Белорусский государственный технологический университет, Минск

УПРУГОСТЬ НЕМАТИЧЕСКИХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Немцов В.Б.

The statistical theory of the Cauchy–Green type measure of nonlinear elastic deformation for nematic elastomer is developed. The spontaneous distortious of the nematic elastomers are considered as example of application the statistical theory.

При описании упругого поведения эластомеров, способных испытывать значительные деформации, успешно применяются методы нелинейной теории упругости (см. напр. [1] и приведенную там литературу). В то же время возникает проблема статистического определения тензора конечных деформаций для этой уникальной упругой среды [2]. Наличие ориентационного порядка в нематических эластомерах порождает новые проблемы [3].

В настоящей работе проводится обобщение прежних результатов статистической теории [4], связанных с учетом ориентационного порядка.

Нематический эластомер представляет собой пространственную сеточную структуру, образованную длинными цепными молекулами, соединенных (как говорят, сшитых) поперечными связями. Если цепные молекулы содержат жесткие фрагменты, ориентационное упорядочение их порождает одноосную нематическую структуру (нематический эластомер).

На основе гауссовой статистики полимерных цепей разработана т. н. неоклассическая теория упругости эластомеров с ориентационным порядком [3], которая способна качественно и в ряде случаев количественно описывать деформирование рассматриваемых сред.

В статистической теории молекулярным геометрическим параметров состояния служат радиус-вектор $\mathbf{R}$, соединяющий два соседних узла сеточной структуры [2, 3]. Пусть $\mathbf{R}_0$ – радиус-вектор в исходном недеформированном состоянии эластомера.

Для описания деформированного состояния введем микроскопический тензор Коши-Грина

$$\hat{C}_{ij} = R_l \cdot R_l \cdot (R_{0i} R_{0j})^{-1}. \tag{1}$$

Рассматривается участок объема среды, где деформация однородна, поэтому вместо традиционной формулы

$$C_{ij} = \frac{\partial R_l}{\partial R_{0i}} \frac{\partial R_l}{\partial R_{0j}} \tag{2}$$

используется формула (1), в которой введены молекулярные размеры $\mathbf{R}$ и $\mathbf{R}_0$ и производные заменены отношениями этих размеров, которые с точки зрения континуального описания являются бесконечно малыми величинами [2].

Обычно тензор Коши-Грина представляется через тензор кратности удлинений λ_{lj}, [1–3]

$$C_{ij} = \lambda_{li} \lambda_{lj}. \tag{3}$$

С точки зрения уравнения (1) появление тензора кратности удлинений вполне естественно.

Среднее значение тензора $\hat{C}_{ij}$ (1) будет использоваться в качестве меры нелинейной деформации эластомера

$$C_{ij} = <\hat{C}_{ij}> = <R_i R_l> \cdot <R_{0i} R_{0j}>_0^{-1}. \tag{4}$$

Здесь угловые скобки < > означают усреднение с помощью функции распределения текущего деформированного состояния, а угловые скобки $< >_0$ описывает усреднение по начальному недеформированному состоянию.

Усреднение позволяет учесть ориентационный порядок и поэтому мера деформации (4) обобщает классическую меру деформации Коши-Грина (3). Отметим еще отличие предлагаемого подхода от неоклассической теории [3], где отсутствует мера деформации подобная мере вводимой в данной работе.

Небезынтересно, что линейное (по следу TrC_{ij}) приближение для свободной энергии совпадает с выражением неоклассической теории [3]. В отличие от упомянутой теории в нашем подходе имеется возможность учета следующих нелинейных по инвариантам тензора $\hat{N}_{ij}$ слагаемые в выражении для свободной энергии.

Ранее [4] с помощью метода максимума информационной энтропии установлено выражение для функции распределения ансамбля тензора напряжений, в котором компоненты тензора напряжений служат контролируемыми параметрами, а компоненты тензора деформаций являются флуктуирующими переменными. Пусть H – функция Гамильтона системы, β – обратная температура, $\hat{N}_{ij}$ – микроскопический тензор деформации Коши–Грина. Ранее в [4] использовался микроскопический тензор деформации Лагранжа $\hat{L}_{ij}$.

Функция распределения имеет вид

$$\rho = Q^{-1} \exp(-\beta H - \beta \hat{C}_{ij} \tau_{ij}), \tag{5}$$

где Q – конфигурационный интеграл, τ_{ij} – тензор Пиала–Кирхгофа 2 рода. Функция распределения

$$\rho_0 = Q_0^{-1} \exp(-\beta H), \tag{6}$$

описывает недеформированное состояние (в отсутствие тензора напряжений τ_{ij}).

Среднее значение тензора деформации C_{ij} определяется как

$$C_{ij} = \beta^{-1} \frac{\partial \ln Q}{\partial \tau_{ij}}. \tag{7}$$

С учетом явного выражения для $\hat{C}_{ij}$ запишем соотношение

$$\hat{C}_{ij} \tau_{ij} = \tau_{ij} R_l R_l < R_{0i} R_{0j} >_0^{-1} \tag{8}$$

В свою очередь, тензор τ_{ij} можно связать с тензором Пиала–Кирхгофа 1 рода T_{lj},

$$\tau_{ij} = \frac{T_{lj} R_{0i}}{R_l}. \tag{9}$$

Принимая во внимание, что [2]

$$T_{lj} = \sum f_l R_{0j}\,, \tag{10}$$

где f_l – сила, приложенная к полимерной цепи со стороны узлов сетки, с которыми эта цепь связана, найдем выражение

$$\tau_{ij} = \frac{\sum f_l R_{0j} R_{0i}}{R_l}\,. \tag{11}$$

В результате установим традиционное выражение

$$\tau_{ij}\hat{C}_{ij} = \sum f_l R_l \tag{12}$$

для работы сил растяжения полимерных цепей, по числу которых проводится суммирование.

Проведем вычисление средних значений, входящих в формулу (4), на основе модели свободно сочлененной цепи. Учтем, что

$$\mathbf{R} = \sum_{\alpha=1}^{N} \mathbf{q}^{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N} q\mathbf{u}^{\alpha}\,. \tag{13}$$

Здесь $\mathbf{q}^{\alpha}$ – вектор, идущий по сегменту цепи с номером α, q – модуль этого вектора, $\mathbf{u}^{\alpha}$ – соответствующий единичный вектор. Предполагается, что длины сегментов (мономеров) цепи одинаковы, число сегментов молекулы между ближайшими узлами сетки равно N.

В рассматриваемой модели корреляции между ориентациями соседних мономеров отсутствуют, поэтому

$$< R_{0i} R_{0j} >= N \cdot < q_i q_j >_0 = N\overline{\mathbf{q}}_0^2 < u_i u_j >_0\,. \tag{14}$$

где $\overline{\mathbf{q}}_0^2$ – средний квадрат длины мономера в недеформированном состоянии эластомера. Далее обозначаем $\overline{\mathbf{q}}_0^2 = a^2$, причем a – эффективная длина мономера.

Учтем, что в общем случае

$$< u_i u_j >_0 = \frac{1}{3}(\delta_{ij} + 2Q_{ij})\,. \tag{15}$$

Здесь δ_{ij} – символ Кронекера, Q_{ij} – тензорный параметр порядка в исходном состоянии,

$$Q_{ij} = \left\langle \frac{3}{2} u_i u_j - \frac{1}{2}\delta_{ij} \right\rangle_0\,. \tag{16}$$

Тогда

$$< R_{0i} R_{0j} >= \frac{Na^2}{3}(2Q_{ij} + \delta_{ij})\,. \tag{17}$$

Следуя [3] это выражение запишем иначе

$$< R_{0i}R_{0j} >_0 = \frac{L}{3} l_{ij}^0 , \tag{18}$$

причем $L = Na$ – контурная длина молекулы между ближайшими узлами сетки,

$$l_{ij}^0 = a(2Q_{ij} + \delta_{ij}) . \tag{19}$$

Тензорная величина l_{ij}^0 характеризует сеть эластомера в исходном состоянии, когда сеть формируется.

Если исходное состояние изотропно, то

$$l_{ij}^0 = a\delta_{ij} , \tag{20}$$

а коррелятор длины молекулы записывается в форме

$$< R_{0i}R_{0j} >_0 = \frac{La}{3} \delta_{ij} , \tag{21}$$

в частности,

$$< R_{0i}R_{0i} >_0 = < R_0^2 >_0 = La = Na^2 , \tag{22}$$

Величина $< R_0^2 >_0$ является средним квадратом длины отрезка, соединяющей ближайшие узлы сетки, находящейся в недеформированном состоянии.

Рассмотрим распространенный случай, когда в некотором промежуточном состоянии эластомер подвержен деформации, описываемой тензором кратности удлинений. Тогда

$$R_l = \lambda_{lk} \tilde{R}_k , \text{ и } R_l = \lambda_{ln} \tilde{R}_n , \tag{23}$$

где $\tilde{R}_n$ – расстояние между ближайшими узлами сетки в промежуточном состоянии. В этом случае тензор деформации выражается как

$$C_{ij} = < R_l R_l > < R_{0i}R_{0j} >_0^{-1} = \lambda_{lk}\lambda_{ln} (\tilde{R}_k \tilde{R}_n) < R_{0i}R_{0j} >_0^{-1} . \tag{24}$$

Но, согласно (18)

$$< R_{0i}R_{0j} >_0 = \frac{L}{3} l_{ij}^0 ,$$

Аналогично запишем среднее значение по промежуточному состоянию

$$< \tilde{R}_k \tilde{R}_n > = \frac{L l_{kn}}{3} , \tag{25}$$

В свою очередь тензорная величина l_{kn} описывает сетку эластомера в промежуточном состоянии.

Тензоры $\underline{\underline{l}}^0$ и $\underline{\underline{l}}$ характеризуют анизотропные шаги в модели броуновского движения, используемой для описания конформаций полимерной цепи [3]

Тогда тензор деформации приобретает вид

$$C_{ij} = \lambda_{lk}\lambda_{\ln} l_{kn}(l_{ij}^0)^{-1} \tag{26}$$

Если промежуточное и начальное состояния эластомера изотропны, то

$$< R_{0i}R_{0j} >_0 = \frac{< R_0^2 >_0 \delta_{ij}}{3} \tag{27}$$

$$< \tilde{R}_k\tilde{R}_n >_0 = \frac{< \mathbf{R}_0^2 >_0 \delta_{kn}}{3}, \tag{28}$$

причем согласно (22)

$$< R_0^2 >= La\,. \tag{29}$$

В сетке средний тензор деформации Коши-Грина в изотропном случае записывается в форме

$$C_{ij} = \lambda_{lk}\lambda_{\ln}\delta_{kn}(\delta_{ij})^{-1} = \lambda_{lk}^2(\delta_{ij})^{-1}, \tag{30}$$

а его след имеет вид

$$C_{ij} = \frac{\lambda_{lk}^2}{3}, \tag{31}$$

что отвечает результату классической теории, так как в линейном приближении свободная энергия пропорциональна λ_{lk}^2 [3].

Приведем еще формулу (26) в безиндексной форме

$$\underline{\underline{C}} = \underline{\underline{l}} \cdot \underline{\underline{\lambda}}^T \cdot \underline{\underline{\lambda}} \cdot (l^0)^{-1}, \tag{32}$$

где двумя чертами отмечается тензор, а его свертка характеризуется точкой.

Рассмотрим матрицу тензора кратности удлинений в главных осях

$$\underline{\underline{\lambda}} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}. \tag{33}$$

Для несжимаемого нематика справедливо условие несжимаемости $\lambda_1\lambda_2\lambda_3 = 1$. Обозначив $\lambda_3 = \lambda$ при $\lambda_1 = \lambda_2$ находим соотношение $\lambda_1^2\lambda = 1$, из которого следует следующий вид матрицы кратности удлинений:

$$\underline{\underline{\lambda}} = \begin{pmatrix} \lambda^{-1/2} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda^{-1/2} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda \end{pmatrix}, \tag{34}$$

а произведение $\underline{\underline{\lambda}}^T \cdot \underline{\underline{\lambda}}$ записывается как

$$\underline{\underline{\lambda}}^T \cdot \underline{\underline{\lambda}} = \begin{pmatrix} \lambda^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda^2 \end{pmatrix}. \tag{35}$$

Для одноосной нематической среды матрица тензора $(\underline{\underline{l}}^0)^{-1}$ имеет структуру [3]

$$(\underline{\underline{l}}^0)^{-1} = \begin{pmatrix} (l_\perp^0)^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & (l_\perp^0)^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & l^0 \end{pmatrix}; \tag{36}$$

где l^0 и $l_\perp^0$ – соответственно продольные и поперечные по отношению к директору компоненты тензора.

Если тензор $\underline{\underline{l}}$ изотропен $(l_{ij} = a\delta_{ij})$, т. е. эластомер формируется в изотропном промежуточном состоянии, то тензор Коши-Грина представляется в виде

$$\underline{\underline{C}} = \begin{pmatrix} a(\lambda l_\perp^0)^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & a(\lambda l_\perp^0)^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & a\lambda^2 l^{-1} \end{pmatrix}, \tag{37}$$

а ее след выглядит как

$$Tr\underline{\underline{C}} = \frac{2a}{\lambda l_\perp^0} + \frac{a\lambda^2}{l^0}. \tag{38}$$

Но в рамках линейной теории этот след пропорционален объемной плотности свободной энергии,

$$F = \frac{1}{2}\mu\left(\lambda^2 \frac{a}{l^0} + \frac{2a}{\lambda l_\perp^0}\right), \tag{39}$$

где μ – модуль сдвига.

Отсюда следует, что при переходе от промежуточного состояния к текущему (актуальному) состоянию путем охлаждения среды, происходит удлинение образца на величину $\lambda_m = (l^0 / l_\perp^0)^{1/3}$ [3]. Эта формула следует из условия минимума свободной энергии.

Если же формирование эластомера происходит в монодоменном нематическом состоянии, а переход его в изотропное состояние с $\underline{\underline{l}}_0 = a\underline{\underline{\delta}}$ реализуется путем нагревания, то матрица $\underline{\underline{l}}$ имеет вид

$$\underline{\underline{l}} = \begin{pmatrix} l_\perp & 0 & 0 \\ 0 & l_\perp & 0 \\ 0 & 0 & l \end{pmatrix}. \tag{40}$$

В этом случае имеет место сокращение эластомера, характеризуемое величиной

$$\lambda_m = (l_\perp / l_\parallel)^{1/3}, \tag{41}$$

а свободная энергия записывается в форме

$$F = \frac{1}{2}\mu\left(\lambda^2 \frac{l_\parallel}{a} + \frac{2l_\perp}{\lambda a}\right). \tag{42}$$

Таким образом, уже в рамках линейной по мере деформации теории, предлагаемая мера деформации C_{ij} позволяет предсказать нетривиальные нелинейные эффекты – спонтанное удлинение и укорочение нематического эластомера, а также позволяет записать выражение для его свободной энергии.

Последующее развитие теории нелинейных больших упругих деформаций эластомеров с ориентационным порядком связано с численным расчетом конфигурационного интеграла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черных К.Ф. Нелинейная теория упругости в машиностроительных расчетах. – Л.: Машиностроение, 1986. – 336 с.
2. Weiner I.M. Statistical Mechanics of Elasticity. – N.Y. Dover publications, 2002. – 439 p.
3. Warner M. and Terentjev E.M. Liquid Crystal Elastomers. – N.Y. Oxford, Claredon press, 2003. – 407 p.
4. Немцов В.Б. Метод максимума информационной энтропии нелинейной упругости деформированных тел в лагранжевых переменных. // Теор. и прикл. механика. – 2004.– вып. 17. – С. 30–33.