ ,  $\bar{c}_f$ ,  $\bar{\psi}$  分别为坐标, 位移, 扩散离子浓度, 无应力状态下的第  $k$  种离子的浓度, 固定电荷密度和电势的无量纲变量.  $\mu$  和  $\lambda$  为固体基质的拉梅常数, 公式中忽略了离子的化学反应和对流输运效应.

### 3.3 锁志刚课题组的研究

美国锁志刚 (Suo Zhigang) 课题组将电化学环境下的响应性水凝胶看做一个整体, 利用连续介质力学模型, 构造了质量扩散与力学变形耦合的有限变形理论, 通过给出耦合系统总自由能密度函数, 研究了水凝胶准静态的吸水自由膨胀以及在外力约束条件下的非自由膨胀行为. 他们进一步将其提出的模型进行推广, 分析了 pH 响应水凝胶和聚电解质水凝胶在电化学环境下的多场耦合变形行为 (Hong et al. 2008, 2009; Zhang & Zhao et al. 2009; Marcombe et al. 2010; Zalachas et al. 2013). 下面以中性水凝胶为例, 简单介绍其化学-力学耦合模型.

考虑恒温状态下承受力学载荷和几何约束的胶体聚合物网络, 把不受力作用下的干燥网络作为参考状态. 假设溶剂分子的化学势为  $\mu$ , 网络变形梯度为  $\mathbf{F}$ , 胶体中溶剂浓度为  $C$ , 胶体的自由能密度函数为  $W(\mathbf{F}, C)$ . 当胶体和溶剂以及力载荷平衡时, 溶剂分子的化学势在外部溶剂和胶体中是均匀的

$$\mu = \frac{\partial W(\mathbf{F}, C)}{\partial C} \quad (18)$$

现在假设胶体处于两个场的平衡状态,  $x_i(\mathbf{X})$  和  $C(\mathbf{X})$ .  $\mathbf{X}$  为参考状态下的坐标. 热力学规定了胶体自由能的变化应该与外力和外部溶剂做功之和相等.

$$\int \delta W dV = \int B_i \delta x_i dV + \int T_i \delta x_i dA + \mu \int \delta C dV \quad (19)$$

通过使用勒让德变换, 引入另一个自由能函数  $\hat{W}(\mathbf{F}, \mu)$

$$\hat{W}(\mathbf{F}, \mu) = W(\mathbf{F}, C) - \mu C \quad (20)$$

通过推导可得

$$\begin{aligned} \int \left( \frac{\partial}{\partial X_K} \frac{\partial W}{\partial F_{iK}} + B_i \right) \delta x_i dV + \int \left( T_i - \frac{\partial W}{\partial F_{iK}} N_K \right) \delta x_i dA + \\ \int \left( \mu - \frac{\partial W}{\partial C} \right) \delta C dV = 0 \end{aligned} \quad (21)$$

因为  $\delta x_i$  和  $\delta C$  为任意的变化, 所以每个括号内的值为 0. 平衡条件和式 (18) 相同.

$$\frac{\partial}{\partial X_K} \frac{\partial W(\mathbf{F}, C)}{\partial F_{iK}} + B_i = 0 \quad (\text{在胶体中}) \quad (22)$$

$$\frac{\partial W(\mathbf{F}, C)}{\partial F_{iK}} N_K = T_i \quad (\text{在胶体表面上}) \quad (23)$$

名义应力  $s_{iK}$  可表示为

$$s_{iK} = \frac{\partial W(\mathbf{F}, C)}{\partial F_{iK}} = \frac{\partial \hat{W}(\mathbf{F}, \mu)}{\partial F_{iK}} \quad (24)$$

假设单个长聚合物和小分子是不可压缩的, 则有

$$1 + vC = \det(\mathbf{F}) \quad (25)$$

式中,  $v$  是每个小分子的体积,  $vC$  是干聚合物的体积除以胶体中小分子的体积. 经过推导和变换

$$s_{iK} = \frac{\partial \hat{W}(\mathbf{F}, \mu)}{\partial F_{iK}} = \frac{\partial W(\mathbf{F}, C)}{\partial F_{iK}} - \Pi H_{iK} \det(\mathbf{F}) \quad (26)$$

$$\mu = \frac{\partial W(\mathbf{F}, C)}{\partial C} + \Pi v \quad (27)$$

式中,  $H_{iK}$  是变形梯度倒数的转置. 其中  $\Pi(\mathbf{X}, t)$  是一个要被确定拉格朗日乘子场. 胶体的行为主要是熵的变化, 网络的构型熵和混合物的构型熵根据条件发生变化. 运用著名的自由能函数 (Flory & Rehner 1943a, 1943b), 并联立式 (20) 和式 (25), 得到一个自由能密度函数

$$\hat{W}(\mathbf{F}, \mu) = \frac{1}{2} NkT (I - 3 - 2 \log J) - \frac{kT}{v} \left[ (J - 1) \log \left( \frac{J}{J - 1} \right) + \frac{\chi}{J} \right] - \frac{\mu}{v} (J - 1) \quad (28)$$

式中,  $N$  是单个参考体积聚合物链的数量,  $k$  是 Boltzmann 常数,  $\chi$  是一个混合焓的无量纲数. 其中  $I = F_{iK} F_{iK}$  和  $J = \det \mathbf{F}$  是变形梯度的不变量. 可以在有限元软件 ABAQUS 中, 把自由能密度函数表达式带入到用户定义子程序 (UHYPER) 中, 采用二维或三维任意类型的单元, 分析膨胀导致的大变形, 接触等现象.

### 3.4 Lai W M 的研究

美国 Lai W M 在 1991 年提出了三相电-化-力学混合物理论. 三相模型是在经典的多孔介质理论的基础上, 考虑了化学效应的影响, 除了固体和流体外, 将流体中的单价和多价离子以粒子的形式作为第三相, 通过引入带电的离子相, 使原来的流、固两相的相互作用扩展到包括电化学势的作用. 另外, 可以用标准伽辽金加权余量法发展混合物的有限元公式, 研究一维膨胀和应力松弛问题, 实现模型的计算和分析, 可以解决在不同的力学、电学和物理化学加载条件下带电荷的含水软组织复杂的三相问题, 用以研究生物软组织的多场耦合行为 (Lai et al. 1991, 1998; Sun et al. 1999; Gu et al. 1998; Lu et al. 2004).

三相电-化-力学理论把一个带电荷的含水软组织作为一个混合物, 其中包括: (1) 一个不可压缩, 多孔可渗透带电固体相; (2) 一个不可压缩的间隙流体相; (3) 两个一价离子相, 阴离子 (-), 阳离子 (+). 此理论严格基于连续介质力学和热力学第二定律. 用  $v^i$  表示第  $i$  相的体分比, 则饱和条件可写为

$$\sum_{\beta} v^{\beta} = 1 \quad (29)$$

混合物整体的连续性方程为

$$\frac{\partial \rho^{\beta}}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho^{\beta} \mathbf{v}^{\beta}) = 0 \quad (30)$$

式中,  $\rho^{\beta}$  是第  $\beta$  相的表观密度, 与真实密度  $\rho^{\beta R}$  的关系为  $\rho^{\beta} = v^{\beta} \rho^{\beta R}$ . 也可写成与摩尔浓度有关的表达式

$$\rho^{\alpha} = v^{\alpha} c^{\alpha} m^{\alpha} \quad (31)$$

式中,  $c^{\alpha}$  表示离子的浓度, 定义为混合物中单位流体体积的摩尔数;  $m^{\alpha}$  表示离子的摩尔重量. 若每一相都不可压缩, 即每相的真实密度保持为常数, 连续性方程可以用体分比表示为

$$\frac{\partial v^{\beta}}{\partial t} + \operatorname{div}(v^{\beta} \mathbf{v}^{\beta}) = 0 \quad (32)$$

假设每个材料的单元都保持为电中性, 这样, 在任意点的净电荷必须为 0, 电中性条件为

$$\sum_{\alpha=1}^n z_{\alpha} c^{\alpha} \pm c^s = 0 \quad (33)$$

式中,  $z_{\alpha}$  是  $\alpha$  相离子的化学价;  $c^s$  是固体的固定电荷密度, 正负号 “ $\pm$ ” 取决于固体带正电还是负电.

忽略磁场的作用, 认为流体和离子移动的驱动力是由于电化势的梯度变化引起的. 在静态条件下, 作用在流体和离子上的驱动力与它们之间的摩擦力是平衡的. 而对于整个混合物, 在不考虑体力和惯性的情况下, 动量方程可以表示为

$$\operatorname{div} \left( \boldsymbol{\sigma}^s + \boldsymbol{\sigma}^f + \sum_{\alpha} \boldsymbol{\sigma}^{\alpha} \right) = 0 \quad (34)$$

式中,  $\boldsymbol{\sigma}^{\alpha}$  是 Cauchy 应力张量, 而且

$$\sum_{\alpha} \boldsymbol{\sigma}^{\alpha} \approx 0 \quad (35)$$

$$\boldsymbol{\sigma}^s = -v^s p \mathbf{I} + 2\mathbf{F} \left( \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{E}} \right) \mathbf{F}^T \quad (36)$$

$$\boldsymbol{\sigma}^f = -v^f p \mathbf{I} \quad (37)$$

式中,  $\psi$  是 Helmholtz 自由能,  $\mathbf{F}$  是变形梯度,  $\mathbf{E}$  是 Green 应变. 单位质量的流体和离子的电化势由如下 3 个部分组成

$$\mu^{\alpha} = \frac{p}{\rho^{\alpha} R} + \frac{\partial \psi}{\partial \rho^{\alpha}} + \frac{F \phi z_{\alpha}}{m^{\alpha}} \quad (38)$$

式中, 第一部分是流体压力势; 第二部分是化学势; 第三部分是离子自身的电势;  $F$  是 Faraday 常数,  $\phi$  是电势.

### 3.5 其他学者的研究

一些实验 (Drost et al. 1995) 表明, 生物组织中会明显地发生电流量、电渗透等现象, 而三相模型没有考虑这些因素. 荷兰 Huyghe 等在三相理论的基础上, 提出了具有有限变形性质的四相理论 (Huyghe et al. 1997, 1999; Frijns et al. 1997; Van Loon et al. 2003; Meerveld et al. 2003). 四相模型的基本思路是将混合物视为由固体、流体、阳离子和阴离子组成. 基本方程包括饱和条件、电中性条件和质量、动量、能量的守恒方程以及热力学第二定律 (熵不等式). 另外, 四相模型的基本方程可以利用加权余值法, 转化为有限元所需要的积分形式.

Huyghe 等 (1999) 在固体、流体和离子的三相模型基础上, 进一步把离子分为阴离子和阳离子. 通过四相理论研究混合物问题. 提出了基于包括体积分数概念的混合物理理论的热-电-化-力学公式. 采用热力学第二理论的拉格朗日形式, 导出介质的本构约束关系. 混合物的质量平衡方程为

$$\frac{D^s N^{\alpha}}{Dt} + J \nabla \cdot [n^{\alpha} (\mathbf{v}^{\alpha} - \mathbf{v}^s)] = 0 \quad (39)$$

式中,  $J = \det \mathbf{F}$ ,  $n^{\alpha}$  为第  $\alpha$  相组分的体积分数,  $N^{\alpha} = J n^{\alpha}$ ;  $\mathbf{v}^{\alpha}$  为组分  $\alpha$  的速度;  $\mathbf{v}^s$  为



固体相的速度. 其中,  $D^s J/Dt = J \nabla \cdot \mathbf{v}^s$ . 电中性条件为

$$\sum_{\beta} \frac{z^{\beta}}{\bar{V}^{\beta}} \nabla \cdot [n^{\beta} (\mathbf{v}^{\beta} - \mathbf{v}^s)] = 0 \quad (40)$$

式中,  $z^{\beta}$  为  $\beta$  相组分的化合价;  $\bar{V}^{\beta}$  为溶剂和溶质的偏摩尔体积;  $n^{\beta}$  为第  $\beta$  相组分的体积分数;  $\mathbf{v}^{\beta}$  为组分  $\beta$  的速度. 忽略惯性项, 动量平衡方程式为

$$\nabla \cdot (\boldsymbol{\sigma}^{\alpha})^C + \boldsymbol{\pi}^{\alpha} = n^{\alpha} \mathbf{b}^{\alpha} \quad (41)$$

式中,  $\boldsymbol{\sigma}^{\alpha}$  为组分  $\alpha$  的偏柯西应力张量,  $\boldsymbol{\pi}^{\alpha}$  为不同于  $\alpha$  组分的动量作用量,  $\mathbf{b}^{\alpha}$  为每单位体积组分  $\alpha$  的体积力. 总能量平衡的等价形式

$$\frac{D^s \zeta}{Dt} = \sum_{\alpha} \{ \boldsymbol{\sigma}^{\alpha} : \nabla \mathbf{v}^{\alpha} - \nabla \cdot [\mathbf{q}^{\alpha} + n^{\alpha} \zeta^{\alpha} (\mathbf{v}^{\alpha} - \mathbf{v}^s)] - \mathbf{v}^{\alpha} \cdot \boldsymbol{\pi}^{\alpha} \} - \zeta \nabla \cdot \mathbf{v}^s + r \quad (42)$$

式中,  $\zeta$  是每单位体积混合物的内能,  $r$  是每单位体积混合物的热供应量.

在不可压缩条件下, 每单位体积混合物的熵不等式为

$$\begin{aligned} & - \left( \eta_0 + \frac{\partial W}{\partial \theta} \right) \frac{D^s \theta}{Dt} - \frac{\mathbf{v}^{qs} \cdot \nabla_0 \theta}{\theta} \left( J \boldsymbol{\sigma}^{\text{eff}} - \mathbf{F} \cdot \frac{\partial W}{\partial \mathbf{E}} \cdot \mathbf{F}^C \right) : \nabla \mathbf{v}^s - \frac{\partial W}{\partial \mathbf{v}^{qs}} \cdot \frac{D^s}{Dt} \mathbf{v}^{qs} + \\ & \sum_{\beta} \left\{ - \frac{\partial W}{\partial \mathbf{v}^{\beta s}} \cdot \frac{D^s}{Dt} \mathbf{v}^{\beta s} + J [\boldsymbol{\sigma}^{\beta} + (\mu^{\beta} n^{\beta} - \psi^{\beta}) \mathbf{I}] : \nabla (\mathbf{v}^{\beta} - \mathbf{v}^s) + \right. \\ & \left. J (\mathbf{v}^{\beta} - \mathbf{v}^s) \cdot (-\nabla \psi^{\beta} + \mu^{\beta} \nabla n^{\beta} - \boldsymbol{\pi}^{\beta}) \right\} \geq 0 \end{aligned} \quad (43)$$

式中,  $\eta = \sum_{\alpha} n^{\alpha} \eta^{\alpha}$ ,  $\eta^{\alpha}$  为每单位体积  $\alpha$  组分的熵;  $\eta$  为每单位体积混合物的熵;  $\theta^{\alpha}$  为组分  $\alpha$  的温度;  $\theta$  为混合物的温度;  $\mathbf{q}$  是混合物的能量通量向量;  $W$  为固体初始状态的混合物 Helmholtz 自由能;  $\psi^{\beta}$  是每单位体积混合物中  $\beta$  组分的 Helmholtz 自由能;  $\boldsymbol{\sigma}^{\text{eff}}$  为有效应力;  $\mathbf{v}^{qs}$  为热流量;  $\eta_0$  为每单位初始体积的熵;  $\nabla_0 = \mathbf{F}^C \cdot \nabla$  是关于初始构型的梯度算子;  $\mathbf{E}$  为格林应变张量;  $\psi^{\beta}$  为组分  $\beta$  的 Helmholtz 自由能;  $\mu^{\beta}$  是组分  $\beta$  的电化学势.

Huyghe 的工作改进了 Lai 等 (1991) 的无穷小变形假设以及对几何非线性的忽视. 并针对膨胀不可压缩的多孔介质, 分析了充满饱和带电离子溶液模型的准静态有限变形. 但是, 无论三相模型还是四相模型, 都没有脱离多孔弹性力学的框架, 其基本方程式动量守恒方程和质量守恒方程, 它们通过流体的压力或渗透压力联系起来.

#### 4 含间隙流体智能软材料的热-电-化-力耦合的一般理论框架

本课题组利用热力学理论, 建立唯象的自由能密度函数, 通过本构方程建立多物理场作用下智能软材料的耦合关系, 这一开放架构可以很好地描述热-电-化-力学耦合行为 (Yang et al. 2004, 2005, 2010; 杨庆生, 秦庆华等 2010).

本节将在一般意义上阐述热-电-化-力多场耦合理论的本构关系、控制方程, 给出一种由哈密顿原理建立积分弱形式的推导方法, 然后将其简化到化学-力学耦合形式, 并给出相关数值算例.

#### 4.1 热-电-化-力场基本方程

一般地, 假设介质 (体域  $V$ , 边界  $\Gamma$ ) 同时受热-电-化-力学多场同时作用, 且多场之间存在相互耦合效应. 例如, 离子浓度的改变会导致渗透压力和电势, 离子与固体的混合扩散过程中必然有热量的生成和消失, 温度和熵也会随之改变, 介质应力和应变也会发生改变. 热-电-化-力学耦合问题除了遵循普遍的质量守恒、动量守恒和能量守恒, 各物理场还要遵守各自的守恒方程和边界条件.

(1) 力学场控制方程为

$$\sigma_{ij,j} + b_i = \rho \ddot{u}_i \quad (\text{在 } V \text{ 内}) \quad (44)$$

自然 (应力) 边界条件和强迫 (位移) 边界条件为

$$\sigma_{ij} n_j = \bar{t}_i \quad (\text{在 } \Gamma_t \text{ 上}), \quad u_i = \bar{u}_i \quad (\text{在 } \Gamma_u \text{ 上}) \quad (45)$$

梯度方程

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(u_{i,j} + u_{j,i}) \quad (46)$$

式中,  $\sigma_{ij}$  为应力,  $\varepsilon_{ij}$  为应变,  $b_i$  为给定的单位体积体力,  $u_i$  为位移,  $\bar{t}_i$  是施加在边界上的面力,  $\bar{u}_i$  是指定的边界位移,  $\Gamma_t$  是指定面力的边界,  $\Gamma_u$  是指定位移的边界.

(2) 静电场控制方程为

$$D_{i,i} + b_e = 0 \quad (\text{在 } V \text{ 内}) \quad (47)$$

自然 (电位移) 边界条件和强迫 (电势) 边界条件为

$$D_i n_i = \bar{D}_n \quad (\text{在 } \Gamma_D \text{ 上}), \quad \phi = \bar{\phi} \quad (\text{在 } \Gamma_\phi \text{ 上}) \quad (48)$$

梯度方程

$$E_i = -\phi_{,i} \quad (49)$$

式中,  $D_i$  为电位移,  $E_i$  为电场强度,  $b_e$  为给定的单位体积体电荷密度,  $\bar{D}_n$  是施加在边界上的面电荷,  $\phi$  为电势,  $\bar{\phi}$  为指定边界的电势,  $\Gamma_D$  是指定电位移的边界,  $\Gamma_\phi$  是指定电势的边界.

(3) 温度场控制方程为

$$h_{i,i} = -T_0 \dot{\eta} \quad (\text{在 } V \text{ 内}) \quad (50)$$

自然 (热流) 边界条件和强迫 (温度) 边界条件为

$$h_i n_i = \bar{h}_n \quad (\text{在 } \Gamma_h \text{ 上}), \quad \theta = \bar{\theta} \quad (\text{在 } \Gamma_T \text{ 上}) \quad (51)$$

梯度方程

$$h_i = -\kappa_{ij} \theta_{,j} \quad (52)$$

式中,  $T_0$  为参考温度;  $h_i$  为热流;  $\eta$  为给定的熵密度;  $\bar{h}_n$  是施加在边界上的热流量;  $\theta$  为相对于参考状态的温度变化量;  $\bar{\theta}$  是指定的边界温度差.  $\kappa_{ij}$  为介质的热传导系数;  $\Gamma_h$  是指定热流的边界;  $\Gamma_T$  是指定温度的边界.

(4) 化学场控制方程推导如下. 经典的物理化学理论中, 离子或物质的扩散由 Fick 第二定律控制 (Roogers 1994)

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \xi_{i,i} = 0 \quad (53)$$

式中,  $\xi_i$  为离子的扩散通量. 化学势与浓度的关系可表示为 (Levine 2002)

$$\mu = \mu_0 + R^* T_0 \ln \frac{c_0 + c}{c_0} \quad (54)$$

式中,  $\mu_0$  为标准态化学势,  $R^*$  为普适气体常数,  $T_0$  为参考温度,  $c_0$  为标准态离子浓度,  $c$  为离子的浓度增量.

从式 (53) 中可以看出, 扩散只与浓度及其导数有关. 为了考虑化学扩散与其他物理场的耦合, 需要对式 (53) 进行修改. 为此, 将式 (54) 对  $c$  求偏导, 得

$$\frac{\partial \mu}{\partial c} = \frac{R^* T_0}{c_0 + c} \quad (55)$$

把式 (53) 做如下变换

$$\frac{\partial c}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial t} + \xi_{i,i} = 0 \quad (56)$$

把式 (54) 带入到式 (56) 中得到

$$\frac{c_0 + c}{R^* T_0} \dot{\mu} + \xi_{i,i} = 0 \quad (57)$$

这样, 便把化学势引入到 Fick 第二定律中. 当浓度增量的变化不大时, 可认为  $c_0 + c \approx c_0$ , 由此得到考虑耦合效应的化学场控制方程为

$$\xi_{i,i} = -\frac{c_0}{R^* T_0} \dot{\mu} \quad (\text{在 } V \text{ 内}) \quad (58)$$

相应的自然 (化学通量) 边界条件和强迫 (离子浓度) 边界条件是

$$\xi_i n_i = \bar{\xi}_n \quad (\text{在 } \Gamma_\xi \text{ 上}), \quad c = \bar{c} \quad (\text{在 } \Gamma_c \text{ 上}) \quad (59)$$

式中,  $\Gamma_\xi$  和  $\Gamma_c$  分别为施加离子通量和浓度差的边界,  $\bar{\xi}_n$  为施加在边界  $\Gamma_\xi$  的离子通量,  $\bar{c}$  为指定边界  $\Gamma_c$  的浓度差. 扩散通量由梯度方程确定

$$\xi_i = -\varphi_{ij} c_{,j} \quad (60)$$

式中,  $\varphi_{ij}$  为介质的离子化学扩散系数.

#### 4.2 耦合系统的吉布斯能密度函数与本构关系

以上控制方程在各个场内都是独立的, 但当热、电、化、力学 4 个物理场同时作用在一种材料并发生耦合作用时, 可利用热力学理论, 在经典的热-电-力学耦合能量场中加入化学场的能量贡献, 便可得到热-电-化-力学四场耦合的本构方程. 在多场作用下, 系统的单位体积吉布斯能密度函数可表示为

$$G = \varepsilon_{ij} \sigma_{ij} - E_i D_i - \eta T + \sum_{\alpha=1}^N \mu^\alpha c^\alpha \quad (61)$$

式中, 右端第 2, 3 项分别代表电场, 温度场的能量贡献. 最后一项表示化学场能量的贡献,  $N$  为离子的种类数.

对吉布斯能密度函数求偏导, 得到如下正则方程

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial G}{\partial \varepsilon_{ij}}, \quad D_i = -\frac{\partial G}{\partial E_i}, \quad \eta = -\frac{\partial G}{\partial \theta}, \quad \mu = \frac{\partial G}{\partial c} \quad (62)$$

假设从平衡状态开始, 分别取力场中无限小增量  $\varepsilon_{ij}$ , 电场中无限小增量  $E_i$ , 温度场中无限小增量  $\theta$ , 化学场中无限小增量  $c$  作为独立变量, 用泰勒级数把吉布斯能密度函数展开至二次项.

$$\begin{aligned} G = G(\varepsilon, E, T, c) &= G(\varepsilon_0 + \varepsilon_{ij}, E_0 + E_i, T_0 + \theta, c_0 + c) \approx \\ &G(\varepsilon_0, E_0, T_0, c_0) + \frac{\partial G}{\partial \varepsilon_{ij}} \varepsilon_{ij} + \frac{\partial G}{\partial E_i} E_i + \frac{\partial G}{\partial T} \theta + \sum_{\alpha=1}^N \frac{\partial G}{\partial c^\alpha} c^\alpha + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} + \\ &\frac{1}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial E_m \partial E_n} E_m E_n + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \theta^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N \frac{\partial^2 G}{\partial c^\alpha \partial c^\beta} c^\alpha c^\beta + \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial \varepsilon_{ij}} \theta \varepsilon_{ij} + \\ &\sum_{\alpha=1}^N \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial c^\alpha} \theta c^\alpha + \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial E_n} \theta E_n + \sum_{\alpha=1}^N \frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon_{ij} \partial c^\alpha} \varepsilon_{ij} c^\alpha + \\ &\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon_{ij} \partial E_n} \varepsilon_{ij} E_n + \sum_{\alpha=1}^N \frac{\partial^2 G}{\partial c^\alpha \partial E_n} c^\alpha E_n \end{aligned} \quad (63)$$

式中,  $\varepsilon_0$ ,  $E_0$ ,  $T_0$ ,  $c_0$  分别为初始状态的应变、电场强度、温度和浓度. 可以定义与变形状态无关的材料参数 (Qin & Yang 2008)

$$\left. \begin{aligned} c_{ijkl} &= \frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}}, \quad \gamma_{ij} = -\frac{\partial^2 G}{\partial E_m \partial E_n}, \quad \varpi = \frac{\rho C_v}{T_0} = -\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}, \quad z_0 = \frac{\partial^2 G}{\partial c^\alpha \partial c^\beta} \\ \lambda_{ij} &= -\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial \varepsilon_{ij}}, \quad \varsigma^\alpha = -\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial c^\alpha}, \quad \chi_n = -\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial E_n} \\ R_{ij}^\alpha &= -\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon_{ij} \partial c^\alpha}, \quad e_{ijn} = -\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon_{ij} \partial E_n}, \quad \vartheta_n^\alpha = -\frac{\partial^2 G}{\partial c^\alpha \partial E_n} \end{aligned} \right\} \quad (64)$$

式中,  $c_{ijkl}$  是在恒定电场、温度和浓度下的刚度系数;  $\gamma_{ij}$  是在恒定应变、温度和浓度下的介电系数;  $\varpi$  是在恒定应变、电场和浓度下的温度系数, 定义为  $\rho C_v / T_0$ ,  $\rho$  是质量密度,  $C_v$  是单元质量的比热容;  $z_0$  是在恒定电场、温度和应变下的离子化学势系数;  $\lambda_{ij}$ ,  $\varsigma^\alpha$ ,  $\chi_n$  分别为在恒定电场和浓度下的热力系数, 恒定电场和应变下的热化系数和恒定浓度和应变下的热电系数;  $R_{ij}^\alpha$ ,  $e_{ijn}$ ,  $\vartheta_n^\alpha$  分别表示为在恒定电场和温度下的力化系数, 恒定温度和浓度下的力电系数和恒定温度和应变下测定的电化系数.

根据正则方程 (62), 对式 (63) 分别求偏导, 并略去二次项. 可以得到四场耦合系统的线性本构关系.

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{\partial G}{\partial \varepsilon_{ij}} = \frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \varepsilon_{kl} + \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial \varepsilon_{ij}} \theta + \frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon_{ij} \partial E_n} E_n + \sum_{\alpha=1}^N \frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon_{ij} \partial c^\alpha} c^\alpha = \\ &\quad c_{ijkl} \varepsilon_{kl} - \lambda_{ij} \theta - e_{ijn} E_n - \sum_{\alpha=1}^N R_{ij}^\alpha c^\alpha \\ D_i &= -\frac{\partial G}{\partial E_i} = -\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon_{ij} \partial E_n} \varepsilon_{ij} - \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial E_n} \theta - \frac{\partial^2 G}{\partial E_m \partial E_n} E_n - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\partial^2 G}{\partial c^\alpha \partial E_m} c^\alpha = \\ &\quad e_{ijn} \varepsilon_{ij} + \chi_n \theta + \gamma_{ij} E_n + \sum_{\alpha=1}^N \vartheta_n^\alpha c^\alpha \\ \eta &= -\frac{\partial G}{\partial \theta} = -\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon_{ij} \partial T} \varepsilon_{ij} - \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \theta - \frac{\partial^2 G}{\partial E_n \partial T} E_n - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\partial^2 G}{\partial c^\alpha \partial T} c^\alpha = \\ &\quad \lambda_{ij} \varepsilon_{ij} + \varpi \theta + \chi_n E_n + \sum_{\alpha=1}^N \varsigma^\alpha c^\alpha \\ \mu &= \frac{\partial G}{\partial c} = \frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon_{ij} \partial c} \varepsilon_{ij} + \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial c} \theta + \frac{\partial^2 G}{\partial E_m \partial c} E_m + \sum_{\alpha=1}^N \frac{\partial^2 G}{\partial c^\alpha \partial c^\beta} c^\alpha = \\ &\quad -R_{ij} \varepsilon_{ij} - \varsigma^\alpha \theta - \vartheta_n E_n + \sum_{\alpha=1}^N z_0^\alpha c^\alpha \end{aligned} \right\} \quad (65)$$

可以看出, 前 3 个本构方程中的右边前 3 项是在热-电-力学耦合方程中经常见到的, 这些方程中的最后一项和最后一个方程是因为化学场的作用而产生的. 在经典物理化学中, 化学势和离子浓度具有对数关系 (Levine 2002), 而此时两者之间为线性化关系, 在浓度改变量很小的情况下这种假设仍然是合理的, 并且利用线性化关系可



以使问题大为简化. 本构方程组中的各耦合系数可以通过理论推导和常规的力学实验得到 (Yang et al. 2010).

使用式 (64) 的定义和式 (65) 的简化写法, 吉布斯能密度函数可以进一步表示成

$$G = \frac{1}{2}c_{ijkl}\varepsilon_{ij}\varepsilon_{kl} - \frac{1}{2}\varpi\theta^2 - \frac{1}{2}\gamma_{ij}E_iE_j + \frac{1}{2}\sum_{\alpha=1}^N\sum_{\beta=1}^N z_0c^\alpha c^\beta - \lambda_{ij}\theta\varepsilon_{ij} - \sum_{\alpha=1}^N \varsigma^\alpha\theta c^\alpha - \chi_n\theta E_n - \sum_{\alpha=1}^N R_{ij}^\alpha\varepsilon_{ij}c^\alpha - e_{ijn}\varepsilon_{ij}E_n - \sum_{\alpha=1}^N \vartheta^\alpha c^\alpha E_n \quad (66)$$

### 4.3 哈密顿原理

非定常热-电-化-力学耦合场的各类广义位移随着时间的变化, 从而引起惯性力对平衡的影响, 亦即在能量公式中, 需要引入动能作用的影响. 下面将利用哈密顿原理, 可以得到完全封闭的热-电-化-力学耦合理论的控制方程和自然边界条件.

其中, 系统的动能所产生的功率

$$\dot{K} = \frac{1}{2} \int_V \dot{u}_i \ddot{u}_i \rho dV \quad (67)$$

$$\begin{aligned} \delta \int_{t_1}^{t_2} \dot{K} dt &= \int_{t_1}^{t_2} \delta \dot{K} dt = \int_V \left( \int_{t_1}^{t_2} \frac{du_i}{dt} \frac{d(\delta \dot{u}_i)}{dt} \right) \rho dV = \\ &= \int_V \left( [\dot{u}_i \delta \dot{u}_i]_{t_1}^{t_2} - \int_{t_1}^{t_2} \ddot{u}_i \delta \dot{u}_i dt \right) \rho dV \end{aligned} \quad (68)$$

根据  $u_i(t_1)$ ,  $u_i(t_2)$  已知, 所以有  $\delta u_i(t_1) = \delta u_i(t_2) = 0$ , 于是

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \dot{K} dt = - \int_{t_1}^{t_2} \int_V \rho \ddot{u}_i \delta \dot{u}_i dV dt \quad (69)$$

总的作用量

$$\Theta = \int_{t_1}^{t_2} \left[ \int_{t_1}^{t_2} (\dot{K} - \dot{U}) dt \right] dt \quad (70)$$

根据哈密顿原理

$$\delta \Theta = 0 \quad (71)$$

$$\delta \Theta = \delta \int_{t_1}^{t_2} \left[ \int_{t_1}^{t_2} (\dot{K} - \dot{U}) dt \right] dt = \int_{t_1}^{t_2} \left[ \int_{t_1}^{t_2} (\delta \dot{K} - \delta \dot{U}) dt \right] dt = 0 \quad (72)$$

假设系统的总势能为  $U$ , 势能的功率为

$$\begin{aligned} \dot{U} &= \int_V \left[ \dot{\psi}(\varepsilon_{ij}, E_i, T, c) + P_\theta + P_c - (f_i \dot{u}_i - b_e \dot{\phi}) \right] dV - \\ &= \int_\Gamma \left( \bar{t}_i \dot{u}_i - \bar{q}_n \dot{\phi} - \frac{1}{T_0} \bar{h}_n \theta - \sum_{\alpha=1}^N \tau^\alpha \bar{\xi}_n^\alpha c^\alpha \right) d\Gamma = \end{aligned}$$

$$\int_V \left[ \left( \frac{\partial \dot{\psi}}{\partial \sigma_{ij}} \sigma_{ij} + \frac{\partial \dot{\psi}}{\partial D_i} D_i + \frac{\partial \dot{\psi}}{\partial T} \theta + \frac{\partial \dot{\psi}}{\partial c} c \right) - \frac{1}{2T_0} h_i \theta_{,i} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \tau^\alpha \xi_i^\alpha c_{,i}^\alpha - \left( f_i \dot{u}_i - b_e \dot{\phi} \right) \right] dV - \int_\Gamma \left( \bar{t}_i \dot{u}_i - \bar{q}_n \dot{\phi} - \frac{1}{T_0} \bar{h}_n \theta - \sum_{\alpha=1}^N \tau^\alpha \bar{\xi}_n^\alpha c^\alpha \right) d\Gamma \quad (73)$$

式中,  $V$  是所研究区域的体积,  $\Gamma$  为所研究区域的封闭面面积,  $\psi$  为系统的广义自由能,  $\tau = R^* T_0 / c_0$ .  $P_\theta, P_c$  分别为离子的热扩散功率和化学扩散功率. 其中

$$P_\theta = -\frac{1}{2T_0} h_i \theta_{,i}, \quad \delta P_\theta = -\frac{1}{T_0} h_i \delta \theta_{,i} \quad (74)$$

$$P_c = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \tau^\alpha \xi_i^\alpha c_{,i}^\alpha, \quad \delta P_c = -\sum_{\alpha=1}^N \tau^\alpha \xi_i^\alpha \delta c_{,i}^\alpha \quad (75)$$

$$\delta \dot{U} = \int_V \left( \sigma_{ij} \delta \dot{u}_{i,j} - D_i \delta \dot{\phi}_{,i} + \dot{\eta} \delta \theta + \sum_{\alpha=1}^N \dot{\mu}^\alpha \delta c^\alpha - \frac{1}{T_0} h_i \delta \theta_{,i} - \sum_{\alpha=1}^N \tau^\alpha \xi_i^\alpha \delta c_{,i}^\alpha - f_i \delta \dot{u}_i + b_e \delta \dot{\phi} \right) dV - \int_\Gamma \left( \bar{t}_i \delta \dot{u}_i - \bar{q}_n \delta \dot{\phi} - \frac{1}{T_0} \bar{h}_n \delta \theta - \sum_{\alpha=1}^N \tau^\alpha \bar{\xi}_n^\alpha \delta c^\alpha \right) d\Gamma \quad (76)$$

根据高斯散度定理

$$\left. \begin{aligned} - \int_V \sigma_{ij} \delta \dot{u}_{i,j} dV &= - \int_\Gamma \sigma_{ij} n_j \delta \dot{u}_i d\Gamma + \int_V \sigma_{ij,j} \delta \dot{u}_i dV \\ \int_V D_i \delta \dot{\phi}_{,i} dV &= \int_\Gamma D_i n_i \delta \dot{\phi} d\Gamma - \int_V D_{i,i} \delta \dot{\phi} dV \\ \int_V h_i \delta \theta_{,i} dV &= \int_\Gamma h_i n_i \delta \theta d\Gamma - \int_V h_{i,i} \delta \theta dV \\ \int_V \xi_i^\alpha \delta c_{,i}^\alpha dV &= \int_\Gamma \xi_i^\alpha n_i \delta c^\alpha d\Gamma - \int_V \xi_{i,i}^\alpha \delta c^\alpha dV \end{aligned} \right\} \quad (77)$$

联立式 (76)、式 (77), 代入到式 (72) 中, 得到

$$\begin{aligned} \delta \Theta &= \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \int_{t_1}^{t_2} (\delta \dot{K} - \delta \dot{U}) dt \right\} dt = \\ &\int_{t_1}^{t_2} \left\{ \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \int_V \left[ (-\rho \ddot{u}_i + \sigma_{ij,j} + f_i) \delta \dot{u}_i + (-D_{i,i} - b_e) \delta \dot{\phi} + \left( -\frac{h_{i,i}}{T_0} - \dot{\eta} \right) \delta \theta + \sum_{\alpha=1}^N (-\tau^\alpha \xi_{i,i}^\alpha - \dot{\mu}^\alpha) \delta c^\alpha \right] dV + \int_\Gamma \left[ (\bar{t}_i - \sigma_{ij} n_j) \delta \dot{u}_i + (D_i n_i - \bar{D}_n) \delta \dot{\phi} + \left( \frac{1}{T_0} h_i n_i - \frac{1}{T_0} \bar{h}_n \right) \delta T + \sum_{\alpha=1}^N \tau^\alpha (\xi_i^\alpha n_i - \bar{\xi}_n^\alpha) \delta c^\alpha \right] d\Gamma \right\} dt \right\} dt \quad (78) \end{aligned}$$

由于  $\delta \dot{u}_i$ ,  $\delta \dot{\phi}$ ,  $\delta \theta$  和  $\delta c^\alpha$  都是独立变分, 所以可分别得到力学场、静电场、温度场和化学场的控制方程和自然边界条件. 显然, 这些方程与各个场中的控制方程和自然边界条件完全一致. 也可以利用加权余值法, 由四场的控制方程和自然边界条件出发, 可以得到总作用量式 (70). 由此可证明热-电-化-力学耦合理论是完全封闭的, 并且具有明确的物理意义.

将本构方程及梯度方程代入式 (70) 可得到等效积分弱形式, 然后按传统有限元方法, 将独立变量位移  $u$ 、电势  $\varphi$ 、温度  $T$ 、浓度  $c^\alpha$  进行有限元离散, 采用线性差分对时间域进行离散, 最终得到热-电-化-力学四场耦合的有限元方程。

## 5 缩减到化学、力学两场的耦合情况

一些软材料当不考虑外加电场和温度场作用, 只考虑力场和化学场时, 以上热-电-化-力学四场耦合方程可简化为化学-力学耦合的情况 (Yang et al. 2008; 杨庆生, 马连华等 2010)。

如前所述, 化学-力学耦合问题一般采用两种理论基础。一是基于 Biot 连续介质理论模型, 由力学平衡方程与连续性方程构成。另一种基于混合物理论, 将介质分为固体相、离子相, 由各相的各种守恒方程确定控制方程, 如质量守恒、动量守恒等。假定各相间不存在相变, 根据需要可对各相材料进行细分。本课题组发展的化学-力学耦合理论本质上是针对由电化学引起的物质扩散问题, 是由 Fick 定律控制的化学过程, 并伴有热力学过程, 典型的例子有聚合物胶体、生物软组织等介质中的离子扩散问题。

目前, 研究者大多从离子扩散通量中引入化学-力学耦合因素来研究多场耦合问题。而我们从热力学定律出发, 以经典物理化学中化学势定义为切入点, 采用连续介质力学的唯象方法, 推导出等温过程中的化学-力学耦合本构方程和控制方程。通过哈密顿原理, 得到化学-力学耦合控制方程的等效积分形式和相应的有限元列式。着重模拟了在力学和化学载荷的共同作用下, 聚合物胶体和生物软组织的肿胀、收缩和离子的重分布等现象。从全新的角度建立了描述连续介质的化学-力学耦合行为的基本理论和数值方法, 证明了化学-力学耦合理论架构的封闭性, 能够较好地反映这一类连续介质的化学-力学耦合行为。

### 5.1 化学-力学耦合场基本理论

如果不考虑惯性力, 并且认为只有一种离子控制化学扩散过程, 则化学-力学耦合系统的控制方程为

$$\tau \xi_{i,i} + \dot{\mu} = 0, \quad \sigma_{ij,j} + f_i = 0 \quad (79)$$

自然边界条件为

$$\xi_i n_i = \bar{\xi}_n, \quad \sigma_{ij} n_j = \bar{t}_i \quad (80)$$

化学-力学耦合本构关系为

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} - R^* T c \delta_{ij}, \quad \mu = -R^* T \varepsilon_v + z_0 c \quad (81)$$

式中  $z_0 = R^*T_0/c_0$ ,  $\varepsilon_v$  为系统的体积应变. 利用哈密顿原理

$$\delta\Theta = \int_{t_1}^{t_2} \left[ \int_{t_1}^{t_2} (\delta\dot{K} - \delta\dot{U}) dt \right] dt = \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \int_{t_1}^{t_2} \left[ 0 - \left( \int_V (\delta\dot{\psi} + \delta P_c) dV - \int_V f_i \delta\dot{u}_i dV - \int_\Gamma \bar{t}_i \delta\dot{u}_i d\Gamma + \int_\Gamma (\tau \bar{\xi}_n \delta c) d\Gamma \right) \right] dt \right\} dt = 0 \quad (82)$$

式中,  $\psi$  为系统的广义自由能,  $P_c$  为离子的化学扩散功率, 可表示如下

$$\delta\dot{\psi} = \sigma_{ij} \delta\dot{\varepsilon}_{ij} + \dot{\mu} \delta c \quad (83)$$

$$P_c = -\frac{1}{2} \tau \xi_i c_{,i}, \quad \delta P_c = -\tau \xi_i \delta c_{,i} \quad (84)$$

将式 (81), (83), (84) 代入式 (82) 中, 得到

$$\begin{aligned} \delta\Theta &= \int_{t_1}^{t_2} \left[ \int_{t_1}^{t_2} (\delta\dot{K} - \delta\dot{U}) dt \right] dt = \\ &= \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \int_{t_1}^{t_2} \left[ \int_V -(\sigma_{ij} \delta\dot{u}_{i,j} + \dot{\mu} \delta c - \tau \xi_i \delta c_{,i} - f_i \delta\dot{u}_i) dV + \right. \right. \\ &\quad \left. \int_\Gamma (\bar{t}_i \delta\dot{u}_i - \tau \bar{\xi}_n \delta c) d\Gamma \right] dt \Big\} dt = \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \int_{t_1}^{t_2} \left[ \int_V \left( -C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \delta\dot{\varepsilon}_{ij} + R^* T c \delta\dot{\varepsilon}_v + \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. R^* T \dot{\varepsilon}_v \delta c - z_0 \dot{c} \delta c + \tau \xi_i \delta c_{,i} \right) dV + \int_V f_i \delta\dot{u}_i dV + \right. \\ &\quad \left. \left. \int_\Gamma \bar{t}_i \delta\dot{u}_i d\Gamma - \int_\Gamma \tau \bar{\xi}_n \delta c d\Gamma \right] dt \right\} dt \end{aligned} \quad (85)$$

利用高斯散度定理, 整理后可得到下列形式

$$\begin{aligned} \delta\Theta &= \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \int_{t_1}^{t_2} \left[ \int_V ((\sigma_{ij,j} + f_i) \delta\dot{u}_i + (-\tau \xi_{i,i} - \dot{\mu}) \delta c) dV + \int_\Gamma ((\bar{t}_i - \sigma_{ij} n_j) \delta\dot{u}_i + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \tau (\xi_i n_i - \bar{\xi}_n) \delta c) d\Gamma \right] dt \right\} dt = 0 \end{aligned} \quad (86)$$

由于变分  $\delta\dot{u}_i$  和  $\delta c$  都是独立变分, 所以可分别得到力学场和化学场的控制方程和自然边界条件. 由此可看出方程 (86) 与方程 (79) 和 (80) 完全等价.

## 5.2 两个典型问题的解析解

下面给出两个典型的智能水凝胶力学模型, 基于化学-力学耦合理论, 分析了智能水凝胶在不同模型不同载荷作用下的化学-力学耦合现象 (Yang et al. 2014).

### 5.2.1 聚合物胶体单轴应力问题的解析解

如图 6 所示, 设聚合物胶体杆的原长为  $h$ , 承受一轴向均布压力  $q(t)$  的作用而缩短. 杆的弹性模量为  $E$ , 泊松比为  $\nu$ , 化学势系数为  $z_0$ , 参考浓度为  $c_0$ , 化学-力学耦合系数为  $R$ .

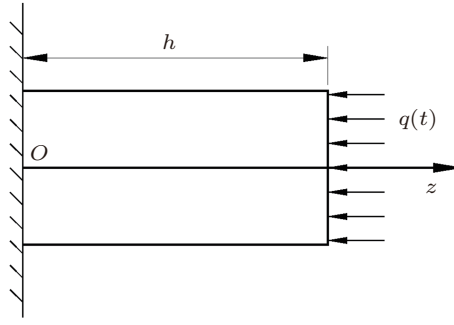


图 6

模型受均布静载荷示意图

(1) 当模型上受到静力载荷  $q$  作用时, 边界条件为  $w|_{z=0} = 0$ ,  $\mu|_{z=0} = 0$ ,  $\sigma_z|_{z=h} = -q$ , 经过求解可得

$$w = -\frac{qz_0}{Ez_0 - (1-2\nu)R^2}z, \quad c = \frac{(1-2\nu)qR}{Ez_0 - (1-2\nu)R^2}, \quad \sigma = -q, \quad \mu = 0 \quad (87)$$

(2) 当模型内部受到线性浓度分布载荷时, 浓度随着坐标轴的方向呈线性变化, 在  $z=0$  处,  $c=0$ ; 在  $z=h$ ,  $c=c_0$ . 假设浓度分布为  $c=c_0z/h$ . 引入边界条件  $w|_{z=0} = 0$ ,  $\sigma_z|_{z=h} = 0$ , 经过求解可得

$$w = -\frac{Rc_0}{2Eh}z^2, \quad c = \frac{c_0}{h}z, \quad \sigma = 0, \quad \mu = \frac{Ez_0 - (1-2\nu)R^2}{E} \frac{c_0}{h}z \quad (88)$$

(3) 当模型顶部上受到动态指数载荷  $q(t) = q_0e^{\alpha t}$  时, 建立动力学分析模型, 边界条件为  $w_{z=0} = 0$ ,  $\mu|_{z=0} = 0$ ,  $\sigma_z|_{z=h} = -q$ . 可以解得

$$w = (C_1e^{\eta z} + C_2e^{-\eta z} + C_3\cos\beta z + C_4\sin\beta z)e^{\alpha t} \quad (89)$$

$$c = \left[ \left( \frac{\rho\alpha^2}{R\eta} - \frac{E\eta}{R} \right) (C_1e^{\eta z} - C_2e^{-\eta z}) + \left( \frac{\rho\alpha^2}{R\beta} + \frac{E\beta}{R} \right) (C_3\sin\beta z - C_4\cos\beta z) \right] e^{\alpha t} \quad (90)$$

$$\sigma = \frac{\rho\alpha^2}{\eta} (C_1e^{\eta z} - C_2e^{-\eta z}) + \frac{\rho\alpha^2}{\beta} (C_3\cos\beta z - C_4\sin\beta z) \quad (91)$$

$$\mu = \frac{\rho\alpha^2 z_0 - Ez_0\eta^2 + R^2\eta^2}{R\eta} (C_1e^{\eta z} - C_2e^{-\eta z}) + \frac{\rho\alpha^2 z_0 + Ez_0\beta^2 - R^2\beta^2}{R\beta} (C_3\sin\beta z - C_4\cos\beta z) \quad (92)$$

式中,  $C_1, C_2, C_3, C_4$  为待定常数.

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= -C_2 = -q_0 \frac{\eta}{\rho\alpha^2} \left/ \left[ (e^{\eta h} + e^{-\eta h}) - 2 \frac{\rho\alpha^2 z_0 - Ez_0\eta^2 + R^2\eta^2}{\rho\alpha^2 z_0 + Ez_0\beta^2 - R^2\beta^2} \sin\beta h \right] \right. \\ C_3 &= 0 \\ C_4 &= -2q_0 \frac{\beta}{\rho\alpha^2} \frac{\rho\alpha^2 z_0 - Ez_0\eta^2 + R^2\eta^2}{\rho\alpha^2 z_0 + Ez_0\beta^2 - R^2\beta^2} \left/ \left[ (e^{\eta h} + e^{-\eta h}) - 2 \frac{\rho\alpha^2 z_0 - Ez_0\eta^2 + R^2\eta^2}{\rho\alpha^2 z_0 + Ez_0\beta^2 - R^2\beta^2} \sin\beta h \right] \right. \end{aligned} \right\} \quad (93)$$

### 5.2.2 聚合物胶体半空间体问题的解析解

(1) 当模型上表面受静力载荷作用时, 如图 7 所示, 假设模型为无限大的等厚度弹性层, 下表面受完全约束, 上表面作用一均布载荷. 引入边界条件  $w|_{z=0} = 0$ ,  $\mu|_{z=0} = 0$ ,  $\sigma_z|_{z=h} = -q$ , 经过求解可得

$$w = -\frac{qz_0}{Dz_0 - R^2}z, \quad c = \frac{qR}{D_{33}z_0 - R^2}, \quad \sigma = -q, \quad \mu = 0 \quad (94)$$

(2) 当模型受线性浓度分布载荷时, 假设在模型内部, 浓度随着坐标轴的方向呈线性变化, 在  $x, y$  方向始终保持恒定不变. 在  $z = 0$  处,  $c = 0$ ; 在  $z = h$ ,  $c = c_0$ . 假设浓度分布为  $c = c_0z/h$ , 引入边界条件  $w|_{z=0} = 0$ ,  $\sigma|_{z=h} = 0$ , 经过求解可得

$$w = -\frac{Rc_0}{2Dh}z^2, \quad c = \frac{c_0}{h}z, \quad \sigma = 0, \quad \mu = \frac{Dz_0 - R^2}{D} \frac{c_0}{h}z \quad (95)$$

(3) 当模型上受到动态指数载荷  $q(t) = q_0e^{\alpha t}$  时, 边界条件为  $w|_{z=0} = 0$ ,  $\mu|_{z=0} = 0$ ,  $\sigma_z|_{z=h} = -q$ , 经过求解可得

$$w(z) = (C_1e^{\eta z} + C_2e^{-\eta z} + C_3 \cos \beta z + C_4 \sin \beta z) e^{\alpha t} \quad (96)$$

$$c(z) = \left[ \left( -\frac{D\eta}{R} - \frac{\rho\alpha^2}{R\eta} \right) (C_1e^{\eta z} - C_2e^{-\eta z}) + \left( \frac{D\beta}{R} + \frac{\rho\alpha^2}{R\beta} \right) (C_3 \sin \beta z - C_4 \cos \beta z) \right] e^{\alpha t} \quad (97)$$

$$\sigma = \frac{\rho\alpha^2}{\eta} (C_1e^{\eta z} - C_2e^{-\eta z}) + \frac{\rho\alpha^2}{\beta} (C_3 \sin \beta z - C_4 \cos \beta z) \quad (98)$$

$$\mu = \frac{R^2\eta^2 + \rho\alpha^2z_0 - Dz_0\eta^2}{R\eta} (C_1e^{\eta z} - C_2e^{-\eta z}) - \frac{Dz_0\beta^2 + R^2\beta^2 + \rho\alpha^2z_0}{R\beta} (C_3 \sin \beta z - C_4 \cos \beta z) \quad (99)$$

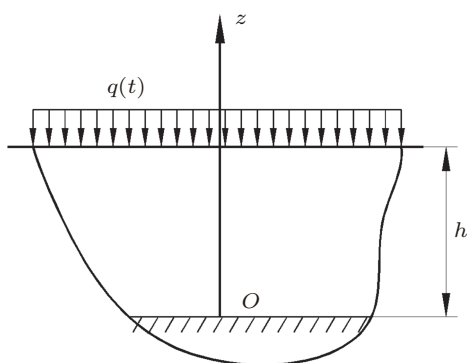


图 7

无限大弹性体受均布载荷作用示意图

### 5.3 化学-力学耦合问题的有限元列式

在式 (85) 中, 将  $\delta\Theta$  分成两部分

$$\begin{aligned} \delta\Theta = \int_{t_1}^{t_2} \left[ \int_{t_1}^{t_2} (\delta\dot{K} - \delta\dot{U}) dt \right] dt = \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \int_{t_1}^{t_2} \left[ \int_V (-C_{ijkl}\varepsilon_{kl}\delta\dot{\varepsilon}_{ij} + R^*Tc\delta\dot{\varepsilon}_v + \right. \right. \\ \left. \left. R^*T\dot{\varepsilon}_v\delta c - z_0\dot{c}\delta c + \tau\xi_i\delta c_{,i}\right) dV + \int_V f_i\delta\dot{u}_i dV + \int_\Gamma \bar{t}_i\delta\dot{u}_i d\Gamma - \right. \\ \left. \left. \int_\Gamma \tau\bar{\xi}_n\delta c d\Gamma \right] dt \right\} dt = \int_{t_1}^{t_2} (\delta\Theta_1 + \delta\Theta_2) dt = 0 \end{aligned} \quad (100)$$

$$\delta\Theta_1 = \int_{t_1}^{t_2} \left[ \int_V (-C_{ijkl}\varepsilon_{kl}\delta\dot{\varepsilon}_{ij} + R^*Tc\delta\dot{\varepsilon}_v + f_i\delta\dot{u}_i) dV + \int_\Gamma \bar{t}_i\delta\dot{u}_i d\Gamma \right] dt = 0 \quad (101)$$

$$\delta\Theta_2 = \int_{t_1}^{t_2} \left[ \int_V (R^*T\dot{\varepsilon}_v\delta c - z_0\dot{c}\delta c - \tau\phi_{ij}c_{,j}\delta c_{,i}) dV - \int_\Gamma \tau\bar{\xi}_n\delta c d\Gamma \right] dt = 0 \quad (102)$$

由式 (101) 和式 (102), 得到等效积分弱形式

$$\int_V (\delta\varepsilon_{ij}C_{ijkl}\varepsilon_{kl} - \delta\varepsilon_v R^*Tc - \delta u_i f_i) dV - \int_\Gamma \delta u_i \bar{t}_i d\Gamma = 0 \quad (103)$$

$$\int_V (\delta c c_0 \dot{\varepsilon}_v - \delta c \dot{c} - \varphi_{ij} c_{,j} \delta c_{,i}) dV - \int_\Gamma \delta c \bar{\xi}_n d\Gamma = 0 \quad (104)$$

对于基本的变量位移  $\mathbf{u}$ , 浓度  $c$  进行插值,

$$\mathbf{u} = \mathbf{N}_u \mathbf{u}^e, \quad c = \mathbf{N}_c c^e \quad (105)$$

式中,  $N_u, N_c$  分别为固体单元位移形函数和浓度单元形函数.  $\mathbf{u}^e, \mathbf{c}^e$  分别为固体单元节点位移向量和节点浓度向量.

$$\begin{aligned} \mathbf{u}^e = (u_1 \quad v_1 \quad u_2 \quad v_2 \quad \cdots \quad u_n \quad v_n)^T, \quad \mathbf{c}^e = (c_1 \quad c_2 \quad \cdots \quad c_n)^T \\ \delta \mathbf{u} = \mathbf{N}_u \delta \mathbf{u}^e, \quad \delta c = \mathbf{N}_c \delta c^e, \quad \boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{B}_u \mathbf{u}^e, \quad \boldsymbol{\varepsilon}_v = \mathbf{B}_v \mathbf{u}^e \end{aligned} \quad (106)$$

则式 (103) 和式 (104) 变为

$$\begin{aligned} \sum_{e=1}^E \int_V (\delta \mathbf{u}^{eT} \mathbf{B}_u^T \mathbf{C} \mathbf{B}_u \mathbf{u}^e - RT \delta \mathbf{u}^{eT} \mathbf{B}_v^T \mathbf{N}_c c^e - \delta \mathbf{u}^{eT} \mathbf{N}_u^T f) dV - \\ \sum_{e=1}^E \int_\Gamma \delta \mathbf{u}^{eT} \mathbf{N}_u^T \bar{\mathbf{t}} d\Gamma = 0 \end{aligned} \quad (107)$$

$$\begin{aligned} \sum_{e=1}^E \int_V (c_0 \delta c^{eT} \mathbf{N}_c^T \mathbf{B}_v \dot{\mathbf{u}}^e - \delta c^{eT} \mathbf{N}_c^T \mathbf{N}_c \dot{c}^e - \delta c^{eT} \mathbf{B}_c^T \boldsymbol{\varphi} \mathbf{B}_c c^e) dV - \\ \sum_{e=1}^E \int_\Gamma \delta c^{eT} \mathbf{N}_c^T \bar{\boldsymbol{\xi}}_n d\Gamma = 0 \end{aligned} \quad (108)$$



由于  $\mathbf{u}^e, \mathbf{c}^e$  的任意性, 上式等价于

$$\sum_{e=1}^E \int_V \mathbf{B}_u^T \mathbf{C} \mathbf{B}_u dV \mathbf{u}^e - RT \sum_{e=1}^E \int_V \mathbf{B}_v^T \mathbf{N}_c dV \mathbf{c}^e = \sum_{e=1}^E \int_V \mathbf{N}_u^T \mathbf{f} dV + \sum_{e=1}^E \int_{\Gamma} \mathbf{N}_u^T \bar{\mathbf{t}} d\Gamma \quad (109)$$

$$c_0 \sum_{e=1}^E \int_V \mathbf{N}_c^T \mathbf{B}_v dV \dot{\mathbf{u}}^e - \sum_{e=1}^E \int_V \mathbf{N}_c^T \mathbf{N}_c dV \dot{\mathbf{c}}^e - \sum_{e=1}^E \int_V \mathbf{B}_c^T \boldsymbol{\varphi} \mathbf{B}_c dV \mathbf{c}^e = \sum_{e=1}^E \int_{\Gamma} \mathbf{N}_c^T \bar{\boldsymbol{\xi}}_n d\Gamma \quad (110)$$

可得下列半离散的耦合有限元方程组

$$\mathbf{K}_s \mathbf{u}^e - R^* T \mathbf{M} \mathbf{c}^e = \mathbf{F}_s \quad (111)$$

$$c_0 \mathbf{M}^T \dot{\mathbf{u}}^e - X \dot{\mathbf{c}}^e - \mathbf{K}_c \mathbf{c}^e = \mathbf{F}_c \quad (112)$$

式中

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{K}_s &= \sum_{e=1}^E \int_V \mathbf{B}_u^T \mathbf{C} \mathbf{B}_u dV, \quad \mathbf{M} = \sum_{e=1}^E \int_V \mathbf{B}_v^T \mathbf{N}_c dV \\ \mathbf{F}_s &= \sum_{e=1}^E \int_V \mathbf{N}_u^T \mathbf{f} dV + \sum_{e=1}^E \int_{\Gamma} \mathbf{N}_u^T \bar{\mathbf{t}} d\Gamma, \quad \mathbf{X} = \sum_{e=1}^E \int_V \mathbf{N}_c^T \mathbf{N}_c dV \\ \mathbf{K}_c &= \sum_{e=1}^E \int_V \mathbf{B}_c^T \boldsymbol{\varphi} \mathbf{B}_c dV, \quad \mathbf{F}_c = \sum_{e=1}^E \int_{\Gamma} \mathbf{N}_c^T \bar{\boldsymbol{\xi}}_n d\Gamma \end{aligned} \right\} \quad (113)$$

式中,  $\mathbf{K}_s$  为固体单元总刚矩阵,  $\mathbf{K}_c$  为浓度单元总刚矩阵,  $\mathbf{M}$  为耦合刚度阵,  $\mathbf{X}$  为化学刚度阵,  $\mathbf{F}_s$  为力场等效外载荷阵,  $\mathbf{F}_c$  为化学场等效外载荷阵。

在时间域上采用线性差分进行离散, 在时段  $\Delta t = t_{n+1} - t_n$  内, 利用下列线性插值公式

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{u_{n+1} - u_n}{\Delta t}, \quad \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{c_{n+1} - c_n}{\Delta t} \quad (114)$$

进行一阶导数插值近似, 并采用隐式欧拉格式, 则在区间  $[t_n, t_{n+1}]$  上有  $\mathbf{u} = \theta \mathbf{u}_{n+1} + (1 - \theta) \mathbf{u}_n$ ,  $\mathbf{c} = \theta \mathbf{c}_{n+1} + (1 - \theta) \mathbf{c}_n$ , 其中  $\theta$  为插值参数. 在方程组 (111) 和 (112) 中利用上述公式, 得到

$$\left( \begin{array}{cc} \theta \mathbf{K}_s & -\theta R T \mathbf{M} \\ c_0 \mathbf{M}^T & -\mathbf{X} - \theta \mathbf{K}_c \Delta t_n \end{array} \right) \left\{ \begin{array}{c} \mathbf{u}_{n+1} \\ \mathbf{c}_{n+1} \end{array} \right\} = \left( \begin{array}{cc} (\theta - 1) \mathbf{K}_s & -(\theta - 1) R T \mathbf{M} \\ c_0 \mathbf{M}^T & -\mathbf{X} + (1 - \theta) \mathbf{K}_c \Delta t_n \end{array} \right) \left\{ \begin{array}{c} \mathbf{u}_n \\ \mathbf{c}_n \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \mathbf{F}_s \\ \Delta t_n \mathbf{F}_c \end{array} \right\} \quad (115)$$

离散方程中刚度矩阵是耦合的, 反映了化学与力学系统的相互作用. 通过编制化学-力学耦合有限元程序, 就可以对智能软材料在外力和浓度载荷作用下的化学-力学耦合特性进行数值计算和分析.

## 6 数值算例

下面通过两组数值算例, 分析水凝胶和关节软骨在多物理场共同作用下的耦合效应, 验证了智能软材料中的多场耦合作用.

### 6.1 凝胶组合梁的热-化-力学耦合变形

温度敏感型水凝胶结构在热-化-力学场作用下会引起凝胶的变形行为, 利用这种智能材料的多场耦合特性, 采用凝胶来进行一些器件设计, 以应用于生物医学工程、食品工业以及石油化工工程领域. 这种应用型水凝胶器件结构相对复杂, 在热-化-力学场作用下往往产生非均匀变形行为, 很难用解析的方法求解, 需要用数值方法进行模拟计算.

Yang 等 (2013) 考虑如图 8 所示的凝胶组合梁结构, 梁的上下部分分别由不同材料参数的水凝胶组成. 假设在初始情况下, 组合梁内部应力处处为 0, 环境外溶液离子的归一化浓度为  $v_s \sum_{\alpha=+,-} c_{e0}^{\alpha}$ , 其中  $v_s$  为溶剂的摩尔体积,  $c_{e0}^{\alpha}$  为外部溶液初始的离子浓度, 初始温度为  $T_0$ . 在此基础上, 改变环境溶液离子浓度或环境温度, 则上下凝胶层会吸水膨胀或失水萎缩. 由于两种凝胶层对应的材料参数不同, 因而在热-化学作用下会产生非均匀变形. 采用有限元方法对其在多场耦合下的变形行为进行数值研究.

当环境溶液的归一化离子浓度为 0.03 时, 可得到上下凝胶层对应初始伸长率分别为  $\lambda_{01} = 1.4257$  和  $\lambda_{02} = 1.2995$ . 首先考虑第 1 种情况, 在温度保持一定的情况下, 稀释环境外溶液离子浓度, 使其离子浓度从 0.03 降低到 0.0001, 则凝胶组合梁在外溶液离子浓度逐渐减小时的变形以及产生的 von Mises 等效应力如图 9 所示.

可以看出, 随着外溶液离子浓度的减小, 组合梁逐渐向下弯曲. 当外溶液离子浓度越小, 产生的变形越大, 当溶液稀释到一定程度, 凝胶组合梁甚至可以变形为接近于闭合的圆环. 组合梁的弯曲主要是由于上下两层凝胶结构参数的不匹配引起的, 两种



图 8

水凝胶组合梁结构示意图

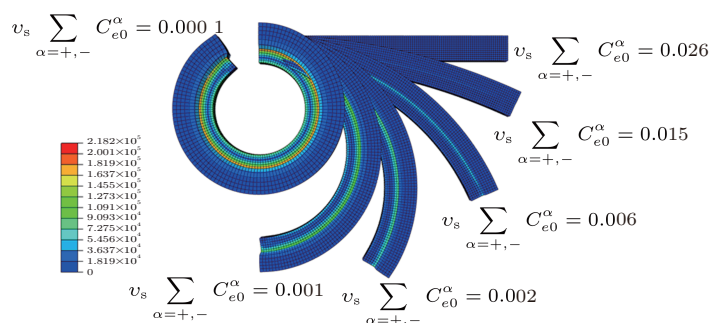


图 9

凝胶组合梁在离子浓度逐渐减小时的变形及产生 von Mises 应力云图

凝胶由于参数的不同, 导致对离子的响应也不同. 上层凝胶由于聚合物链摩尔浓度较小, 且在 320 K 温度下, 其混合参数  $\chi$  也比下层凝胶小, 这两种参数使得上层凝胶相对下层凝胶更易于膨胀, 导致组合梁弯曲. 随着外溶液离子浓度的减小, 上层凝胶相对下层凝胶的膨胀也越大, 由此导致的组合梁 von Mises 有效应力也会随着外溶液离子浓度减小而增大, 且最大值发生在两组凝胶层的界面处, 当  $v_s \sum_{\alpha=+,-} c_{e0}^{\alpha} = 0.001$  时, 组合梁的 von Mises 应力分布如图 10 所示.

如果在初始状态逐渐增加环境溶液的离子浓度至 0.06, 由于上层凝胶相比下层凝胶收缩程度大, 组合梁会向相反方向弯曲, 然而在离子浓度改变量相等的情况下其弯曲程度要比稀释的情况小的多, 如图 11 所示.

在外溶液离子浓度减小或增大过程中, 凝胶组合梁端部上下两层凝胶截面中心处的 2 个参考点 A 和 B (如图 8 所示) 所产生的 von Mises 应力与外部溶液离子浓度的变化关系如图 12 所示. 其中, 图 12(a) 表示外溶液离子浓度逐渐减小的情况, 此时, A, B 两点的 von Mises 应力均随着外溶液离子浓度的减小而增大, 并表现为明显的非

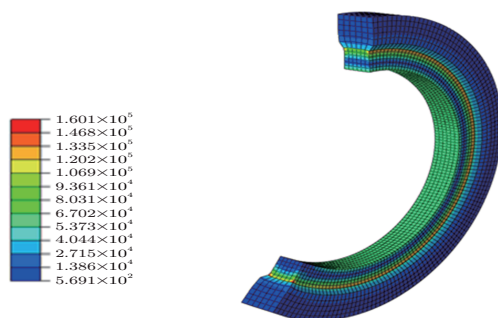


图 10

凝胶组合梁由化学膨胀引起的 von Mises 应力分布云图 ( $v_s \sum_{\alpha=+,-} c_{e0}^{\alpha} = 0.001$ )

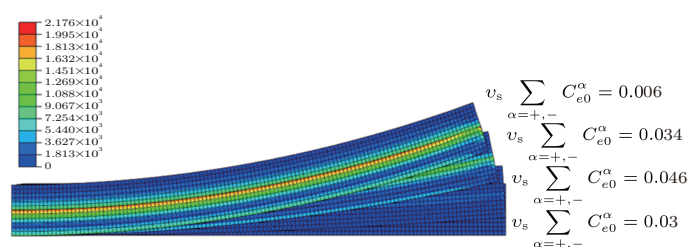


图 11

凝胶组合梁在离子浓度逐渐增大时的结构变形及产生 von Mises 应力云图

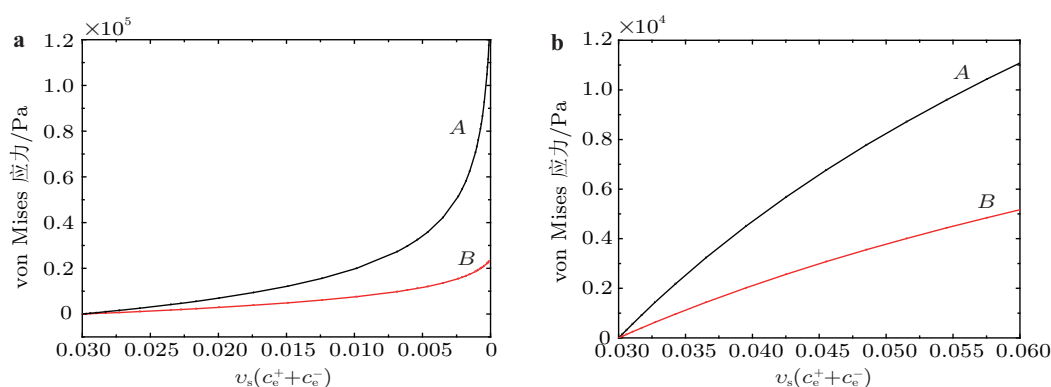


图 12

凝胶组合梁参考点 A, B 处 von Mises 应力与外部溶液离子浓度的变化关系

线性关系, 且 A 点 von Mises 应力高于 B 点, 外溶液离子浓度越小, 变化趋势越明显. 图 12(b) 表示外溶液离子浓度逐渐增大的情况, 此时, A, B 两点的 von Mises 应力随着外溶液离子浓度的增大而增大, 产生的应力与离子浓度近似呈线性关系. 这种情况下, A 点 von Mises 应力仍高于 B 点, 离子浓度变化越大, 两点的应力差也越大.

如果保持外溶液离子浓度不变, 改变环境溶液的温度, 使其从 320 K 升高到 340 K, 则组合梁向上弯曲, 如图 13 所示. 这是由于温度升高引起 2 种凝胶的混合参数  $\chi$  升高, 然而上层凝胶参数  $\chi$  的变化幅度要比下层大, 其收缩变形相比下层也较大, 进而引起整体结构的向上弯曲.

反之, 如果降低环境溶液的温度, 使其从 320 K 降低到 300 K, 通过计算可以发现, 在温度降低到下层凝胶的转变温度 315 K 的过程, 组合梁的弯曲变形会随着温度的降低而逐渐增大, 同时其内部产生的 von Mises 应力也逐渐增大, 如图 14(a) 所示. 然而, 当温度降低到下层凝胶转变温度之下时, 组合梁结构会发生应力松弛现象, 即弯曲变形会随着温度的降低而减小, 同时其 von Mises 应力也逐渐减弱, 如图 14(b) 所示.

在环境温度增大或减小过程中, 凝胶组合梁端部上下两层凝胶的 2 个参考点 A 和 B (如图 8 所示) 所产生的 von Mises 应力与环境温度的变化关系如图 15 所示. 其中,

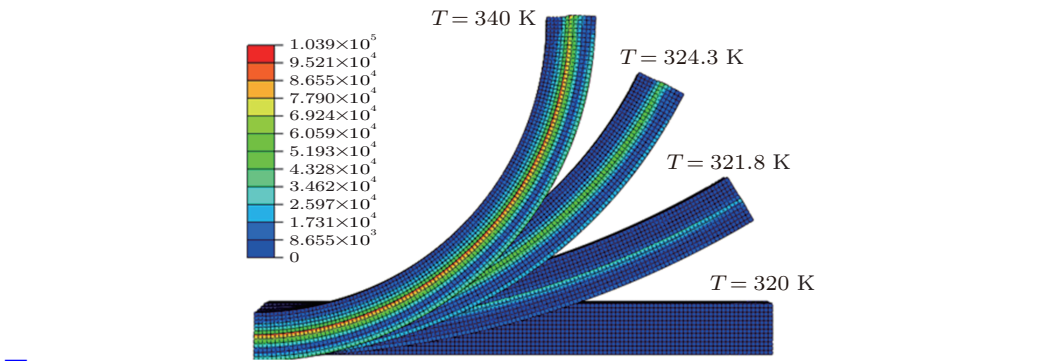


图 13

凝胶组合梁在环境温度逐渐增大时的结构变形及产生 von Mises 应力云图

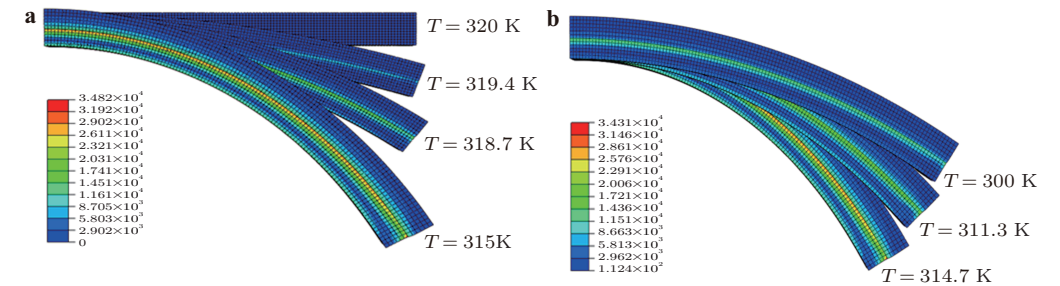


图 14

凝胶组合梁在环境温度逐渐减小时的 结构变形及产生 von Mises 应力云图

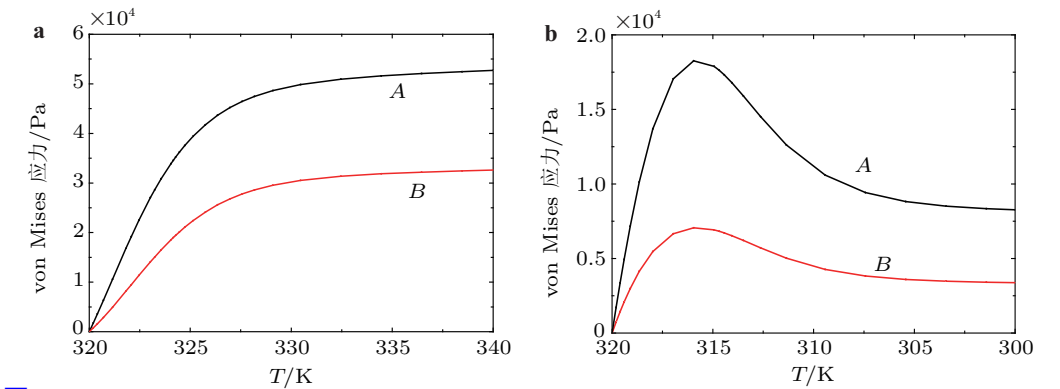


图 15

凝胶组合梁参考点 A, B 处 von Mises 应力与环境温度的变化关系

图 15(a) 表示温度逐渐增大的情况, 此时,  $A, B$  两点的 von Mises 应力均随着温度的增大而增大, 且  $A$  点 von Mises 应力高于  $B$  点, 当温度增大到一定程度,  $A, B$  两点的应力不再发生明显变化. 图 15(b) 表示温度逐渐减小时的情况, 从图中可以观察到, 在下层凝胶转变温度 315 K 之上,  $A, B$  两点的 von Mises 应力会随着温度的降低而增大, 而在温度降低到 315 K 之下时, 应力逐渐降低. 之所以发生变形和应力减小现象, 是由于在下层凝胶转变温度附近, 下层凝胶混合参数  $\chi$  的变化相比上层凝胶参数  $\chi$  的变化要更加明显. 在这种情况下, 下层凝胶的膨胀幅度会超过上层凝胶, 因此会抑制组合梁的进一步向下弯曲, 反而发生回弹现象, 同时造成上下两层凝胶的 von Mises 应力减小.

## 6.2 软骨的自由膨胀

对处于自由状态的软骨, 当周围环境溶液改变时, 软骨会相应地膨胀或收缩. 马连华 (2012) 考虑一边长为 10 mm 的方形成年牛软骨样本, 假设外部溶液能完全浸没软骨, 如图 16 所示.

如果改变外溶液离子浓度, 软骨会自由膨胀或收缩, 由于胶原蛋白纤维分布不均匀, 其膨胀或收缩变形是各向异性的. 定义软骨长、宽、高 3 个变形后的边长与其初始边长的比为膨胀比  $\vartheta_1, \vartheta_2$  和  $\vartheta_3$ . 通过改变软骨的材料性能和化学环境来观察膨胀比与材料参数的影响. 不同类型的软骨材料参数差异较大, 其力学性能主要通过其剪切模量  $\mu$  来表征, 而外部化学环境主要通过外溶液单价离子浓度  $\bar{c}$  以及软骨间隙溶液中初始固定电荷密度  $C_{f0}^c$  来描述. 为了研究软骨膨胀比与这些化学/力学条件的影响关系, 分别改变  $\bar{c}, C_{f0}^c$  和  $\mu$  来观察其化学-力学耦合特性.

对初始环境下的软骨组织, 由于蛋白多糖固定电荷密度作用, 组织内部会产生化学膨胀压和渗透压力. 为了满足自平衡条件, 固体相部分产生相应的初应力可以平衡化学膨胀压和渗透压. 从前面的分析可以认为固体相部分的初应力完全由胶原蛋白纤维来承担. 不考虑电场作用, 软骨初始总应力为 0.

利用给定的材料参数, 通过简单迭代可得到, 胶原蛋白纤维的初始伸长率  $\lambda_{01}, \lambda_{02}$

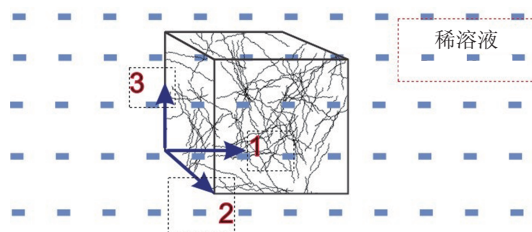


图 16

浸没在稀溶液中的软骨样本几何结构

和  $\lambda_{03}$  分别为  $\lambda_{01} = \lambda_{02} = 1.107$ ,  $\lambda_{03} = 1.2437$ . 在初始环境下, 软骨剪切模量取为  $\mu = 0.04$  MPa, 间隙流体的初始体积分数为  $\phi_0^f = 88.6\%$ . 若使环境外溶液离子浓度  $\bar{c}$  从 0 到  $3 \times 10^{-4} \text{ mmol} \cdot \text{mm}^{-3}$  变化, 则软骨在不同浓度下的膨胀比如图 17 所示. 相对初始状态, 当外溶液离子浓度升高时, 间隙溶液排出, 软骨体积减小, 本模型得到的外溶液离子浓度对软骨变形的影响规律与文献中的实验结果 (Lai et al. 1991) 是一致的. 从计算结果还可以看出, 由于胶原蛋白纤维的影响, 离子变化引起的软骨变形表现为各向异性, 在同一离子浓度下, 软骨高度方向的收缩变形要比其他 2 个方向大, 且离子浓度变化越大, 各向异性越明显.

如果改变固定电荷密度  $C_{f0}^{fc}$ , 使其从  $2.0 \times 10^{-4}$  到  $10 \times 10^{-4} \text{ mEq} \cdot \text{mm}^{-3}$  变化, 其他参数保持不变, 则软骨的各个方向的膨胀比与固定电荷密度  $C_{f0}^{fc}$  的关系如图 18 所示. 可以看出, 固定电荷密度越大, 膨胀比也就越大, 软骨高度方向的膨胀比要大于其他 2 个方向, 固定电荷密度变化越大, 软骨膨胀变形的各向异性就越明显.

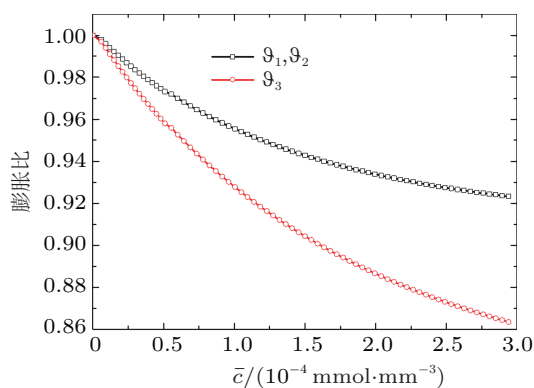


图 17

软骨膨胀比与外溶液离子浓度的变化关系

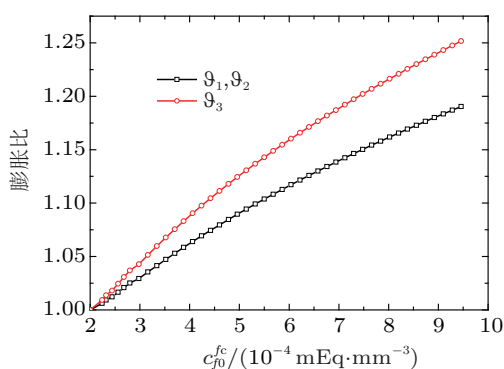


图 18

软骨膨胀比与固定电荷密度的变化关系



软骨的膨胀/收缩行为不仅仅与电化学环境有关, 还与软骨的力学参数相关. 容易理解, 软骨的剪切模量越小, 即刚度越小, 则越容易膨胀或收缩; 剪切模量越大, 则越难膨胀或收缩.

## 7 总结与展望

软材料作为一类具有特殊行为规律的物质形态, 实现和应用软材料的许多特性成为在大量工程应用中的关键技术. 软材料行为复杂, 建模与分析充满挑战. 从软材料概念提出到现在的 20 年中, 其理论方法、实验研究与应用得到了长足的发展. 智能软材料作为一种有前景的功能软材料, 具有大变形和化学-力学耦合的特性, 对其化学-力学耦合行为的研究对该材料的性能提升与控制起着重要作用. 在后续的工作中, 还有许多问题值得研究和探索, 如:

(1) 非线性问题的理论框架: 连续介质理论把组织的固体相简化为均匀、各向同性, 经历无限小应变的线弹性材料. 而实际的智能软材料是非均匀、各向异性, 非线性黏弹性, 并且还具有非线性应变渗透率和拉压非线性的大变形材料. 现有的大变形非线性分析还有很多的不完善之处, 完全的非线性的化学-力学耦合模型还有待于进一步研究.

(2) 多尺度问题: 软骨具有多系统 (生物、化学、力学), 多物理场 (固体、液体、带电粒子), 多尺度 (关节、组织、细胞、纤维) 功能和现象. 早期软骨力学的仿真模拟基于单一空间尺度规模, 应逐步地采用多尺度建模. 基于仿真的多尺度方法需要在系统、规模和软骨功能之间建立因果关系, 可以处理与软骨、细胞和纤维力学有关的未知问题, 并且有助于深入理解软骨力学. 例如, 这种模型应能够涉及细胞变形, 包括细胞膜电势的变化, 通过细胞膜通道的离子交换情况以及软骨细胞信息等. 多尺度建模和仿真提供了一条路径, 可以使用面向病人的、基于仿真的医学去评价软骨功能和处理功能障碍, 用于临床决策, 促进介入设计, 优化所替代软骨材料的性能, 更好的对软骨损伤和退化进行风险评价等.

(3) 生化反应问题: 从前期的文献来看, 在智能软材料中的多场耦合模型中引入的化学效应大多数属于自然物理化学的范畴, 考虑浓度、温度、化学势梯度, 或者外界化学环境变化对软材料的影响. 实际上, 细胞的力学和生物反应在活体内的动态条件下和体外稳定状态实质上是不同的, 某些智能软材料在多场耦合下会发生生化反应, 在生物体中进行远离平衡点的反应, 需要从外界获取能量或向外界输出物质、能量和熵, 伴随有新生物质的产生或消亡. 例如, 在体外的动态条件下, 在软骨表面间, 由于综合了平面内外的动态载荷和生化反应, 其实不能够准确地模拟实际的生理载荷条件和实际的生理机体接触. 这种考虑生化反应的化学-力学耦合文献很少见到, 是对自

自然界物理现象真实的描述和还原,对提供合适的力学微环境和构建可行的力学和生物软组织工程至关重要.但同时也具有很大的困难和挑战意义,必将是未来多场耦合研究的热点和前沿问题之一.

(4) 断裂问题:通过光学显微镜,对水凝胶进行拉力测试中或测试之后,可以发现水凝胶在膨胀时伴有中等规模的断裂过程,会产生屈服区域和局部裂纹,发生脆性断裂.另外,在采用新型技术合成水凝胶以后,虽然提高了压缩强度,但断裂性能提高很小,水凝胶很脆而不能很好的进行拉伸测试实验.目前国内外关于智能软材料断裂分析大都是实验研究,很多都是对现象的观察,但是细致并详尽的力学分析还很少见.囿于对水凝胶中的断裂问题有限的理解,如何进一步的分析水凝胶中的断裂力学特性,揭示裂纹的形成和扩展机理;如何进行有效地钝化裂纹和提高抵抗裂纹扩展的能力;以及如何通过实验,准确观察和把握这种不稳定扩展和失效机理,对各种裂纹的止裂设计都具有重要的意义.

(5) 实验研究问题:近年来,计算力学方法在固体力学中发挥了巨大作用,各种复杂问题已由计算力学方法得到很好的解决.此外,有限元商业软件已提供了非常优良的用户界面和前后处理,各种压电、铁电、压磁等耦合场分析已毫无障碍.但是,某些材料通过理论计算、数值模拟却与实验现象中显现出截然不同的规律和现象.又例如,关节软骨具有非均匀性,各向异性以及随时间变化的特性,许多材料参数甚至需要从关节,组织和细胞层面甚至解剖学的材料参数获取,理论和数值模拟结果必然具有一定的局限性,也必须通过实验来进行指导和验证.目前,软材料的实验研究面临两个急迫的问题.一是材料参数的实验测量.尽管有些材料系数可以经过理论推导,表示成其他基本参数的形式,但大部分材料参数是需要直接从实验中测量出来的.软材料在多场耦合条件下的性能参数与耦合参数很多,包括各场自身的材料参数,例如力学性能参数、电场介电常数、化学场扩散系数等.以及各个场之间的耦合参数,例如电-力耦合系数、化-力耦合系数、热-化耦合系数等.如果材料涉及各向异性,这些参数将会更多.二是定量地测量和展示智能软材料和结构(器件)的变形和多场耦合行为.例如基于软材料的各种新兴智能器件、结构,在多场耦合作用下,可以通过实验定量地测定变形能力和物理特性.这可对理论模型和数值计算结果提供实验对比和验证.同时,也可对智能软材料的工程应用提供有效的设计启发和效果展示.

智能软材料的研究把力学推向另一个创新前沿,它不仅为新型智能软材料的开发和实际应用提供理论支持,也会建立崭新的理论模型、数值方法和实验技术,在力学研究的乐园中增添更加绚丽的奇葩.

## 参考文献

Acartürk A Y. 2009. Simulation of Charged Hydrated Porous Materials, Germany: Stuttgart University.

- Armstrong C G, Bahrani A S, Gardner D L. 1980. Changes in the deformational behavior of human hip cartilage with age. *Journal of Biomechanical Engineering*, **102**: 214-220.
- Ballhause D, Wallmersperger T. 2008. Coupled chemo-electro-mechanical finite element simulation of hydrogels: I. Chemical stimulation. *Smart Materials and Structures*, **17**: 045011.
- Biot M A. 1941. General theory of three-dimensional consolidation. *Journal of Applied Physics*, **12**: 155-164.
- Biot M A. 1955. Theory of elasticity and consolidation for a porous anisotropic solid. *Journal of Applied Physics*, **26**: 182-185.
- Boer de R. 2003. Reflections on the development of the theory of porous media, *Applied Mechanics Review*, **56**: 27-42.
- Bouklas N, Huang R. 2012. Swelling kinetics of polymer gels: comparison of linear and nonlinear theories. *Soft Matter*, **8**: 8194-8203.
- Brock D, Lee W, Segalman D, Witkowski W. 1994. A dynamic model of a linear actuator based on polymer hydrogel. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **5**: 764-771.
- Butz K D, Chan D D, Nauman E A, Neu C P. 2011. Stress distributions and material properties determined in articular cartilage from MRI-based finite strains. *Journal of Biomechanics*, **44**: 2667-2672.
- Cai S Q, Hu Y H, Zhao X H, Suo Z G. 2010. Poroelasticity of a covalently crosslinked alginate hydrogel under compression. *Journal of Applied Physics*, **108**: 113514-113514-8.
- Cai S Q, Suo Z G. 2011. Mechanics and chemical thermodynamics of phase transition in temperature-sensitive hydrogels. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **59**: 2259-2278.
- Cao Y P, Jiang Y, Li B, Feng X Q. 2012. Biomechanical modeling of surface wrinkling of soft tissues with growth-dependent mechanical properties. *Acta Mechanica Solida Sinica*, **25**: 483-492.
- Chen Y, Chen X, Hisada T. 2006. Non-linear finite element analysis of mechanical electrochemical phenomena in hydrated soft tissues based on triphasic theory. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, **65**: 147-173.
- Chester S A, Anand L. 2010. A coupled theory of fluid permeation and large deformations for elastomeric materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **58**: 1879-1906.
- Chester S A, Anand L. 2011. A thermo-mechanically coupled theory for fluid permeation in elastomeric materials: Application to thermally responsive gels. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **59**: 1978-2006.
- Coletti J M, Akeson W H, Woo S L. 1972. A comparison of the physical behavior of normal articular cartilage and the arthroplasty surface. *Journal of Bone and Joint Surgery A*, **54**: 147-160.
- de Gennes P G, Badoz J. 1996. *Fragile Objects*, New York: Springer.
- De S K, Aluru N R. 2004. A chemo-electro-mechanical mathematical model for simulation of pH sensitive hydrogels. *Mechanics of Materials*, **36**: 395-410.
- De S K, Aluru N R, Johnson B. 2002. Equilibrium swelling and kinetics of pH-responsive hydrogels: models, experiments, and simulations. *Journal of Microelectromechanical Systems*, **11**: 544-555.
- Ding K, Yang Z, Zhang Y L, Xu J Z. 2013. Injectable thermosensitive chitosan/ $\beta$ -glycerophosphate/collagen hydrogel maintains the plasticity of skeletal muscle satellite cells and supports their in vivo viability. *Cell Biology International*, **37**: 977-987.
- Ding Z W, Liu Z S, Hu J Y, Swaddiwudhipong S, Yang Z Z. 2013. Inhomogeneous large deformation study of temperature-sensitive hydrogel. *International Journal of Solids and Structures*, **50**: 2610-2619.
- Doi M, Matsumoto M, Hirose Y. 1992. Deformation of ionic polymer gels by electric fields. *Macromolecules*,

- 25**: 5504-5511.
- Drost M R, Willems P, Snijders H, Huyghe J M, Janssen, J D, Huson, A. 1995. Confined compression of canine annulus fibrosus under chemical and mechanical loading. *Journal of Biomechanical Engineering*, **117**: 390-396.
- Ehlers W, Markert B, Acatürk A. 2003. A continuum approach for 3-d finite viscoelastic swelling of charged tissues and gels. Universität Stuttgart, Sonderforschungsbereich 404, Mehrfeldprobleme in der Kontinuumsmechanik.
- Ermatchkov V, Ninni L, Maurer G. 2010. Thermodynamics of phase equilibrium for systems containing n-isopropyl acrylamide hydrogels. *Fluid Phase Equilibria*, **296**: 140-148.
- Feng L G, Jia Y X, Chen X L, Li X, An L J. 2010. A multiphasic model for the volume change of polyelectrolyte hydrogels. *The Journal of Chemical Physics*, **133**: 114904.
- Flory J, Rehner J. 1943a. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks I. Rubberlike elasticity. *The Journal of Chemical Physics*, **11**: 512-520.
- Flory J, Rehner J. 1943b. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling. *The Journal of Chemical Physics*, **11**: 521-526.
- Frijns A J H, Huyghe J M, Janssen J D. 1997. A Validation of quadriphasic mixture theory for intervertebral disc tissue. *International Journal of Engineering Science*, **35**: 1419-1429.
- Ganji F, Vasheghani-Farahani S, Vasheghani-Farahani E. 2010. Theoretical description of hydrogel swelling: a review. *Iranian Polymer Journal*, **19**: 375-398.
- Gibbs J W. 1878. The Scientific Papers of J. Willard Gibbs. Digital copy of the book is freely available at <http://books.google.com/>.
- Goldsmith A A J, Hayes A, Clift S E. 1996. Application of finite elements to the stress analysis of articular cartilage. *Medical Engineering and Physics*, **18**: 89-98.
- Grimshaw P E, Nussbaum J H, Grodzinsky A J, Yarmush M L. 1990. Kinetics of electrically and chemically induced swelling in polyelectrolyte gels. *Journal of Chemical Physics*, **93**: 4462-4472.
- Gu W Y, Lai W M, Mow V C. 1998. A mixture theory for charged-hydrated soft tissues containing multi-electrolytes: passive transport and swelling behaviors. *Journal of Biomechanical Engineering*, **120**: 169-180.
- Guo W, Li M E, Zhou J X. 2013. Modeling programmable deformation of self-folding all-polymer structures with temperature-sensitive hydrogels. *Smart Materials and Structures*, **22**: 115028.
- Halloran J P, Sibole S, Van Donkelaar C C, Van Turnhout M C, Oomens C W J, Weiss J A, Guilak F, Erdemir A. 2012. Multiscale mechanics of articular cartilage: potentials and challenges of coupling musculoskeletal, joint, and microscale computational models. *Annals of Biomedical Engineering*, **40**: 2456-2474.
- Heather M S, Jason R S. 2013. Review of techniques to manufacture micro-hydrogel particles for the food industry and their applications. *Journal of Food Engineering*, **119**: 781-792.
- Hon Y C, Lu M W, Xue W M, Zhou X. 1999. New formulation and computation of the triphasic model for mechano-electrochemical mixtures. *Computational Mechanics*, **24**: 155-165.
- Hong W, Liu Z S, Suo Z G. 2009. Inhomogeneous swelling of a gel in equilibrium with a solvent and mechanical load. *International Journal of Solids and Structures*, **46**: 3282-3289.
- Hong W, Zhao X H, Suo Z G. 2010. Large deformation and electrochemistry of polyelectrolyte gels. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **58**: 558-577.

- Hong W, Zhao X H, Zhou J X, Suo Z G. 2008. A theory of coupled diffusion and large deformation in polymeric gels, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **56**: 1779-1793.
- Hu Y H, Chan E P, Vlassak J J, Suo Z G. 2011. Poroelastic relaxation indentation of thin layers of gels. *Journal of Applied Physics*, **110**: 086103-086103-3.
- Hu Y H, Suo Z G. 2012. Viscoelasticity and poroelasticity in elastomeric gels. *Acta Mechanica Solida Sinica*, **25**: 440-460.
- Hüther A, Xu X P, Maurer G. 2004. Swelling of n-isopropyl acrylamide hydrogels in water and aqueous solutions of ethanol and acetone. *Fluid Phase Equilibria*, **219**: 231-244.
- Huyghe J M, Janssen J D. 1997. Quadriphasic mechanics of swelling incompressible porous media. *International Journal of Engineering Science*, **35**: 793-802.
- Huyghe J M, Janssen J D. 1999. Thermo-chemo-electro-mechanical formulation of saturated charged porous solids. *Transport in Porous Media*, **34**: 129-141.
- Ji H D, Mourad H, Fried E, Dolbow J. 2006. Kinetics of thermally induced swelling of hydrogels. *International Journal of Solids and Structures*, **43**: 1878-1907.
- Kaasschieter E F, Frijns A J H, Huyghe J M. 2003. Mixed finite element modelling of cartilaginous tissues. *Mathematics and Computers in Simulation*, **61**: 549-560.
- Kang B, Dai Y D, Shen X H, Chen D. 2008. Dynamical modeling and experimental evidence on the swelling/deswelling behaviors of pH sensitive hydrogels. *Materials Letters*, **62**: 3444-3446.
- Keller K, Wallmersperger T, Kröplin B, Günther M, Gerlach G. 2011. Modelling of temperature-sensitive polyelectrolyte gels by the use of the coupled chemo-electro-mechanical formulation. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, **18**: 511-523.
- Kim B, Flamme K L, Peppas N A. 2003. Dynamic swelling behavior of pH-sensitive anionic hydrogels used for protein delivery. *Journal of Applied Polymer Science*, **89**: 1606-1613.
- Korchagin V, Dolbow J, Stepp D. 2007. A theory of amorphous viscoelastic solids undergoing finite deformations with application to hydrogels. *International Journal of Solids and Structures*, **44**: 3973-3997.
- Lai W M, Gu W Y, Mow V C. 1998. On the conditional equivalence of chemical loading and mechanical loading on articular cartilage. *Journal of Biomechanics*, **31**: 1181-1185.
- Lai W M, Hou J S, Mow V C. 1991. A triphasic theory for the swelling and deformation behaviors of articular cartilage. *Journal of Biomechanical Engineering*, **113**: 245-258.
- Lai W M, Mow V C, Roth V. 1981. Effects of non-linear strain-dependent permeability and rate of compression on the stress behaviour of articular cartilage. *Journal of Biomechanical Engineering*, **103**: 61-66.
- Laurent B, Florentina P, Laurence M, Michel W, Saïda H G, Van-Nga N, Michel B, Denis L, Alexandre L. 2013. Intra-articular fate of degradable poly (ethyleneglycol)-hydrogel microspheres as carriers for sustained drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, **456**: 536-544.
- Leng J S, Lan X, Liu Y J, Du S Y, Huang W M, Liu N, Phee S J, Yuan Q. 2008. Electrical conductivity of thermoresponsive shape-memory polymer with embedded micron sized Ni powder chains. *Applied Physics Letters*, **92**: 014104.
- Leng J S, Liu L W, Liu Y J, Yu K, Sun S H. 2009. Electromechanical stability of dielectric elastomer. *Applied Physics Letters*, **94**: 211901.
- Leng J S, Zhang D W, Liu Y J, Yu K, Lan X. 2010. Study on the activation of styrene-based shape memory polymer by medium-infrared laser light. *Applied Physics Letters*, **96**: 111905.
- Levine I N. 2002. Physical Chemistry, New York: McGraw-Hill.

- Li B, Chen H L, Zhou J X. 2013. Electromechanical stability of dielectric elastomer composites with enhanced permittivity. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **52**: 55-61.
- Li D M, Yang H L, Emmerich H. 2011. Phase field model simulations of hydrogel dynamics under chemical stimulation. *Colloid and Polymer Science*, **289**, 513-521.
- Li H, Lai F K. 2011. Transient analysis of the effect of the initial fixed charge density on the kinetic characteristics of the ionic-strength-sensitive hydrogel by a multi-effect-coupling model. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **399**: 1233-1243.
- Li H, Luo R M, Birgersson E, Lam K Y. 2009. A chemo-electromechanical model for simulation of responsive deformation of glucose-sensitive hydrogels with the effect of enzyme catalysis. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **57**: 369-382.
- Li H, Luo R M, Lam K Y. 2007. Modeling of ionic transport in electric-stimulus-responsive hydrogels. *Journal of Membrane Science*, **289**: 284-296.
- Li H, Ng T Y, Yew Y K, Lam K Y. 2005. Modeling and simulation of the swelling behavior of pH-stimulus-responsive hydrogels. *Biomacromolecules*, **6**: 109-120.
- Li H, Ng T Y, Yew Y K, Lam K Y. 2007. Meshless modeling of pH-sensitive hydrogels subjected to coupled pH and electric field stimuli: Young modulus effects and case studies. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **208**: 1137-1146.
- Li H, Mulay S S, See S. 2009a. On the convergence of random differential quadrature (RDQ) method and its application in solving nonlinear differential equations in mechanics. *Computer Modeling in Engineering and Sciences (CMES)*, **48**: 43.
- Li H, Mulay S S, See S. 2009b. On the location of zeroes of polynomials from the stability analysis of novel strong-form meshless random differential quadrature method. *Computer Modeling in Engineering and Sciences (CMES)*, **54**: 147.
- Li H, Yew Y K. 2009. Simulation of soft smart hydrogels responsive to pH stimulus: ionic strength effect and case studies. *Materials Science and Engineering: C*, **29**: 2261-2269.
- Li J Y, Hu Y H, Vlassak J J, Suo Z G. 2012. Experimental determination of equations of state for ideal elastomeric gels. *Soft Matter*, **8**: 8121-8128.
- Li L P, Buschmann M D, Shirazi-Adl A. 2003. Strain-rate dependent stiffness of articular cartilage in unconfined compression. *Journal of Biomechanical Engineering*, **125**: 161-168.
- Li L P, Kazemi M. 2012. Fluid pressurization in cartilages and menisci in the normal and repaired human knees. *Modeling and Simulation in Engineering*, 277-298.
- 林奎, 杨庆生. 2008a. 智能复合材料的化学-力学完全耦合理论及有限元计算. 力学季刊, **29**: 8-14 (Lin L, Yang Q S. 2008a. Theory and FEM calculation for full chemo-Mechanical coupling behavior of smart material. *Chinese Quarterly of Mechanics*, **29**: 8-14).
- 林奎, 杨庆生. 2008b. 化学-力学耦合理论与数值方法. 固体力学学报, **29**: 7-12. (Lin L, Yang Q S. 2008b. The basic equations of chemo-mechanical coupling and the corresponding numerical analysis. *Acta Mechanica Solida Sinica*, **29**: 7-12).
- Liu L W, Liu Y J, Luo X J, Li B, Leng J S. 2012. Electromechanical instability and snap-through instability of dielectric elastomers undergoing polarization saturation. *Mechanics of Materials*, **55**: 60-72.
- 刘馨燕, 严波, 刘海京. 2004. 关节软骨两相多孔介质非线性模型的有限元方法. 应用力学学报, **21**: 61-65 (Liu X Y, Yan B, Liu H J. 2004. Finite element method of nonlinear biphasic porous media model for articular cartilage. *Chinese Journal of Applied Mechanics*, **21**: 61-65).

- Liu Y J, Liu L W, Yu K, Sun S H, Leng J S. 2009. An investigation on electromechanical stability of dielectric elastomers undergoing large deformation. *Smart Materials and Structures*, **18**: 095040.
- Liu Y J, Liu L W, Zhang Z, Leng J S. 2009. Dielectric elastomer film actuators: characterization, experiment and analysis. *Smart Materials and Structures*, **18**: 095024.
- Liu Z S, Hong W, Suo Z G, Swaddiwudhipong S, Zhang Y W. 2010. Modeling and simulation of buckling of polymeric membrane thin film gel. *Computational Material Science*, **49**: S60-S64.
- Liu Z S, Swaddiwudhipong S, Hong W. 2013. Pattern formation in plants via instability theory of hydrogels. *Soft Matter*, **9**: 577-587.
- Loret B, Simoes F M F. 2010a. Elastic-growing tissues: A growth rate law that satisfies the dissipation inequality. *Mechanics of Materials*, **42**: 782-796.
- Loret B, Simoes F M F. 2010b. Effect of pH on transport properties articular cartilages. *Biomechanics and Modeling in Mechanobiology*, **9**: 45-63.
- Lu X L, Sun D D N, Guo X E, Chen F H, Lai W M, Mow V C. 2004. Indentation determined mechanochemical properties and fixed charge density of articular cartilage. *Annals of Biomedical Engineering*, **32**: 370-379.
- Lu X L, Wan L Q, Edward G X, Mow V C. 2010. A linearized formulation of triphasic mixture theory for articular cartilage, and its application to indentation analysis. *Journal of Biomechanics*, **43**: 673-679.
- Lucantonio A, Nardinocchi P. 2012. Reduced models of swelling-induced bending of gel bars. *International Journal of Solids and Structures*, **49**: 1399-1405.
- Luo R, Li H, Lam K Y. 2007. Modeling and simulation of chemoelectro-mechanical behavior of pH-electric-sensitive hydrogel. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **389**: 863-873.
- 马连华. 2012. 含流体多孔材料的细观力学与多场耦合力学. [博士论文]. 北京: 北京工业大学 (Ma L H. 2012. Micromechanics and multiphysics of porous materials. [PhD Thesis]. Beijing: Beijing University of Technology ).
- Ma L H, Yang Q S. 2012. Transient modeling on the coupled chemo-mechanical behaviors of hydrogels in an aqueous environment. In: Third International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering, Shenzhen, 840915-840915-9.
- Mann B A, Holm C, Kremer K. 2005. Swelling of polyelectrolyte networks. *The Journal of Chemical Physics*, **122**: 154903.
- Mann B A, Holm C, Kremer K. 2006. The swelling behaviour of charged hydrogels. *Macromolecular symposia*, **237**: 90-107.
- Marcombe R, Cai S Q, Hong W, Zhao X H, Lapusta Y, Suo Z G. 2010. A theory of constrained swelling of a pH-sensitive hydrogel. *Soft Matter*, **6**: 784-793.
- Meerveld J V, Molenaar M M, Huyghe J M, Baaijens F P T. 2003. Analytical solution of compression, free swelling and electrical loading of saturated charged porous media. *Transport in Porous Media*, **50**: 111-126.
- Meng H, Li G Q. 2013. A review of stimuli-responsive shape memory polymer composites. *Polymer*, **54**: 2199-2221.
- Mow V C, Kuei S C, Lai W M, Armstrong C G. 1980. Biphasic creep and stress relaxation of articular cartilage in compression: theory and experiments. *Journal of Biomechanical Engineering*, **102**: 73-84.
- Mulay S S, Li H, See S. 2010. On the development of adaptive random differential quadrature method with an error recovery technique and its application in the locally high gradient problems. *Computational*



- Mechanics*, **45**: 467-493.
- Nolan Wilson A, Guiseppi-Elie A. 2013. Bioresponsive hydrogels. *Advanced Healthcare Materials*, **2**: 520-532.
- Nowinski J L. 1972. Stress concentration around a cylindrical cavity in a bone treated as a poroelastic body. *Acta Mechanica*, **13**: 281-292.
- Ohmine I, Tanaka T. 1982. Salt effects on the phase transition of ionic gels. *The Journal of Chemical Physics*, **77**: 5725-5729.
- Orlov Y, Xu X P, Maurer G. 2006. Equilibrium swelling of n-isopropylacrylamide based ionic hydrogels in aqueous solutions of organic solvents: comparison of experiment with theory. *Fluid Phase Equilibria*, **249**: 6-16.
- Orlov Y, Xu X P, Maurer G. 2007. An experimental and theoretical investigation on the swelling of n-isopropyl acrylamide based ionic hydrogels in aqueous solutions of (sodium chloride or disodium hydrogen phosphate). *Fluid Phase Equilibria*, **254**: 1-10.
- Park H S, Suo Z G, Zhou J X, Klein P A. 2012. A dynamic finite element method for inhomogeneous deformation and electromechanical instability of dielectric elastomer transducers. *International Journal of Solids and Structures*, **49**: 2187-2194.
- Peeva P D, Million N, Ulbricht M. 2012. Factors affecting the sieving behavior of anti-fouling thin-layer cross-linked hydrogel polyethersulfone composite ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, **390**: 99-112.
- Pérez del Palomar A, Doblar M. 2007. An accurate simulation model of anteriorly displaced TMJ discs with and without reduction. *Medical Engineering & Physics*, **29**: 216-226.
- Qin Q H. 2007. Multi-field bone remodeling under axial and transverse loads. *New Research on Biomaterials*, 49-91.
- Qin Q H, Yang Q S. 2008. Macro-micro Theory on Multifield Behaviour of Heterogeneous Materials, Beijing: Higher Education Press, Springer.
- Rivero R E, Molina M A, Rivarola C R, Barbero C A. 2014. Pressure and microwave sensors/actuators based on smart hydrogel/conductive polymer nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **190**: 270-278.
- Romero M R, Arrua R D, Alvarez Igarzabal C L, Hilder E F. 2013. Valve based on novel hydrogels: From synthesis to application. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **188**: 176-184.
- Roogers G E. 1994. Introduction to Coordination, Solid State and Descriptive Inorganic Chemistry, New York: McGraw-Hill.
- Scharfer P, Schabel W, Kind M. 2007. Mass transport measurements in membranes by means of in situ raman spectroscopy-first results of methanol and water profiles in fuel cell membranes. *Journal of Membrane Science*, **303**: 37-42.
- Scharfer P, Schabel W, Kind M. 2008. Modelling of alcohol and water diffusion in fuel cell membranes. *Chemical Engineering Science*, **63**: 4676-4684.
- Schroeder Y, Wilson W, Huyghe J M, Baaijens F P. 2006. Osmoviscoelastic finite element model of the intervertebral disc. *European Spine Journal*, **15**: 361-371.
- Shahinpoor M. 1995. Micro-electro-mechanics of ionic polymeric gels as electrically controllable artificial muscles. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **6**: 307-314.
- Shi G H, Yang Q S, He X Q. 2013. Analysis of intelligent hinged shell structures: deployable deformation

- and shape memory effect. *Smart Materials and Structures*, **22**: 125018.
- Shi G H, Yang Q S, He X Q, Liew K M. 2013. A three-dimensional constitutive equation and finite element method implementation for shape memory polymers. *CMES: Computer Modeling in Engineering & Sciences*, **90**: 339-358.
- Shiga T, Kurauchi T. 1990. Deformation of polyelectrolyte gels under the influence of electric field. *Journal of Applied Polymer Science*, **39**: 2305-2320.
- Siboni M H, Ponte Castañeda P. 2014. Fiber-constrained, dielectric-elastomer composites: Finite-strain response and stability analysis. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **68**: 211-238.
- Snijders H, Huyghe J M, Janssen J D. 1995. Triphasic finite element model for swelling porous media. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, **20**: 1039-1046.
- Spilker R L, Suh J K, Mow V C. 1992. A finite element analysis of the indentation stress-relaxation response of linear biphasic articular cartilage. *Journal of Biomechanical Engineering*, **114**: 191-201.
- Sun D N, Gu W Y, Guo X E, Lai W M, Mow V C. 1999. A mixed finite element formulation of triphasic mechano-electrochemical theory for charged, hydrated biological soft tissues. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, **45**: 1375-1402.
- Sundaresan V B, Leo D J. 2005. Chemo-mechanical model of biological membranes for actuation mechanisms. In: *Smart Structures and Materials*, San Diego, 108-118.
- Suo Z G, Zhao X H, Greene W H. 2008. A nonlinear field theory of deformable dielectrics. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **56**: 467-486.
- Suthar K J, Mancini D C, Ghantasala M K. 2010. Simulation of the effect of different parameters on the swelling characteristics of a pH-sensitive hydrogel. In: *SPIE Smart Structures and Materials+ Nondestructive Evaluation and Health Monitoring*, San Diego, 764418-764418-10.
- Tian H, Yang Q S. 2012. Analytical solutions for smart materials with chemo-mechanical couplings. In: *Third International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering*, Shenzhen, 84091Y-84091Y-7.
- Van Loon R, Huyghe J M, Wijlaars M W, Baaijens F P T. 2003. 3D FE implementation of an incompressible quadriphasic mixture model. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, **57**: 1243-1258.
- Wallmersperger T, Ballhause D. 2008. Coupled chemo-electro-mechanical finite element simulation of hydrogels: II. Electrical stimulation. *Smart Materials and Structures*, **17**: 045012.
- Wallmersperger T, Ballhause D, Kraplin B, Nther M, Gerlach G. 2009. Coupled multi-field formulation in space and time for the simulation of intelligent hydrogels. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **20**: 1483-1492.
- Wallmersperger T, Ballhause D, Kröplin B, Göther M, Shi Z M, Gerlach G. 2008. Coupled chemo-electro-mechanical simulation of polyelectrolyte gels as actuators and sensors. In: *The 15th International Symposium on: Smart Structures and Materials & Nondestructive Evaluation and Health Monitoring*, San Diego, 69270Y-69270Y-10.
- Wallmersperger T, Keller K, Kröplin B, Göther M, Gerlach G. 2011. Modeling and simulation of pH-sensitive hydrogels. *Colloid and Polymer Science*, **289**: 535-544.
- Wallmersperger T, Kroeplin B, Holdenried J, Guelch R W. 2001. Coupled multifield formulation for ionic polymer gels in electric fields. In: *SPIE's 8th Annual International Symposium on Smart Structures and Materials*, Newport Beach, 264-275.

- Wallmersperger T, Kröplin B, Gülch R W. 2004. Coupled chemo-electro-mechanical formulation for ionic polymer gels-numerical and experimental investigations. *Mechanics of Materials*, **36**: 411-420.
- 王鹏飞, 刘少宝, 周进雄, 卢天健, 徐峰. 2013. 自振荡凝胶的动力学模型及可控性分析. *力学学报*, **45**: 888-896 (Wang P F, Liu S B, Zhou J X, Lu T J, Xu F. 2013. Dynamic model of self-oscillating gels and the controllability analysis. *Acta Mechanica Sinica*, **45**: 888-896).
- Wang P F, Zhou J X, Li M E, Xu F, Lu T J. 2010. Nonlinear dynamics of self-oscillating polymer gels. *Science China Technological Sciences*, **53**: 1862-1868.
- Wang Y N, Qin Q H. 2012. A theoretical study of bone remodelling under PEMF at cellular level. *Computer Methods in Biomechanics and Biomedical Engineering*, **15**: 885-897.
- White E M, Yatvin J, Grubbs J B, Bilbrey J A, Locklin J. 2013. Advances in smart materials: Stimuli-responsive hydrogel thin films. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, **51**: 1084-1099.
- Williamson A K, Chen A C, Sah R L. 2001. Compressive properties and function-composition relationships of developing bovine articular cartilage. *Journal of Orthopaedic Research*, **19**: 1113-1121.
- Wilson W, Van Donkelaar C C, Huyghe J M. 2005. A comparison between mechano-electrochemical and biphasic swelling theories for soft hydrated tissues. *Transactions of the ASME-K-Journal of Biomechanical Engineering*, **127**: 158-165.
- Wu Z, Zhong Z. 2013. Inhomogeneous equilibrium swelling of core-shell coating gels, *Soft Materials*, **11**: 215-220.
- Xiao Z P, Li M E, Zhou J X. 2012. Surface instability of a swollen cylinder hydrogel. *Acta Mechanica Solida Sinica*, **25**: 550-556.
- Yan H X, Jin B. 2012. Influence of environmental solution pH and microstructural parameters on mechanical behavior of amphoteric pH-sensitive hydrogels. *The European Physical Journal E*, **35**: 1-11.
- Yan H X, Jin B. 2013. Equilibrium swelling of a polyampholytic pH-sensitive hydrogel. *The European Physical Journal E*, **36**: 1-7.
- Yang Q S, Cui C Q, Lu X Z. 2004. A MFE model for thermo-electro-chemo-mechanical coupled problem. In: Proceedings of the WCCM6, Beijing.
- Yang Q S, Cui C Q, Lu X Z. 2005. A General procedure for modeling physicochemical coupling behavior of advanced materials-Part I: theory. *Multidisciplinary Modeling in Materials and Structures*, **1**: 223-230.
- Yang Q S, Liu B S, Ma L H. 2008. A theory and numerical method for chemo-mechanical coupling behavior of heterogeneous materials. In: Proceedings of the Second International Conference on Heterogeneous Materials Mechanics, Huangshan, 369-373.
- Yang Q S, Liu B S, Meng L T. 2009. A phenomenological theory and numerical procedure for chemo-mechanical coupling behavior of hydrogel. *CMC-Computers Materials & Continua*, **12**: 39-55.
- Yang Q S, Liu X, Leng F F. 2009. Effective thermo-mechanical properties and shape memory effect of CNT/SMP composites. In: Second International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering, Weihai, 74932U-74932U-13.
- 杨庆生, 马连华, 刘宝胜. 2010. 一种化学-力学耦合连续介质理论与数值格式. *力学学报*, **42**: 422-430 (Yang Q S, Ma L H, Liu B S. 2010. A continuum theory and chemo-mechanical numerical procedure for coupling behavior. *Acta Mechanica Sinica*, **42**: 422-430).
- Yang Q S, Ma L H, Shang J J. 2013. The chemo-mechanical coupling behavior of hydrogels incorporating entanglements of polymer chains. *International Journal of Solids and Structures*, **50**: 2437-2448.
- 杨庆生, 秦庆华, 马连华. 2010. 多孔介质的热-电-化-力学耦合理论及应用. *固体力学学报*, **31**: 6.

- 587-602 (Yang Q S, Qin Q H, Ma L H. 2010. Thermo-electro-chemo-mechanical coupling theory and its application in porous media. *Acta Mechanica Solida Sinica*, **31**: 587-602 ).
- Yang Q S, Qin Q H, Ma L H, Lu X Z, Cui C Q. 2010. A theoretical model and finite element formulation for coupled thermo-electro-chemo-mechanical media. *Mechanics of Materials*, **42**: 148-156.
- Yang Q S, Tian H. 2012. Analytical solution for one-dimensional chemo-mechanical coupling behavior of intelligent polymer gel. In: Third International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering, Shenzhen, 840928-840928-6.
- Yang Q S, Tian H, Qin Q H. 2014. Analytical solutions for one-dimensional chemo-mechanical coupling problem. *Acta Mechanica Solida Sinica*, **27**: 137-145.
- 尹鹿, 袁振, 倪勇, 李华, 何陵辉. 2005. 数值模拟离子强度敏感水凝胶的多场特性. *力学学报*, **37**: 363-367 (Yin L, Yuan Z, Ni Y, Li H, He L H. 2005. Numerical simulation of multi-physics characteristic of hydrogels in salt solutions. *Acta Mechanica Sinica*, **37**: 363-367).
- Zalachas N, Cai S Q, Suo Z G, Lapusta Y. 2013. Crease in a ring of a pH-sensitive hydrogel swelling under constraint. *International Journal of Solids and Structures*, **50**: 920-927.
- Zhang J P, Zhao X H, Suo Z G, Jiang H Q. 2009. A finite element method for transient analysis of concurrent large deformation and mass transport in gels. *Journal of Applied Physics*, **105**: 093522-093522-9.
- Zhang Q, Yang Q S. 2012. Recent advance on constitutive models of thermal-sensitive shape memory polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, **123**: 1502-1508.
- Zhang Q Y, Fang Z, Cao Y, Du H M, Wu H, Beuerman R, Chan-Park M B, Duan H W, Xu R. 2012. High refractive index inorganic-organic interpenetrating polymer network (IPN) hydrogel nanocomposite toward Artificial Cornea Implants. *ACS Macro Letters*, **1**: 876-881.
- Zhao X H, Suo Z G. 2007. Method to analyze electromechanical stability of dielectric elastomers. *Applied Physics Letters*, **91**: 061921.
- Zhou J X, Hong W, Zhao X H, Zhang Z Q, Suo Z G. 2008. Propagation of instability in dielectric elastomers. *International Journal of Solids and Structures*, **45**: 3739-3750.

(责任编辑: 赵亚溥)

## Advances in research on thermo-electro-chemo-mechanical coupling problem for intelligent soft materials\*

YANG Qingsheng<sup>†</sup>   WEI Wei   MA Lianhua

Department of Engineering Mechanics, Beijing University of Technology,  
Beijing 100124, China

**Abstract** This paper presents an overview of research on multi-field coupled mechanics for typical intelligent soft materials, including polymer gels, hydrogels biological soft tissues and so on. Attention is paid to the fundamental theory and research methods of thermo-electro-chemo-mechanical coupling behavior for such materials. The typical progresses on this issue in research groups over the world are reviewed. Based on phenomenological thermodynamics theory and Hamilton principle, a general theory framework on thermo-electro-chemo-mechanical coupling problem is established. Focusing on chemo-mechanical constitutive laws and governing equations, from Hamilton principle and its closeness is proved. The finite element formulation and one-dimensional analytical solution of the chemo-mechanical coupled systems are obtained. Several numerical examples are used to illustrate the multi-field coupled behavior of hydrogels and articular cartilages. Finally, the research topics and trends in future on the multi-field coupling for intelligent soft materials are discussed.

**Keywords** intelligent soft materials, thermo-electro-chemo-mechanical coupling, chemo-mechanical coupling, constitutive equations, Hamilton's principle, finite element method

---

Received: 9 December 2013; accepted: 24 June 2014; online: 25 August 2014

\* Natural Science Foundation of China (10272006, 30470439, 10872011, 11172012), Natural Science Foundation of Beijing (3092006), Education of China (20101103110005).

<sup>†</sup> E-mail: qsyang@bjut.edu.cn

cite this article as: Yang Q S, Wei W, Ma L H. Advances in research on thermo-electro-chemo-mechanical coupling problem for intelligent soft materials. *Advances in Mechanics*, 2014, 44: 201404

© 2014 *Advances in Mechanics*.



杨庆生, 北京工业大学固体力学教授, 国家级基础力学教学团队负责人, 北京市教学名师. 兼任中国复合材料学会常务理事, 中国复合材料学会力学专业委员会副主任, 《复合材料学报》编委. 长期从事复合材料细观力学及智能材料多场耦合力学领域的研究工作, 近年来在智能与生物材料的多物理耦合行为, 特别是化学-力学耦合问题的理论与数值研究方面取得显著进展. 曾在香港大学、德国 Siegen 大学、澳大利亚国立大学等从事访问研究. 承担和完成多项国家自然科学基金项目、教育部博士点基金项目和国家科技支撑计划项目. 获得北京市科学技术奖 2 项. 出版学术专著 2 部 (其中 1 部为中、英文双版), 译著 1 本, 教材 4 本, 其中 2 本被评为北京市高等教育精品教材. 在国内外主要学术刊物和会议上发表论文 200 多篇, 被 SCI、EI 和 ISTP 检索系统收入 80 多篇.