УДК 531.9:532.738

В.Б. Немцов, профессор; А.В. Ширко, аспирант

ВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ МОДУЛИ УПРУГОСТИ НЕМАТИЧЕСКИХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Theory of high-frequency elastic module for nematic elastomers is developed.

Эластомеры представляют сетчатые системы длинных цепных молекул с поперечными связями. Они способны к очень большим упругим деформациям [1–4]. Если указанные цепные молекулы обладают жесткими фрагментами, способными к ориентационному упорядочению, возникает новое качественное состояние – жидкокристаллические эластомеры, в частности нематические эластомеры, см. напр. [5]. Примечательной особенностью таких материалов является то, что благодаря зависимости энергии деформации от ориентационного порядка эти среды способны к спонтанному изменению формы и размеров [5].

Рассматриваемые эластомеры принадлежат к классу систем с несимметричным тензором напряжений, они так же подвержены действию моментных напряжений. Эти среды называются асимметричными или полярными средами. Кинематика их описывается независимыми полями смещений и собственных поворотов частиц среды. В результате тензор малых деформаций определяется выражением, представленным в работах [6, 7],

$$\varepsilon_{ij} = e_{ij} + (\varphi_s - \phi_s)\varepsilon_{sij},$$

которое определяется суммой тензора линейной деформации e_{ij} и тензора линейного поворота $(\varphi_s - \phi_s)\varepsilon_{sij}$ (здесь ε_{sij} – тензор Леви –Чивиты).

Причем $\vec{\phi} = \frac{1}{2}\operatorname{rot}\vec{U}$ – вектор линейного поворота, обусловленный полем вектора смещения $\vec{U}$. Для учета внутреннего вращения сегментов цепи вводится вектор собственного вращения $\vec{\varphi}$,

Тензор линейного поворота имеет вид

$$e_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i}\right).$$

Упругая реакция среды на внешние возмущения существенно зависит от частоты внешнего воздействия. Поэтому различают низкочастотные и высокочастотные модули упругости, а также комплексные модули упругости, зависящие от упомянутой частоты.

Ранее высокочастотные модули упругости рассматривались в работах [8, 9, 10], при этом модули упругости выражены через потенциал взаимодействия структурных элементов среды и функции распределения.

Одним из методов исследования указанных свойств является изучение реакции полимеров на периодическое нагружение (периодическое деформирование). Рассматриваемые режимы деформирования называются динамическими режимами. При этом соответствующая деформация является малой, а анализ реакции среды проводится в рамках линейной теории.

Вязкоупругие свойства эластомеров при динамических режимах нагружения описываются в терминах комплексных модулей упругости [9].

Тензор напряжений записывается в виде

$$\tau_{ij}(t) = K^0_{ijkl}\varepsilon_{kl}(t) + \int_0^\infty \eta_{ijkl}(\tau)\dot{\varepsilon}_{kl}(t-\tau)\,d\tau, \qquad (1)$$

где $K^0_{ijkl}\varepsilon_{kl}$ – локально равновесный тензор напряжений; K^0_{ijkl} – равновесный тензор модулей упругости; $\dot{\varepsilon}_{kl}$ – тензор скоростей деформаций; $\eta_{ijkl}(\tau)$ – функция релаксации, являющаяся временной корреляционной функцией микроскопического тензора напряжений τ_{ij}.

Пусть компоненты тензора деформаций меняются по гармоническому закону с вещественной частотой ω:

$$\varepsilon_{kl}(t) = \varepsilon^0_{kl}e^{i\omega t}, \qquad (2)$$

где ε^0_{ij} – амплитудные значения компонент тензора деформации.

Тензор скоростей деформаций изменяется подобным образом:

$$\dot{\varepsilon}_{kl}(t-\tau) = i\omega\varepsilon^0_{kl}e^{i\omega(t-\tau)}. \qquad (3)$$

Подставляя (2) и (3) в (1), получаем следующее выражение для микроскопического тензора напряжений:

$$\tau_{ij}(t)=\left(K_{ijkl}^{0}+i\omega\int_{0}^{\infty}\eta_{ijkl}(\tau)e^{-i\omega\tau}d\tau\right)\varepsilon_{kl}^{0}e^{i\omega t}. \quad (4)$$

Из приведенного выражения видно, что компоненты тензора напряжений также как и тензор деформаций изменяются по гармоническому закону. Соответственно амплитудное значение тензора напряжений определяется следующим образом:

$$\tau_{ij}^{0}(\omega)=\left(K_{ijkl}^{0}+i\omega\int_{0}^{\infty}\eta_{ijkl}(\tau)e^{-i\omega\tau}d\tau\right)\varepsilon_{kl}^{0}. \quad (5)$$

Как можно заметить из представленной зависимости, амплитудные значения тензора напряжений являются функцией частоты нагружения.

Множитель при тензоре деформации является тензором комплексных модулей упругости, который включает в себя как упругие, так и вязкие характеристики среды:

$$K_{ijkl}(\omega)=K_{ijkl}^{0}+i\omega\int_{0}^{\infty}\eta_{ijkl}(\tau)e^{-i\omega\tau}d\tau. \quad (6)$$

Любопытно рассмотреть упругую реакцию среды при бесконечно больших скоростях деформирования, т. е. при $\omega\to\infty$. Для устранения появляющейся неопределенности введем новую переменную интегрирования:

$$y=\omega\tau.$$

Тогда $\tau=\dfrac{y}{\omega}$, $d\tau=\dfrac{dy}{\omega}$.

Следовательно, (6) можно переписать в виде

$$K_{ijkl}(\omega)=K_{ijkl}^{0}+i\int_{0}^{\infty}\eta_{ijkl}\left(\frac{y}{\omega}\right)e^{-iy}dy.$$

При $\omega\to\infty$ получаем

$$K_{ijkl}^{\infty}=K_{ijkl}^{0}+\eta_{ijkl}(0)i\int_{0}^{\infty}e^{-iy}dy.$$

Интеграл в представленном выражении в точности равен единице, и тогда тензор высокочастотных модулей упругости представляется как

$$K_{ijkl}^{\infty}=K_{ijkl}^{0}+\eta_{ijkl}(0), \quad (7)$$

где $\eta_{ijkl}(0)$ – одновременная функция релаксации, которая определяется через микроскопический тензор напряжения [12]:

$$\eta_{ijkl}(0)=\frac{\beta}{V}\iint dxdx'\left\langle\hat{\tau}_{ij}(x,0)\tilde{\tau}_{kl}(x',0)\right\rangle, \quad (8)$$

здесь $\beta=(kT)^{-1}$; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; V – объем системы; $\tilde{\tau}_{kl}$ – микроскопический тензор напряжения, который определяется по следующей формуле:

$$\tilde{\tau}_{kl}=\left(1-P_{\mu}\right)\hat{\tau}_{kl}, \quad (9)$$

где P_{μ} – оператор проектирования Мори, с помощью которого вычитается медленно меняющаяся часть тензора напряжений.

Раскрывая явный вид оператора Мори, выражение (9) можно представить в виде

$$\tilde{\tau}_{kl}=\hat{\tau}_{kl}-\frac{1}{n}\frac{\partial\tau_{kl}^{0}}{\partial\varepsilon_{mn}}\hat{\varepsilon}_{mn}=\hat{\tau}_{kl}-\frac{1}{n}K_{ijkl}^{0}\hat{\varepsilon}_{mn}, \quad (10)$$

где $n=N/V$ – концентрация жестких сегментов полимерной цепочки (здесь N – число жестких сегментов полимерной цепочки).

Существенно, что упомянутый оператор выражается через микроскопический тензор деформации $\hat{\varepsilon}_{mn}$, и далее принимается во внимание, что

$$\frac{1}{V}\int\left\langle\hat{\tau}_{ij}\hat{\varepsilon}_{mn}(x')\right\rangle dxdx'=\frac{n}{\beta}I_{ijmn},$$

где I_{ijmn} – единичный тензор.

Учитывая выражение (10), тензор высокочастотных модулей упругости (7) представляется в форме

$$K_{ijkl}^{\infty}=\frac{\beta}{V}\iint dxdx'\left\langle\hat{\tau}_{ij}(x,0)\tilde{\tau}_{kl}(x',0)\right\rangle. \quad (11)$$

Микроскопический тензор напряжений можно выразить через плотность тензорного параметра порядка [11]:

$$\begin{gathered}\hat{\tau}_{ij}(x)=2kT\chi\hat{D}_{ij}-kTbs(\chi+1)n_{j}n_{l}\hat{D}_{li}-\\-kTbs(\chi-1)n_{i}n_{l}\hat{D}_{lj},\end{gathered} \quad (12)$$

где $\chi=\dfrac{p^{2}-1}{p^{2}+1}$ – величина, характеризующая степень удлиненности молекулы; $p=c/a$ – отношение длины молекулы к ее поперечному размеру; b – величина, характеризующая интенсивность взаимодействия избранной молекулы с ее окружением; s – скалярный параметр порядка, $s=\dfrac{\overline{3\cos^{2}\theta-1}}{2}$; θ – угол между осью жесткого фрагмента полимерной цепочки и направлением директора (директор – это вектор, который определяет направление преимущественной ориентации жестких сегментов полимерных цепей).

В итоге коррелятор $\left\langle\hat{\tau}_{ij}\tilde{\tau}_{kl}\right\rangle$ сводится к линейной комбинации статических корреляторов тензорного параметра порядка. Указанный коррелятор можно представить с помощью матриц Стратановича [12]:

$$g_{ijkl} = \frac{1}{V}\int dx \int dx' \left\langle \hat{D}_{ij}(0)\hat{D}_{kl}(0)\right\rangle = \\ = \sum_{\alpha=1}^{3} g_\alpha(0) B^\alpha_{ijkl}, \tag{13}$$

где $g_\alpha(0)$ – независимый коэффициент, для которого установлены формулы в виде средних значений косинусов и синусов угла θ между осью фрагмента молекулы и директором.

Тогда тензор высокочастотных модулей упругости имеет структуру

$$\frac{K^\infty_{ijkl}}{kT} = 4\chi^2 \sum g_\alpha(0)B^\alpha_{ijkl} - 2bs\chi(\chi+1) \\ \left(n_l n_m \sum g_\alpha(0)B^\alpha_{ijkm} + n_n n_j \sum g_\alpha(0) B^\alpha_{inkl}\right) - \\ -2bs\chi(\chi-1)\left(n_k n_m \sum g_\alpha(0)B^\alpha_{ijml} + \right. \\ \left. + n_i n_n \sum g_\alpha(0) B^\alpha_{njkl}\right) + bs^2\left(\chi^2-1\right)\times \\ \times\left(n_j n_m n_n n_k \sum g_\alpha(0)B^\alpha_{imnl} + \right. \\ \left. + n_i n_n n_l n_m \sum g_\alpha(0) B^\alpha_{njmk}\right) + \\ + bs^2(\chi+1)^2 n_j n_l n_m n_n \sum g_\alpha(0)B^\alpha_{imkn} + \\ + bs^2(\chi-1)^2 n_i n_n n_l n_m \sum g_\alpha(0) B^\alpha_{njml}. \tag{14}$$

Используя явный вид матриц Стратановича, тензор $\sum g_\alpha B^\alpha_{ijkl}$ можно представить в следующем виде:

$$\sum g_\alpha B^\alpha_{ijkl} = g_1 B^{(1)}_{ijkl} + g_2 B^{(2)}_{ijkl} + g_3 B^{(3)}_{ijkl} = \\ = \left(\frac{g_2}{6} - \frac{g_1}{2}\right)\delta_{ij}\delta_{kl} + \frac{g_1}{2}\left(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}\right) + \\ + \left(\frac{g_1}{2} - \frac{g_2}{2}\right)\left(\delta_{ij}n_k n_l + \delta_{kl} n_i n_j\right) + \\ + \left(\frac{g_3}{2} - \frac{g_1}{2}\right)\left(\delta_{il}n_j n_k + \delta_{ik} n_j n_l + \delta_{jl} n_i n_k + \right. \\ \left. + \delta_{jk} n_i n_l\right) + \left(\frac{g_1}{2} + \frac{3g_2}{2} - 2g_3\right) n_i n_j n_k n_l.$$

Тогда явное выражение для тензора высокочастотных модулей упругости (14) примет вид

$$\frac{K^\infty_{ijkl}}{kT} = 2\chi^2\left(\frac{g_2}{3} - g_1\right)\delta_{ij}\delta_{kl} + 2\chi^2 g_1 \delta_{ik}\delta_{jl} + \\ + 2\chi^2 g_1 \delta_{il}\delta_{jk} + 2\chi^2\left(g_1 - g_2\left(1 - \frac{2bs}{3}\right)\right)\times \\ \times\left(\delta_{ij}n_l n_k + \delta_{kl} n_i n_j\right) + 2\left(\chi^2(g_3 - g_1) + \right. \\ \left. + \left(\frac{bs^2}{4}(\chi+1)^2 - bs\chi(\chi+1)\right)g_3\right)\delta_{ik} n_j n_l + \\ + 2\left(\chi^2(g_3-g_1) + \left(bs^2\left(\chi^2-1\right) - bs\chi^2\right)g_3\right)\times \\ \times\left(\delta_{il}n_j n_k + \delta_{jk} n_i n_l\right) + 2\left(\chi^2(g_3 - g_1) + \right. \\ \left. + \left(\frac{bs^2}{4}(\chi-1)^2 - bs\chi(\chi-1)\right)g_3\right)\delta_{jl} n_i n_k + \\ + 2\chi^2\left((g_1 + 3g_2 - 4g_3) + bs^2\left(\frac{4g_2}{3} - g_3\right) - \right. \\ \left. - 4bs(g_2 - g_3)\right) n_i n_j n_k n_l. \tag{15}$$

Примем во внимание, что для одноосной центросимметричной среды тензор K^∞_{ijkl} обладает структурой [14]:

$$K^\infty_{ijkl} = K_1\delta_{ij}\delta_{kl} + K_2\delta_{ik}\delta_{jl} + K_3\delta_{il}\delta_{jk} + \\ + K_4(\delta_{ij}n_k n_l + \delta_{kl}n_i n_j) + K_5\delta_{ik}n_j n_l + \\ + K_6(\delta_{il}n_j n_k + \delta_{jk}n_i n_l) + K_7\delta_{jl}n_i n_k + \\ + K_8 n_i n_j n_k n_l. \tag{16}$$

На основе соотношения (15) установим формулы для высокочастотных модулей упругости, т. е.

$$K_1 = 2kT\chi^2\left(\frac{g_2}{3} - g_1\right);\ K_2 = K_3 = 2kT\chi^2 g_1;$$

$$K_4 = 2kT\chi^2\left(g_1 - g_2\left(1 - \frac{2bs}{3}\right)\right);$$

$$K_5 = 2kT\left(\chi^2(g_3 - g_1) + \right. \\ \left. + \left(\frac{bs^2}{4}(\chi+1)^2 - bs\chi(\chi+1)\right)g_3\right);$$

$$K_6 = 2kT\left(\chi^2(g_3 - g_1) + \left(bs^2\left(\chi^2-1\right) - bs\chi^2\right)g_3\right);$$

$$K_7 = 2kT\left(\chi^2(g_3 - g_1) + \right. \\ \left. + \left(\frac{bs^2}{4}(\chi-1)^2 - bs\chi(\chi-1)\right)g_3\right);$$

$$K_8 = 2kT\chi^2\left((g_1 + 3g_2 - 4g_3) + \right. \\ \left. + bs^2\left(\frac{4g_2}{3} - g_3\right) - 4bs(g_2 - g_3)\right).$$

Как видно из представленных выражений, высокочастотные модули упругости зависят от температуры, степени удлиненности молекул, коэффициентов g_α, которые в свою очередь зависят от концентрации молекул и степени их ориентации.

Приведем численные оценки высокочастотных модулей упругости.

Одночастичные выражения для g_i записываются на основании [12, 13] в форме

$$g_1 = \frac{9}{16} n \overline{\sin^4 \theta};$$

$$g_2 = \frac{27}{8} n \left(\overline{\cos^4 \theta} - \overline{\cos^2 \theta}^2 \right);$$

$$g_3 = \frac{9}{4} n \left(\overline{\cos^2 \theta} - \overline{\cos^4 \theta} \right).$$

Среднее значение $\overline{\cos^2 \theta}$ и $\overline{\cos^4 \theta}$ определим в приближении молекулярного поля по формулам [12, 13]:

$$\overline{\cos^2 \theta} = \frac{1}{3}(2s+1);$$

$$\overline{\cos^4 \theta} = \frac{1}{3}(2s+1) - \frac{2}{3b}.$$

Тогда коэффициенты g_i определяются следующим образом:

$$g_1 = \frac{3n}{8}\left(1 - s - \frac{1}{b}\right);$$

$$g_2 = \frac{3n}{4}\left(1 + s - 2s^2 - \frac{3}{b}\right);$$

$$g_3 = \frac{3n}{2b}.$$

Для численных оценок полагаем $b = 4.5415$, $s = 0.5$ [12]. Плотность числа сегментов молекулы примем $n \sim 10^{26}$.

В результате найдем, что

$$g_1 = 1.049 \cdot 10^{25} \text{м}^{-3};$$

$$g_2 = 2.546 \cdot 10^{25} \text{м}^{-3};$$

$$g_3 = 3.303 \cdot 10^{25} \text{м}^{-3}.$$

Для упорядоченных фаз молекул рассматриваются сегменты цепи, длины которых значительно больше их поперечных сечений, поэтому χ можно положить равной единице.

По этим данным при $kT = 4.14 \cdot 10^{-21}$ ($T = 300$ K) можно оценить высокочастотные модули упругости:

$K_1 = -0.166 \cdot 10^5$ Па; $K_2 = K_3 = 0.869 \cdot 10^5$ Па;

$K_4 = 1.952 \cdot 10^5$ Па; $K_5 = 3.548 \cdot 10^5$ Па;

$K_6 = -4.344 \cdot 10^5$ Па; $K_7 = 1.866 \cdot 10^5$ Па;

$K_8 = 2.338 \cdot 10^5$ Па.

Отрицательное значение K_1 связано с приближенностью выражения для микроскопического тензора напряжений и коррелятора тензорного параметра порядка.

Литература

1. Трилор Л. Введение в науку о полимерах. – М.: Мир, 1973. – 240 с.
2. Трелоар Л. Физика упругости каучука. – М.: ИИЛ, 1953.
3. Гросберг А Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. – М.: Наука, 1989. – 344 с.
4. Немцов В. Б. Избранные вопросы курса прикладной механики. – Мн.: БГТУ, 1991. – 58 с.
5. Warner M., Terentjev E.M. Liquid Crystal Elastomers. – Clarendon press. Oxford. – 2003. – 407 p.
6. Кувшинский Е.В., Аэро Э.Л. Континуальная теория асимметрической упругости. Учет внутреннего вращения // Физ. тв. тела. – 1963. – Т. 5. – Вып. 9. – С. 656–669.
7. Пальмов В.А. Основные уравнения теории несимметричной упругости // ПММ. – 1964. – Т. 28. – Вып. 3. – С. 401–408.
8. Green H.S. The Molecular theory of fluids. – Amsterdam, Noth Holland publ. co. – 1952.
9. Zwanzing R., Mountain R.D. High – Frequency Elastic Moduli of Simple Fluids. J. // Chem. Phys.. – 1965. – Vol. 43, № 12. – P. 485–501.
10. Немцов В.Б. О статистической теории вязкоупругих свойств асимметричных сред // ПММ. – 1971. – Т. 35. – Вып. 3. – С. 411–419.
11. Kuzuu N., Doi M. //J. Phys. Soc. Japan. – 1983. – Vol. 192. – P. 137–141.
12. Немцов В.Б. Неравновесная статистическая механика систем с ориентационным порядком. – Мн.: Технология, 1997. – 278 с.
13. Кондратенко А.В., Немцов В.Б. Статистическое вычисление вязких свойств нематических жидких кристаллов с помощью кинетического уравнения для тензорного параметра порядка // ИФЖ. – 2001. – Т. 74, № 3. – С. 56–62.
14. Седов Л.И. Механика сплошных сред. – М.: Наука, 1970. – Т. 1. – 492 с.