УДК 536.758

В. В. Белов, доцент; В. Б. Немцов, профессор

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ НЕЛИНЕЙНОГО УПРУГОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

By calculation of configuration integral for system, which elements can be in two condition, at the description of interaction in approach of an average field the statistical description of an elastic stretching elastomer is given at the large deformations.

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, 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 – $L = N_1 b_1 + N_2 b_2$.

Эластомер как двухкомпонентная система. Вероятность обнаружения системы, находящейся во внешнем однородном поле силы $\mathbf{F}$, в одном из состояний, характеризуемых числами N_1 и N_2, имеет вид

$$W = (N_1, N_2, q) =$$

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

Здесь $\beta = 1/k_{\text{B}}T$; 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

$$Q_N = \sum_{N_1=0}^{N} \frac{N!}{N_1!N_2!} \int dq \exp\left\{-\beta\left[U(q) - \right.\right.$$

$$\left.\left. - N_1 \mathbf{F}\cdot\mathbf{b}_1 - N_2 \mathbf{F}\cdot\mathbf{b}_2\right]\right\}. \quad (2)$$

Среднее значение длины цепочки равно

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

Для вычисления интеграла в (2) воспользуемся предложенной в работе [1] схемой описания многокомпонентных систем: рассматриваемая модель представляет собой двухсортную систему. Конфигурационный интеграл рассчитывается обычным образом:

$$Q(N_1, N_2) = \int_V d_1 \ldots \int_V dN \exp(-\beta U). \quad (4)$$

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

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

Если ввести частичные функции распределения для такой системы

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

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

$$Q(N_1, N_2) = \int_V di f_\mu(i) \quad (7)$$

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

$$\left(Q_\mu^{N_\mu - 1} \prod_{\lambda \neq \mu} Q_\lambda^{N_\lambda}\right)^{-1},$$

где величины Q_λ имеют размерность объема. Тогда можно написать

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

где

$$\exp\left[-\beta\varphi_\mu(i)\right]=\left(Q_\mu^{-1}\prod_\sigma Q_\sigma^{N_\sigma}\right)^{-1}\times$$

$$\times\prod_{i_\mu\neq i}\int_V di_\mu\prod_{\lambda\neq\mu}\prod_{i_\lambda}\int_V di_\lambda\exp(-\beta U). \qquad (9)$$

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

Подставив (8) в (7), получим

$$Q(N_1,N_2)=Q_\mu^{-1}\prod_\lambda Q_\lambda^{N_\lambda}\int_V di\exp\left[-\beta\varphi_\mu(i)\right]. \qquad (10)$$

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

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

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

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

При этом

$$Q_1=\int_V dq\exp\left\{-\beta\left[\varphi_1(q)-\mathbf{F}\cdot\mathbf{b}_1\right]\right\}, \qquad (13)$$

$$Q_2=\int_V dq\exp\left\{-\beta\left[\varphi_2(q)-\mathbf{F}\cdot\mathbf{b}_2\right]\right\}. \qquad (14)$$

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

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

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

В данной работе мы 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

$$U_1=-\frac{3}{2}ap\cos^2\vartheta, \qquad (16)$$

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

$$p=\langle P_2(\vartheta)\rangle=\left\langle\frac{1}{2}\left(3\cos^2\vartheta-1\right)\right\rangle; \qquad (17)$$

a – энергетический параметр.

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

$$\beta\varphi_1=\beta U_1=-\frac{3}{2}\beta ap\cos^2\vartheta. \qquad (18)$$

Тогда функция распределения по ориентациям примет вид

$$f_1(\vartheta)=Q_1^{-1}\exp[\beta(\mathbf{F}\cdot\mathbf{b}_1-\varphi_1)]=$$

$$=Q\,\exp\left[\beta\left(Fb+\frac{3}{2}ap\cos\vartheta\right)\cos\vartheta\right], \qquad (19)$$

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

$$Q_1=2\pi b_0\int_0^\pi d\vartheta\sin\vartheta\times$$

$$\times\exp\left[\beta\left(Fb_0+\frac{3}{2}ap\cos\vartheta\right)\cos\vartheta\right]. \qquad (20)$$

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

$$p=\pi b_0\int_0^\pi(3\cos^2\vartheta-1)f_1(\vartheta)\sin\vartheta d\vartheta=$$

$$=\frac{\pi b_0}{Q_1}\int_0^\pi d\vartheta\sin\vartheta(3\cos^2\vartheta-1)\times$$

$$\times\exp\left[\beta\left(Fb_0+\frac{3}{2}ap\cos\vartheta\right)\cos\vartheta\right]. \qquad (21)$$

Далее будем считать, что второе состояние определяется деформацией (растяжением-сжатием) звеньев эластомера, энергия которой в линейном приближении задается следующим соотношением:

$$U_2=\frac{1}{2}c(b-b_0)^2, \qquad (22)$$

где b – длина мономера в деформированном состоянии.

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

$$f_2(b)=Q_2^{-1}\exp\left[\beta Fb-\frac{\beta c(b-b_0)^2}{2}\right], \qquad (23)$$

где нормировочный множитель определяется следующим соотношением:

$$Q_2 = 4\pi\int db \exp\left[\beta F b - \frac{\beta c(b-b_0)^2}{2}\right]. \quad (24)$$

Из-за наличия в подынтегральной функции экспоненциально убывающего множителя пределы интегрирования в (24) можно считать бесконечными. Если ввести обозначения $\gamma = \beta F b_0$, $\alpha = \frac{\beta c b_0^2}{2}$, $\varepsilon = \frac{b-b_0}{b_0}$, то выражение (24) примет вид

$$Q_2 = 4\pi b_0\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\exp\left[\gamma\left(1+\frac{\gamma}{4\alpha}\right)\right]. \quad (25)$$

Параметр α определим из условия $b_0 = \sqrt{<b^2>}$ при нулевой растягивающей силе, в результате чего $\alpha = \beta b_0^2/2$.

Подставив (15) в (3) с использованием (20) и (25), получим

$$<L> = \frac{N}{\beta}\frac{Q_1' + Q_2'}{Q_1 + Q_2}, \quad (26)$$

$$Q_1' = 2\pi\beta b_0^2\int_0^{\pi} d\vartheta \sin\vartheta\cos\vartheta \times$$

$$\times\exp\left[\left(\gamma + \frac{3}{2}ap\cos\vartheta\right)\cos\vartheta\right], \quad (27)$$

$$Q_2' = 4\pi\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\beta b_0^2\left(1+\frac{\gamma}{2\alpha}\right)\exp\left[\gamma\left(1+\frac{\gamma}{4\alpha}\right)\right]. \quad (28)$$

Штрихом здесь обозначена производная по F – величине растягивающей силы.

Подставив (20), (25), (27) и (28) в (26), можно рассчитать зависимость относительной средней длины, приходящейся на один элемент $l = <L>/Nb_0$, от растягивающего усилия F.

Расчеты проводились при значении параметров a = 13,62 Дж, T = 300 К, а результаты представлены на рисунке.

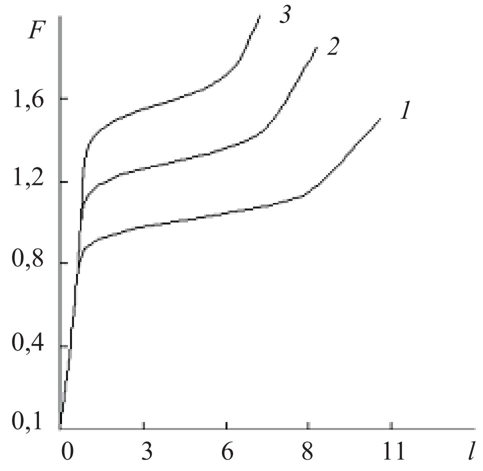

Рисунок. Кривые растяжения эластомера:
1 – $b_0 = 4\cdot10^{-10}$ м; *2* – $b_0 = 5\cdot10^{-10}$ м;
3 – $b_0 = 6\cdot10^{-10}$ м

Заключение. На кривой растяжения имеется характерное плато, ширина которого существенно зависит от длины элемента в недеформированном состоянии b_0: с уменьшением последнего плато расширяется при меньших значениях растягивающего усилия.

Полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными [2].

Литература

1. Белов, В. В. Новые интегральные уравнения для жидких смесей / В. В. Белов // Докл. акад. наук БССР. – 1988. – Т. 32, № 6. – С. 500–503.

2. Treloar, L. R. The mechanics of rubber elasticity / L. R. Treloar // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1976. – Vol. 351. – P. 3001–3030.