

МЕХАНИКА

УДК 536.758

В. В. Белов, доцент (БГТУ); В. Б. Немцов, профессор (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА КРИВУЮ РАСТЯЖЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРА

Для выяснения эффектов, обусловленных учетом в разложении потенциальной энергии упругих сил членов выше квадратичного, используется статистический подход, в рамках которого эластомер рассматривается как цепочка, образованная одномерными элементами, каждый из которых может находиться в одном из двух состояний. Конфигурационный интеграл такой двухсортной системы вычисляется точно, а для потенциалов средних сил, через которые он выражается, в приближении среднего поля используются феноменологические выражения, связанные с ориентацией элементов и их деформацией, что позволяет рассчитать кривые растяжения эластомера при любых величинах ангармонизмов.

The model of an elastomer represented by the chain consisting of one-dimensional elements of two types is proposed. The model is studied on the basis of statistical-mechanical approach. The configuration integral of the systems is calculated exactly. The mean force potentials that determine this integral are calculated phenomenologically in the mean field approximation. Orientation of the elements and their deformation are taken into account. As a result the elongation of the chain as a function of load at arbitrary unharmonicity is calculated.

Введение. Построение моделей деформирования нематических эластомеров представляет собой актуальную и сложную задачу в связи с существенно нелинейными особенностями их поведения при растяжении. При решении этой задачи весьма эффективным оказался статистический подход [1, 2], в рамках которого эластомер представляется в виде цепочки, образованной N одномерными элементами, каждый из которых может находиться в одном из двух состояний.

В первом случае он имеет длину b_1 , а во втором – b_2 . К обоим концам молекулы приложены одинаковые по величине и противоположно направленные силы \mathbf{F} . Пусть N_1 элементов находятся в первом состоянии и N_2 элементов – во втором, так что их полное число равно $N = N_1 + N_2$, а длина цепочки $L = N_1 b_1 + N_2 b_2$.

Статистическое описание двухкомпонентной системы. Вероятность обнаружения системы, находящейся во внешнем однородном поле силы \mathbf{F} , в одном из состояний, характеризуемых числами N_1 и N_2 , имеет вид

$$W(N_1, N_2, q) = Q_N^{-1} \exp \left\{ -\beta [U(q) - N_1 \mathbf{F} \cdot \mathbf{b}_1 - N_2 \mathbf{F} \cdot \mathbf{b}_2] \right\}. \quad (1)$$

Здесь $\beta = 1/k_B T$, где k_B – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; U – потенциальная энергия системы; q – совокупность обобщенных координат, определяющих конфигурацию элементов.

Число состояний, имеющих одни и те же значения N_1 и N_2 , равно числу способов, которыми оба состояния могут быть распределены среди N элементов, т. е. равно $N! / N_1! N_2!$. В соответствии с этим нормировочный множитель определяется формулой

$$Q_N = \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1! N_2!} \int dq \exp \left\{ -\beta [U(q) - N_1 \mathbf{F} \cdot \mathbf{b}_1 - N_2 \mathbf{F} \cdot \mathbf{b}_2] \right\}. \quad (2)$$

Среднее значение длины цепочки равно

$$\langle L \rangle = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial F} \right)_{T,N}. \quad (3)$$

Для вычисления интеграла в (2) воспользуемся предложенной в работе [3] схемой описания многокомпонентных систем: рассматриваемая модель представляет собой двухсортную систему. Конфигурационный интеграл определяется обычным образом:

$$Q(N_1, N_2) = \int_V d1 \dots \int_V dN \exp(-\beta U). \quad (4)$$

Цифрами обозначены обобщенные координаты элементов, а через V – соответствующий объем. Пронумеруем элементы системы так, чтобы номера от 1 до N_1 соответствовали частичкам 1-го сорта, а от $N_1 + 1$ до $N_1 + N_2$ – 2-го сорта. Тогда конфигурационный интеграл (4) можно представить в виде (греческие символы обозначают сорта частиц)

$$Q(N_1, N_2) = \prod_{\lambda} \prod_{i_{\lambda}} \int_V d i_{\lambda} \exp(-\beta U). \quad (5)$$

Если ввести частичные функции распределения для такой системы

$$f_{\mu}(i) = \prod_{i_{\mu} \neq i} \int_V d i_{\mu} \prod_{\lambda \neq \mu} \prod_{i_{\lambda}} \int_V d i_{\lambda} \exp(-\beta U), \quad (6)$$

то окажется, что конфигурационный интеграл (5) можно выразить через них

$$Q(N_1, N_2) = \int_V d i f_{\mu}(i) \quad (7)$$

независимо от сортов частиц, по координатам которых выполняется интегрирование.

Выбрав соответствующие обезразмеривающие множители, представим введенные функции распределения в экспоненциальной форме. Из выражения (6) следует, что функция $f_{\mu}(i)$ имеет размерность объема в степени $N - 1$. Поскольку $(N - 1)$ – кратное интегрирование в (6) состоит из $N_{\mu} - 1$ интегрирований по частицам сорта μ и N_{λ} интегрирований по всем остальным, выберем указанный множитель в виде

$$\left(Q_{\mu}^{N_{\mu}-1} \prod_{\lambda \neq \mu} Q_{\lambda}^{N_{\lambda}} \right)^{-1}, \text{ где величины } Q_{\lambda} \text{ имеют раз-}$$

мерность объема. Тогда можно написать

$$f_{\mu}(i) = Q_{\mu}^{-1} \prod_{\lambda} Q_{\lambda}^{N_{\lambda}} \exp[-\beta \phi_{\mu}(i)], \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} \exp[-\beta \phi_{\mu}(i)] &= \left(Q_{\mu}^{-1} \prod_{\sigma} Q_{\sigma}^{N_{\sigma}} \right)^{-1} \times \\ &\times \prod_{i \neq i} \int_V d i_{\mu} \prod_{\lambda \neq \mu} \prod_{i} \int_V d i_{\lambda} \exp(-\beta U). \end{aligned} \quad (9)$$

Величина $\phi_{\mu}(i)$ имеет смысл потенциала средней силы, действующей на данную частицу со стороны всех остальных.

Подставив (8) в (7), получим

$$Q(N_1, N_2) = Q_{\mu}^{-1} \prod_{\lambda} Q_{\lambda}^{N_{\lambda}} \int_V d i \exp[-\beta \phi_{\mu}(i)]. \quad (10)$$

Поскольку последнее выражение должно быть справедливым для любого значения μ , в качестве Q_{μ} необходимо выбрать фигурирующий в (10) интеграл. Тогда

$$Q(N_1, N_2) = \prod_{\lambda} \left\{ \int_V d i \exp[-\beta \phi_{\lambda}(i)] \right\}^{N_{\lambda}}. \quad (11)$$

Применительно к рассматриваемой двухсортной системе во внешнем поле последнее равенство приобретает вид

$$Q(N_1, N_2) = Q_1^{N_1} Q_2^{N_2}. \quad (12)$$

При этом

$$Q_1 = \int_V d q \exp\{-\beta[\phi_1(q) - \mathbf{F} \cdot \mathbf{b}_1]\}, \quad (13)$$

$$Q_2 = \int_V d q \exp\{-\beta[\phi_2(q) - \mathbf{F} \cdot \mathbf{b}_2]\}. \quad (14)$$

Формула (12) и определяет интеграл в (2), т. е.

$$Q_N = \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1! N_2!} Q_1^{N_1} Q_2^{N_2} = (Q_1 + Q_2)^N. \quad (15)$$

Полученное выражение является точным, но проблема состоит в том, что введенные потенциалы средних сил неизвестны. Их определение связано с решением цепочки интегральных уравнений, связывающей функции различных порядков, и, стало быть, с необходимостью использования того или иного способа замыкания этой цепочки.

Как и в работах [1, 2], примем некоторые упрощающие предположения и физически оправданные соображения для отыскания этих величин. В качестве первого сделаем предположение, что все элементы эластомера находятся в самосогласованном среднем поле всех остальных. Далее будем считать, что первое состояние связано с ориентацией звеньев цепи и энергия его определяется формулой

$$U_1 = -\frac{3}{2} a p \cos^2 \vartheta, \quad (16)$$

где a – энергетический параметр; ϑ – угол между осью элемента и силой \mathbf{F} ; p – параметр порядка, определяемый как среднее значение второго полинома Лежандра:

$$p = \langle P_2(\vartheta) \rangle = \langle \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \rangle. \quad (17)$$

Отождествим эту энергию с потенциалом средних сил в состоянии типа 1, т. е.

$$\beta \phi_1 = \beta U_1 = -\frac{3}{2} \beta a p \cos^2 \vartheta. \quad (18)$$

Тогда функция распределения по ориентациям примет вид

$$\begin{aligned} f_1(\vartheta) &= Q_1^{-1} \exp[\beta(\mathbf{F} \cdot \mathbf{b}_1 - \phi_1)] = \\ &= Q_1^{-1} \exp\left[\beta\left(F b_0 + \frac{3}{2} a p \cos \vartheta\right) \cos \vartheta\right], \end{aligned} \quad (19)$$

где $b_0 = |\mathbf{b}_1|$ – длина элемента в недеформированном состоянии, а константа Q_1 составит

$$\begin{aligned} Q_1 &= 2 \pi b_0 \int_0^{\pi} d \vartheta \sin \vartheta \times \\ &\times \exp\left[\beta\left(F b_0 + \frac{3}{2} a p \cos \vartheta\right) \cos \vartheta\right]. \end{aligned} \quad (20)$$

Используя (17) и (19), получим уравнение для нахождения параметра порядка:

$$\begin{aligned} p = \pi b_0 \int_0^\pi (3 \cos^2 \vartheta - 1) f_1(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta = \\ = \frac{\pi b_0}{Q_1} \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta (3 \cos^2 \vartheta - 1) \times \\ \times \exp \left[\beta \left(Fb_0 + \frac{3}{2} ap \cos \vartheta \right) \cos \vartheta \right]. \quad (21) \end{aligned}$$

Далее будем считать, что второе состояние определяется деформацией (растяжением-сжатием) звеньев эластомера, в выражении для энергии которой учтем ангармонизмы до четвертого порядка

$$U_2 = \frac{1}{2} c \lambda^2 + c_3 \lambda^3 + c_4 \lambda^4, \quad (22)$$

где $\lambda = b - b_0$, а b – длина мономера в деформированном состоянии.

Положим, что потенциал средней силы этого состояния равен энергии (22). Тогда соответствующая функция распределения будет иметь вид

$$f_2(b) = Q_2^{-1} \exp \left[\beta \left(Fb - \frac{c \lambda^2}{2} - c_3 \lambda^3 - c_4 \lambda^4 \right) \right], \quad (23)$$

где нормировочный множитель определяется из условия

$$4\pi \int db f_2(b) = 1. \quad (24)$$

Из-за наличия в подынтегральной функции экспоненциально убывающего множителя пределы интегрирования в (24) можно считать бесконечными, но даже и в этом случае приходится прибегать к численным процедурам.

Подставив (15) в (3) с использованием (20), получим

$$\langle L \rangle = \frac{N}{\beta} \frac{Q'_1 + Q'_2}{Q_1 + Q_2}, \quad (25)$$

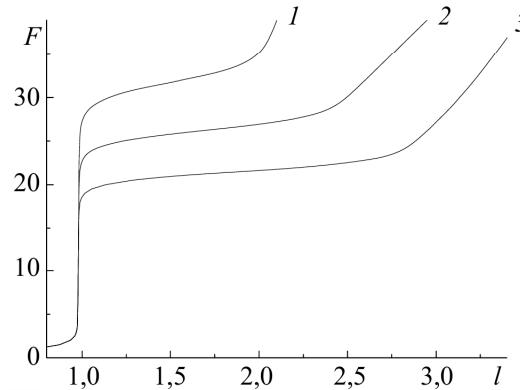
$$\begin{aligned} Q'_1 = 2\pi \beta b_0^2 \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \cos \vartheta \times \\ \times \exp \left[\beta \left(Fb_0 + \frac{3}{2} ap \cos \vartheta \right) \cos \vartheta \right], \quad (26) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{Q'_2}{4\pi\beta} = \\ = \int db b \exp \left[\beta \left(Fb - \frac{c \lambda^2}{2} - c_3 \lambda^3 - c_4 \lambda^4 \right) \right]. \quad (27) \end{aligned}$$

Штрихом здесь обозначена производная по F – величине растягивающей силы.

Подставив (20), выражение для Q_2 , следующее из (24), (26) и (27) в (25), можно рассчитать зависимость относительной средней длины, приходящейся на один элемент $l = \langle L \rangle / Nb_0$, от растягивающего усилия F .

Тестовые расчеты проводились при значениях $a = 13,62$ Дж, $T = 300$ К. На рисунке представлены результаты при следующем выборе ангармонизмов: $c_3 = c/3$, $c_4 = c_3/4$ (кривые 1 и 3). Там же представлена кривая 2, соответствующая гармоническому приближению.



Кривые растяжения эластомера:

$$\begin{aligned} 1 - c_3 > 0; \\ 2 - c_3 = c_4 = 0; \\ 3 - c_3 < 0 \end{aligned}$$

Заключение. На всех кривых растяжения имеется характерное плато, ширина и высота которого существенно зависят от величин ангармонизмов и знака при кубическом члене.

Литература

- Белов, В. В. Статистическая модель растяжения эластомеров / В. В. Белов, В. Б. Немцов // ИФЖ. – 2009. – Т. 82, № 5. – С. 999–1003.
- Белов, В. В. Статистическая теория нелинейного упругого деформирования эластомеров / В. В. Белов, В. Б. Немцов // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. – 2009. – Вып. XVII. – С. 30–32.
- Белов, В. В. Новые интегральные уравнения для жидких смесей / В. В. Белов // Докл. акад. наук БССР. – 1988. – Т. 32, № 6. – С. 500–503.

Поступила в редакцию 31.03.2010