668.1
В 493
Р

Г. В. Виноградов
А. Я. Малкин

РЕОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ



МОСКВА
ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ" 1977

ПРИНЯТО В ОБМЕННЫЙ

9
11
11
12
12
14
17
19
20
21
22
23
24
24
29
30
32
34
36
38
39
41
41
49
53
53
56
3

УДК 678 : 532.135

Виноградов Г. В., Малкин А. Я.

Реология полимеров. М., «Химия», 1977.

Монография представляет собой обобщение теоретических и экспериментальных исследований в области реологии высокомолекулярных соединений и их растворов, свойства которых рассматриваются во взаимосвязи с их строением и составом.

В книге описаны все важнейшие проявления особенностей механических свойств полимеров, находящихся в вязкотекучем состоянии, что является основой для научно-обоснованного расчета и выбора перерабатывающего оборудования при формовании изделий из полимерных материалов. Наиболее подробно изложены результаты исследований вязкостных свойств растворов и расплавов полимеров, определяющие их поведение в различных технологических процессах. Рассмотрено поведение текучих полимеров в условиях одноосного растяжения.

Монография предназначена для широкого круга читателей, интересующихся проблемами физики, механики и физической химии полимеров, а также для инженерно-технических работников, занимающихся переработкой пластмасс, формованием изделий из резиновых смесей и получением волокон. Книга будет полезна также студентам и аспирантам высших учебных заведений, специализирующимся в соответствующих областях науки и техники.
440 с., 188 рис., 7 табл., 336 библиографических ссылок.

556047

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева
БИБЛИОТЕКА

В $\frac{31410\text{-}039}{050(01)\text{-}77}$ 39-77

© Издательство «Химия», 1977 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 9

Глава 1. **Основные понятия реологии** 11

1. Введение 11
2. Напряжения 12
   - 2.1. Напряжение как тензор 12
   - 2.2. Закон парности касательных напряжений. Правила преобразования компонент напряжений при повороте осей 14
   - 2.3. Инварианты тензоров напряжения 17
   - 2.4. Круг Моора 19
   - 2.5. Всестороннее сжатие 20
   - 2.6. Сдвиг 21
   - 2.7. Одноосное растяжение 22
   - 2.8. Девиатор напряжений 23
3. Деформации 24
   - 3.1. Геометрическая интерпретация деформации. Тензор больших деформаций 24
   - 3.2. Тензор малых деформаций 29
   - 3.3. Растяжение. Коэффициент Пуассона 30
   - 3.4. О мерах деформации при растяжении 32
   - 3.5. Объемные деформации 34
   - 3.6. Простой сдвиг 36
   - 3.7. Тензоры деформаций по Коши — Грину и Фингеру 38
   - 3.8. Простой сдвиг как деформация, сопровождающаяся вращением среды 39
   - 3.9. Чистый сдвиг 41
4. Кинематика деформирования. Скорость деформации 41
5. О реологических уравнениях состояния 49
6. Упругие тела 53
   - 6.1. Идеально упругое тело Гука 53
   - 6.2. Уравнение состояния упругого тела в инвариантной форме . . 56

6.3. Большие деформации в упругом теле . . . 57
6.4. Упругое тело Рейнера . . . 60
6.5. Упругое тело Муни — Ривлина . . . 62
7. Вязкие жидкости . . . 65
7.1. Ньютоновская жидкость . . . 65
7.2. Вязкая жидкость Ривлина . . . 67
7.3. Аномально-вязкие (неньютоновские) жидкости . . . 67
7.4. Вязкопластичные тела . . . 70
8. Линейные вязкоупругие среды . . . 70
8.1. Понятие о линейном вязкоупругом теле . . . 71
8.2. Режимы периодического деформирования . . . 72
8.3. Принцип суперпозиции Больцмана. Уравнения Больцмана — Вольтерры . . . 78
8.4. Спектры времен релаксации и запаздывания . . . 83
8.5. Простейшие модели вязкоупругих сред и их обобщения . . . 92
9. О построении нелинейных теорий вязкоупругости полимерных тел 103
9.1. Напряжения как функционал истории деформирования . . . 104
9.2. Реологические уравнения состояния систем со спектром, зависящим от режима деформирования . . . 108
9.3. Дифференциальные нелинейные реологические уравнения состояния . . . 112

Глава 2. **Вязкость при сдвиговом течении** . . . 120

1. Введение . . . 120
2. Температурная зависимость вязкости . . . 121
3. Энергия активации течения . . . 133
3.1. Ньютоновская вязкость . . . 133
3.2. Неньютоновская (эффективная) вязкость . . . 139
4. Числовые значения констант уравнения ВЛФ; параметры, характеризующие полимерные системы при температуре стеклования . . . 141
5. Аномалия вязкости при установившемся течении . . . 146
5.1. Введение . . . 146
5.2. Теория Эйринга и ее обобщение . . . 150
5.3. Структурные теории вязкости . . . 156
5.4. Теория Денни — Бродки . . . 157
5.5. Теория Бартенева — Ермиловой . . . 159
5.6. Теория Леонова . . . 159
5.7. Теория Грессли . . . 161
5.8. Теория Уильямса . . . 163
5.9. Гидродинамические теории . . . 164
5.10. Аномалия вязкости как проявление нелинейной вязкоупругости 166

5.11. Эмпирические формулы для зависимости эффективной вязкости от скорости и напряжения сдвига . . . 175
5.12. К определению начальной вязкости . . . 178
6. Зависимость вязкостных свойств от молекулярной массы и разветвленности полимеров . . . 179
6.1. Введение . . . 179
6.2. Зависимость вязкости от молекулярной массы для полимеров с узким молекулярно-массовым распределением . . . 181
6.3. Теория Фокса . . . 183
6.4. Теория Бики . . . 186
6.5. Влияние молекулярно-массового распределения на наибольшую ньютоновскую вязкость . . . 189
6.6. Критическая молекулярная масса и аномалия вязкости . . . 190
6.7. Аномалия вязкости и полидисперсность полимеров . . . 195
6.8. Влияние режима деформирования на зависимость вязкости от молекулярной массы . . . 201
7. Вязкость разветвленных полимеров . . . 203
8. Зависимость вязкости от давления . . . 206
9. Вязкость концентрированных растворов полимеров . . . 209
9.1. Введение . . . 209
9.2. Эмпирические обобщения характеристик вязкостных свойств концентрированных растворов полимеров . . . 210
9.3. Концентрационная зависимость начальной вязкости растворов полимеров с позиций теории свободного объема . . . 216
9.4. О влиянии сетки зацеплений макромолекул на начальную вязкость растворов полимеров . . . 220
9.5. Аномалия вязкости растворов полимеров . . . 222
10. Обобщенная характеристика вязкостных свойств полимеров . . . 226
11. Правило логарифмической аддитивности . . . 233

Глава 3. **Релаксационные (вязкоупругие) свойства текучих полимерных систем** . . . 236

1. Вязкоупругие свойства разбавленных растворов . . . 236
1.1. Введение . . . 236
1.2. Модель «ожерелья» (модель Каргина — Слонимского — Рауза) 237
1.3. Модель свободнопроницаемого клубка (модель Бики) . . . 244
1.4. Модель непроницаемого клубка (модель Кирквуда — Райзмана — Зимма) . . . 247
1.5. Модель частично проницаемого клубка . . . 250
1.6. Вязкоупругие свойства коротких и жестких цепей . . . 251
1.7. Экспериментальные результаты . . . 253
1.8. Вязкоупругие характеристики предельно разбавленных растворов . . . 256

1.9. Динамические свойства при очень высоких частотах 258
2. Метод суперпозиции 260
2.1. Температурно-частотная суперпозиция 260
2.2. Концентрационно-инвариантные характеристики вязкоупругих свойств растворов 264
2.3. Приведение по молекулярной массе 266
2.4. Некоторые ограничения метода суперпозиции 268
3. Вязкоупругие свойства концентрированных растворов и расплавов 270
3.1. Низкомолекулярные вязкоупругие системы 270
3.2. Общие представления о вязкоупругих свойствах концентрированных растворов и расплавов высокополимеров 272
3.3. Обобщение модели «ожерелья» для концентрированных растворов (влияние зацеплений на релаксационный спектр) . . . 279
3.4. Модель «сетки» с проскальзыванием в узлах зацеплений . . . 282
3.5. Теория Тобольского — Аклониса (ТА) 283
3.6. Теория Близарда — Марвина — Озера 288
3.7. Теория Покровского 293
3.8. Модель «сетки» Лоджа 296
3.9. Модель Грессли 298
3.10. Температурная зависимость протяженности плато высокоэластичности 300
4. Корреляция динамических режимов деформирования и стационарного течения полимерных систем 303
4.1. Введение 303
4.2. Феноменологические теории 304
4.3. Молекулярные модели 308
4.4. Экспериментальные результаты 309
5. Релаксационные свойства полимеров при течении и больших деформациях 312
5.1. Изменение динамических характеристик вязкоупругих материалов при установившемся сдвиговом течении 312
5.2. Об изменении релаксационного спектра полимера при течении 316
5.3. Зависимость динамических свойств от амплитуды деформации 318

Глава 4. **Нормальные напряжения при сдвиге (эффект Вейссенберга)** 323

1. Общая характеристика напряженного состояния при простом сдвиге 323
2. Нормальные напряжения в упругих телах 326
2.1. Геометрическая интерпретация 326
2.2. Нормальные напряжения и упругие потенциалы 328
3. Нормальные напряжения при течении жидкостей 333
3.1. Нормальные напряжения в различных реологических уравнениях состояния 333

3.2. Нормальные напряжения в вязкоупругой среде 335
3.3. Нормальные напряжения и переходные режимы деформирования 339
3.4. Динамические нормальные напряжения, обусловленные вязкоупругостью полимерной цепочки 341
3.5. Осциллирующие нормальные напряжения при наложении гармонических колебаний на сдвиговое течение 345
4. Экспериментальные соотношения между нормальными и касательными напряжениями и скоростью сдвига 347
4.1. Общий характер влияния скорости сдвига на касательные и нормальные напряжения 347
4.2. Температурно-инвариантные и концентрационно-инвариантные характеристики нормальных напряжений 351
5. Аномалия вязкости и нормальные напряжения 354
5.1. Общие соотношения 354
5.2. О вычислении начального коэффициента нормальных напряжений 356
6. Зависимость нормальных напряжений от температуры и природы полимерной системы 361
6.1. Температурная зависимость нормальных напряжений 361
6.2. Зависимость нормальных напряжений от концентрации раствора 361
6.3. Влияние молекулярной массы на нормальные напряжения . . 364
6.4. Влияние молекулярно-массового распределения на нормальные напряжения 365
6.5. Некоторые особые случаи возникновения нормальных напряжений 367
7. Нормальные напряжения и двойное лучепреломление в потоке . . . 367
7.1. Общая теория вопроса 367
7.2. Концентрационная зависимость динамооптического коэффициента 370

Глава 5. **Высокоэластичность текучих полимеров** 374

1. Введение 374
2. Вязкоупругость и высокоэластические деформации 375
3. Зависимость высокоэластичности от напряжений, скорости деформации и температуры 378
4. Высокоэластические деформации в растворах полимеров 383
4.1. Зависимость начального модуля от концентрации 383
4.2. Некоторые теоретические соотношения 385
4.3. Высокоэластичность растворов при высоких скоростях и напряжениях 387
5. Зависимость высокоэластических свойств полимерных систем от молекулярной массы и молекулярно-массового распределения 389
5.1. Влияние молекулярной массы на высокоэластичность полимеров 389

5.2. Влияние молекулярно-массового распределения на эластичность 390
6. Свободное упругое восстановление струи, вышедшей из капилляра 394
6.1. Качественные наблюдения 394
6.2. К теории свободного упругого восстановления струи 397

Глава 6. **Одноосное растяжение полимеров** 400

1. Введение 400
2. Кинематика растяжения 401
3. Реологические соотношения для одноосного растяжения (теория) . . 405
3.1. Растяжение полимеров в области линейной вязкоупругости . . 405
3.2. Растяжение вязкоупругой жидкости в нелинейной области 408
3.3. Продольная вязкость растворов (молекулярные модели) . . . 413
4. Изменения вязкоупругих свойств текучих полимеров при одноосном растяжении (эксперимент) 417
4.1. Предстационарная стадия растяжения 417
4.2. Продольная вязкость и модуль высокоэластичности при установившемся течении 422
4.3. Соответствие между высокоэластическими деформациями и прочностью 425
5. Разрывы при растяжении полимеров 426
Предметный указатель 434

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая вниманию читателя книга обобщает современные представления и результаты экспериментальных исследований в области изучения реологических свойств высокомолекулярных соединений и растворов полимеров в связи с особенностями их строения и состава.

За последние 10—15 лет реология полимеров сложилась в самостоятельное научное направление, в различных своих аспектах смыкающееся с молекулярной физикой, механикой сплошных сред и технологией переработки и применения высокомолекулярных соединений. В настоящее время реологические исследования полимеров приобрели огромный размах, охватив широкий круг объектов, причем общность методологии позволяет активно использовать методы, разработанные в реологии полимеров, для изучения механических свойств самых разнообразных материалов: биологических жидкостей, смазок, неорганических веществ типа глин, бетона и стекла. Практический выход реологических исследований связан с созданием новых технологических процессов переработки пластических масс, резиновых смесей и волокон, расчетом и оптимизацией существующих производств, прогнозированием и оценкой эксплуатационных характеристик изделий в самых передовых областях современной техники.

Такая широта предмета исследований в сочетании со спецификой проявлений свойств многих классов и типов современных полимерных материалов заставила авторов сконцентрировать внимание только на ключевых моментах реологии полимеров — общем подходе к описанию механических свойств сплошных сред, результатах вискозиметрических исследований полимерных систем различного состава, определении вязкоупругих свойств полимеров, как следствия длиноцепочечного строения макромолекул, особенностей проявления реологических свойств полимеров при наиболее простых и важных схемах деформирования — сдвиге и одноосном растяжении.

Ограниченный объем книги не позволил, к сожалению, ничего сказать об экспериментальных методах реологии и постановке краевых задач. Впрочем, эти вопросы столь важны и в настоящее время развиваются столь интенсивно и плодотворно, что должны составить темы отдельных монографий. Вне рамок настоящей книги

остались также проблемы реологии жестких конструкционных материалов, поскольку данная книга посвящена главным образом полимерам, находящимся в текучем состоянии, и лишь эпизодически, по мере необходимости авторы касаются высокоэластического состояния полимеров.

По своему содержанию книга представляет собой первую попытку обобщения мирового опыта в области реологии полимеров по состоянию в этой области к началу 1975 г., на котором базируется изложение оригинальных результатов исследований, выполнявшихся в лаборатории реологии полимеров Института нефтехимического синтеза АН СССР с 1962 по 1975 г.

Авторы будут благодарны всем коллегам, которые найдут возможным указать на любые недостатки и неточности, обнаруженные в книге, а также высказать те или иные замечания и пожелания.

Профессор, доктор хим. наук *Г. В. Виноградов*,
доктор физ.-мат. наук *А. Я. Малкин*

ГЛАВА 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ РЕОЛОГИИ

● ● ●

1. Введение

Предметом реологии является описание механических свойств разнообразных материалов в различных режимах деформирования, когда одновременно может проявляться их способность к течению и накоплению обратимых деформаций. Задачей реологии является разработка общих принципов и предположений, исходя из которых возможно получение количественных соотношений между измеряемыми величинами.

В теоретических построениях обычно абстрагируются от тех или иных особенностей структуры материалов, насколько это позволяют решаемые задачи. Так, полимерные системы часто рассматривают как сплошные среды. Это позволяет оперировать с моделями реальных материалов, которые построены в предположении, что величины, характеризующие их свойства или поведение, изменяются по объему непрерывно. Поэтому возникает необходимость рассмотрения того, что происходит в каждой точке среды. Это приводит к понятиям о напряжениях и деформациях как характеристиках динамического и кинематического состояния материала в малой окрестности выбранной точки непрерывной среды.

Специфика механических свойств материала складывается из особенностей его реакции на внешнее воздействие. Такой реакцией среды является развитие деформаций при нагружении или возникновении напряженного состояния при деформировании. Поэтому центральной задачей теоретической реологии является рассмотрение возможных связей между кинематикой и динамикой среды в точке. За этим, конечно, стоят особенности молекулярного строения материала, но в рамках собственно реологии они явно никак не обсуждаются.

В данной главе последовательно рассматриваются основные понятия и количественные характеристики свойств материалов, которые вводятся для описания их динамики и кинематики как сплошных сред, а также анализ простейших связей между параметрами, определяющими процессы деформирования. Все это основывается на феноменологических, но не на молекулярно-кинетических представлениях.

Построения и выводы теоретической реологии проверяются экспериментально, что позволяет выбрать и улучшить методы моделирования свойств реальных материалов.

Первоначально термин «реология» * относился к текучим системам, но постепенно он стал использоваться шире. В настоящее время реология трактуется как наука о законах деформации различных реальных материалов, в частности и таких, для которых процесс течения не является определяющим. Это тем более существенно, что на практике (и это специфично для полимерных материалов) бывает трудно провести границу между телами, способными к течению и проявляющими только обратимые деформации. Поэтому важно определение общих понятий и представлений, применимых к средам с различными свойствами. Именно это и обусловило быстрое развитие реологии как науки, изучающей материалы со свойствами, занимающими промежуточное положение между идеально упругими телами и вязкими жидкостями, которые являются предметом теории упругости и гидромеханики вязкой жидкости. Эти два типа сред со специфическими свойствами рассматриваются в реологии как предельные. При изучении конкретных свойств сплошных сред главное внимание уделено полимерным средам. Это тем более оправдано, что теоретические основы реологии получили мощное развитие за последние 20 лет, когда полимерные материалы начали особено широко использоваться промышленностью и стали важнейшими объектами теоретических и экспериментальных исследований.

2. Напряжения

2.1. Напряжение как тензор. Если в окрестности некоторой точки сплошной среды выделить бесконечно малый объем, то действие всех отброшенных частей среды на этот объем может рассматриваться как совокупность сил, приложенных к ограничивающей его поверхности. Говоря о бесконечно малом объеме или точке, подразумевают объемы с размерами, существенно большими тех, в пределах которых важна роль короткодействующих молекулярных сил. Именно поэтому можно считать, что взаимодействие отброшенной части среды с выделенным элементарным объемом происходит по его поверхности.

Выделим на поверхности рассматриваемого объема некоторую площадку ΔS, характеризуемую направлением нормали к ней, которое определяется единичным вектором $\mathbf{n}$. Его считают положительным, если он направлен от выделенного объема. На площадке ΔS действует сила $\Delta \mathbf{F}$. Тогда можно рассмотреть предел отношения $\lim (\Delta \mathbf{F}/\Delta S)$, когда площадь ΔS стягивается в точку. Этот предел является также вектором $\boldsymbol{\sigma}$, и он характеризует интенсивность поверхностного воздействия на рассматриваемый объем. Величина вектора $\boldsymbol{\sigma}$ зависит от положения данной точки в теле и от выбора ориентации площадки ΔS, т. е. от направления вектора $\mathbf{n}$. Поэтому для того чтобы описать условия нагружения в точке, необходимо

* Термин «реология» происходит от греческого глагола «ρεω» — течь, поэтому «реология» — наука о течении.

знать зависимость вектора $\boldsymbol{\sigma}$ от ориентации площадки, т. е. вектора $\mathbf{n}$, и от положения точки в пространстве.

Пусть выделенный элемент объема представляет собой тетраэдр. Одна из его граней площадью dS произвольно ориентирована в пространстве, что характеризуется вектором $\mathbf{n}$. Три остальные грани ориентированы по координатным осям так, как это показано на рис. 1.1. Величины ребер тетраэдра указаны на рисунке. Этот элемент объема находится в равновесии, т. е. векторная сумма сил, действующих на тетраэдр, равна нулю; очевидно, что равны нулю и суммы проекций всех сил на оси координат. Кроме поверхностных сил на тетраэдр действуют и объемные силы. Но поверхностные силы пропорциональны площади граней, которые являются бесконечно малыми величинами второго порядка, а объемные силы пропорциональны объему тела, который является бесконечно малой величиной более высокого порядка малости. Поэтому, пренебрегая бесконечно малой величиной высшего порядка, условие равновесия записываем следующим образом:

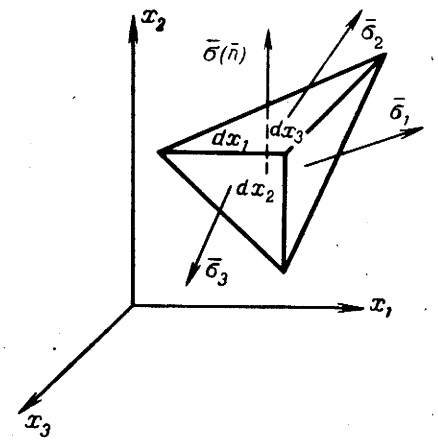


Рис. 1.1. Элементарный объем в форме тетраэдра.

$$\boldsymbol{\sigma}\, dS = \boldsymbol{\sigma}_1 \left(\frac{1}{2}\, dx_2\, dx_3\right) + \boldsymbol{\sigma}_2 \left(\frac{1}{2}\, dx_1\, dx_3\right) + \boldsymbol{\sigma}_3 \left(\frac{1}{2}\, dx_1\, dx_2\right)$$

Поскольку величины $dx_2 dx_3/2dS$, $dx_1 dx_3/2dS$ и $dx_1 dx_2/2dS$ равны косинусам углов, образуемых вектором $\mathbf{n}$ и координатными осями, получаем следующее выражение, связывающее вектор $\boldsymbol{\sigma}$ на произвольно ориентированной площадке $\mathbf{n}$ с векторами $\boldsymbol{\sigma}_1$, $\boldsymbol{\sigma}_2$ и $\boldsymbol{\sigma}_3$, действующими на площадках, ориентированных по координатным осям:

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_1 \cos(\mathbf{n}, \hat{x}_1) + \boldsymbol{\sigma}_2 \cos(\mathbf{n}, \hat{x}_2) + \boldsymbol{\sigma}_3 \cos(\mathbf{n}, \hat{x}_3)$$

Отсюда следует, что вектор $\boldsymbol{\sigma}$ может быть выражен в зависимости от вектора $\mathbf{n}$ посредством трех величин: $\boldsymbol{\sigma}_1$, $\boldsymbol{\sigma}_2$ и $\boldsymbol{\sigma}_3$. Этим определяется зависимость $\boldsymbol{\sigma}$ от ориентации площадки, характеризуемой вектором $\mathbf{n}$, или косинусами углов $\mathbf{n}, \hat{x}_1$, $\mathbf{n}, \hat{x}_2$ и $\mathbf{n}, \hat{x}_3$, что, в сущности, одно и то же.

Каждая из величин $\boldsymbol{\sigma}_1$, $\boldsymbol{\sigma}_2$ и $\boldsymbol{\sigma}_3$, в свою очередь, определяется проекциями на координатные оси, что можно записать в форме

$$\boldsymbol{\sigma}_1 (\sigma_{11}, \sigma_{12}, \sigma_{13});\ \boldsymbol{\sigma}_2 (\sigma_{21}, \sigma_{22}, \sigma_{23});\ \boldsymbol{\sigma}_3 (\sigma_{31}, \sigma_{32}, \sigma_{33})$$

где величины, записанные в скобках, представляют собой совокупность проекций векторов σ_1, σ_2 и σ_3 на координатные оси. При этом первый индекс в величинах σ_{ij} указывает на то, проекция какого вектора рассматривается (т. е. какова ориентация соответствующей площадки), а второй — на какую ось проектируется вектор σ_{ij}. Следовательно, совокупность девяти величин σ_{ij} зависит как от ориентации рассматриваемой площадки в точке, так и от положения осей в пространстве. Совокупность величин σ_{ij} полностью определяет картину действия сил в окрестности данной точки, т. е. ее динамическое состояние. Эту совокупность называют напряжением, а ее отдельные элементы — компонентами напряжения.

Напряжение, действующее в окрестности данной точки, является характеристикой динамического состояния весьма сложной природы, так как для его описания необходимо знание девяти величин. Оно является тензором (точнее, тензором второго ранга). Строгое определение величин этого класса выходит за рамки целей данной книги, но ниже на примере понятия о напряжении будут показаны некоторые особенности и общие закономерности операций, которые можно производить с тензорами.

Совокупность девяти величин, определяющих тензор напряжений $\{\sigma\}$, принято записывать в виде:

$$\{\sigma\} = \begin{Vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{Vmatrix}$$

Величины тензорной природы ниже будут обозначаться фигурными скобками.

Диагональные члены в этой таблице называют нормальными компонентами тензора напряжений, поскольку они отвечают составляющим векторов σ_1, σ_2 и σ_3, ориентированным нормально соответствующим площадкам, а остальные члены таблицы — касательными напряжениями, поскольку они отвечают составляющим векторов, действующим по касательным к соответствующим площадкам, ограничивающим выделенный объем.

В общем случае все компоненты тензора напряжений $\{\sigma\}$ могут зависеть от координат выбранной точки пространства и поэтому явятся функциями трех переменных x_1, x_2, x_3. Состояния, в которых компоненты тензора напряжения постоянны по рассматриваемому объему, называют однородно-напряженными. Если все компоненты какой-либо строки в таблице для $\{\sigma\}$ равны нулю, т. е. равен нулю один из векторов σ_i, то это означает, что имеет место плосконапряженное состояние; если равны нулю все компоненты двух строк, то речь идет об одномерном напряженном состоянии. В общем случае, когда в каждой строке присутствует хотя бы одна не равная нулю компонента тензора $\{\sigma\}$, динамическое состояние в окрестности выбранной точки является пространственно-напряженным.

2.2. Закон парности касательных напряжений. Правила преобразования компонент напряжений при повороте осей. Важнейшим вопросом в теории напряжений является установление правил перехода от одних координатных осей к другим. Эти правила могут быть легко установлены на основании общей теории тензоров, но для наглядности ниже это проделано применительно к плосконапряженному состоянию (рис. 1.2).

Прежде всего вновь обратимся к анализу условий равновесия. Величины $d\sigma_{ij}$ разложим в ряд Тейлора, ограничиваясь первым членом, поскольку последующие слагаемые представляют собой величины высших порядков малости по сравнению с первым членом, поэтому $d\sigma_{12} = \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial x_1} dx_1$; $d\sigma_{21} = \frac{\partial \sigma_{21}}{\partial x_2} dx_2$. Теперь запишем условие равновесия в виде равенства нулю суммы моментов всех сил относительно центра элемента, показанного на рисунке, учитывая, что момент сил, обусловленный нормальными напряжениями, равен нулю, поскольку линии действия этих сил проходят через центр:

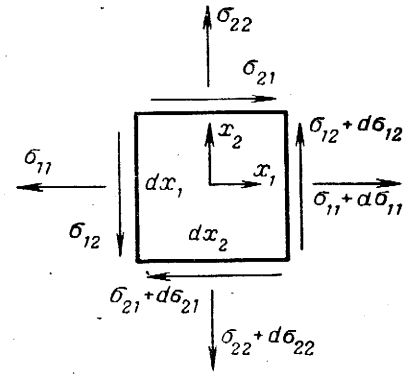


Рис. 1.2. Схема, поясняющая закон парности касательных напряжений.

$$\sigma_{21}\, dx_1 \frac{dx_2}{2} + \left(\sigma_{21} + \frac{\partial \sigma_{21}}{\partial x_2} dx_2\right) dx_1 \frac{dx_2}{2} - \sigma_{12}\, dx_2 \frac{dx_1}{2} -$$

$$- \left(\sigma_{12} + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial x_1} dx_1\right) dx_2 \frac{dx_1}{2} = 0$$

В этой записи предполагается, что размер площадок в направлении оси x_3, перпендикулярной плоскости рисунка, одинаков и на него можно сократить все слагаемые записанного равенства.

Приводя подобные члены и пренебрегая слагаемыми высшего порядка малости, из записанного равенства получаем выражение

$$|\sigma_{12}| = |\sigma_{21}|$$

известное под названием закона парности касательных напряжений или равенства Коши.

Аналогичное рассмотрение может быть проведено и для других площадок, отвечающих иным ориентациям плоского элемента. Очевидно, что результат будет тем же самым. Это позволяет сформулировать общее положение о равенстве пар касательных напряжений с одинаковыми индексами вне зависимости от их порядка, т. е. $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$. Таким образом, из девяти компонент тензора напряжений независимыми являются только шесть: три нормальные и три касательные компоненты. Поэтому тензор напряжений является симметричным.

Приведенное выше равенство, из которого был получен закон парности касательных напряжений, справедливо, если в элементе пространства отсутствуют внутренние моменты, что может быть не всегда верно; известны теории механических свойств полимеров, в которых учитывается возможность существования внутренних моментов. В этом случае тензор напряжений не будет симметричным и для его описания необходимо использовать полную таблицу девяти чисел.

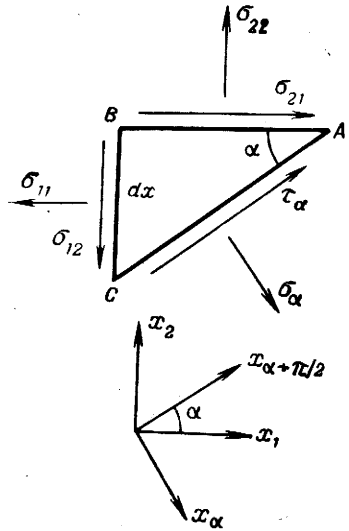


Рис. 1.3. Схема, поясняющая условия определения главных напряжений.

Пусть теперь координатные оси повернутся относительно первоначального положения, определяемого направлениями x_1 и x_2, и займут новое положение, характеризуемое направлениями x_α и $x_{\alpha+\frac{\pi}{2}}$. Предположим, что напряжения, определенные относительно осей x_1 и x_2, известны и требуется найти напряжения на площадках, ориентированных по осям x_α и $x_{\alpha+\frac{\pi}{2}}$ (рис. 1.3). Эти напряжения, которые для площадки x_α обозначим как σ_α и τ_α, зависят от угла α, поэтому задача состоит в отыскании зависимостей σ_α и τ_α от напряжений, отнесенных к осям x_1 и x_2, и угла α. Для решения этой задачи спроецируем на оси x_α и $x_{\alpha+\frac{\pi}{2}}$ векторы, определяющие условие равновесия элемента, показанного на рис. 1.3, принимая во внимание, что сумма проекций всех сил, действующих на стороны треугольника, равна нулю. Обозначим сторону BC треугольника через dx, тогда $AB = \operatorname{ctg}\alpha\, dx$ и $AC = dx/\sin\alpha$. Уравнения равновесия в проекциях на оси x_α и $x_{\alpha+\frac{\pi}{2}}$ записываются в виде

$$\begin{cases} -\sigma_{11}\sin\alpha\, dx+\sigma_{12}\cos\alpha\, dx-\sigma_{22}\cos\alpha\cdot\operatorname{ctg}\alpha\, dx+ \\ \quad +\sigma_{21}\sin\alpha\operatorname{ctg}\alpha\, dx+\sigma_\alpha\dfrac{dx}{\sin\alpha}=0 \\ \sigma_{11}\cos\alpha\, dx+\sigma_{12}\sin\alpha\, dx-\sigma_{22}\sin\alpha\operatorname{ctg}\alpha\, dx- \\ \quad -\sigma_{21}\cos\alpha\cdot\operatorname{ctg}\alpha\, dx+\tau_\alpha\dfrac{dx}{\sin\alpha}=0 \end{cases}$$

После несложных преобразований получаем следующие выражения для напряжений σ_α и τ_α:

$$\sigma_\alpha=-\sigma_{12}\sin 2\alpha+\sigma_{11}\sin^2\alpha+\sigma_{22}\cos^2\alpha \qquad (1.1)$$

$$\tau_\alpha=-\frac{1}{2}\sin 2\alpha\,(\sigma_{11}-\sigma_{22})+\sigma_{12}\cos 2\alpha \qquad (1.2)$$

Однако полученные выражения позволяют установить еще некоторые важные факты. Так, найдем такое значение угла α_m, при котором $\tau_\alpha = 0$, т. е. найдем такую площадку, ориентация которой определяется значением угла α_m и на которой отсутствуют касательные напряжения. Тогда из условия $\tau_\alpha = 0$ и формулы (1.2) следует, что

$$\operatorname{tg} 2\alpha_m=\frac{2\sigma_{12}}{\sigma_{11}-\sigma_{22}}$$

или

$$\alpha_m=\frac{1}{2}\operatorname{arctg}\frac{2\sigma_{12}}{\sigma_{11}-\sigma_{22}}=\frac{1}{2}\operatorname{arcctg}\frac{\sigma_{11}-\sigma_{22}}{2\sigma_{12}} \qquad (1.3)$$

Теперь определим условие экстремума σ_α как функции α. Для этого, как обычно, следует продифференцировать σ_α по α и приравнять нулю производную $d\sigma_\alpha/d\alpha = 0$. После выполнения этих операций получим, что условие экстремума величины σ_α определяется тем же условием, что и отсутствие касательных напряжений, т. е. $d\sigma_\alpha/d\alpha = 0$ при $\alpha = {}^1/_2 \operatorname{arctg}[2\sigma_{12}/(\sigma_{11}-\sigma_{22})]$. Таким образом, нормальное напряжение экстремально в том направлении, в котором отсутствуют касательные напряжения.

Если рассмотреть теперь направление оси $x_{\alpha+\frac{\pi}{2}}$, то совершенно аналогичным образом можно показать, что $\tau_{\alpha+\frac{\pi}{2}} = \tau_\alpha$. Это, впрочем, является очевидным следствием закона парности касательных напряжений. Следовательно

$$\sigma_{\alpha+\frac{\pi}{2}}=\sigma_{12}\sin 2\alpha+\sigma_{11}\cos^2\alpha+\sigma_{22}\sin^2\alpha \qquad (1.4)$$

Исходя из равенства нулю производной $d\sigma_{\alpha+\frac{\pi}{2}}/d\alpha = 0$, можно найти условие экстремальности величины $\sigma_{\alpha+\frac{\pi}{2}}$. Вычисления показывают, что этим условием является то же равенство (1.3), а следовательно, условие экстремальности напряжения σ_α. Это означает, что при плосконапряженном состоянии в каждой данной точке всегда существуют два таких взаимно перпендикулярных направления x_{α_m} и $x_{\alpha_m+\frac{\pi}{2}}$ [угол α_m определяется равенством (1.3)], в которых нормальные напряжения экстремальны, а касательные отсутствуют. Одно из этих напряжений максимально, другое минимально. Эти экстремальные значения напряжений называют главными. В дальнейшем они будут обозначаться как σ_1 и σ_2 (главные напряжения σ_1 и σ_2 не следует путать с выше рассмотренными векторами σ_1 и σ_2). Таким образом, в данной точке всегда можно указать такие направления, в которых происходит растяжение или сжатие материала, но отсутствуют сдвиговые напряжения.

2.3. Инварианты тензора напряжения. Как было видно из предыдущего, при повороте осей изменяются величины всех компонент

напряжения. Однако существуют такие их сочетания, которые остаются постоянными при преобразовании координат. Так, рассмотрим сумму напряжений $(\sigma_\alpha + \sigma_{\alpha+\frac{\pi}{2}})$ при произвольном выборе угла α.

Сложение правых частей фомул (1.1) и (1.4) приводит к сумме $(\sigma_{11} + \sigma_{22})$. Поскольку в частном случае углом α может быть угол α_m, то можно записать следующие равенства:

$$I_1 = \sigma_\alpha + \sigma_{\alpha+\frac{\pi}{2}} = \sigma_{11} + \sigma_{22} = \sigma_1 + \sigma_2 \tag{1.5}$$

Аналогичным образом, путем подстановки соответствующих выражений для компонент напряжений и тригонометрических преобразований, можно показать, что выполняются следующие равенства:

$$I_2 = \sigma_{11}\sigma_{22} - \sigma_{12}^2 = \sigma_\alpha \sigma_{\alpha+\frac{\pi}{2}} - \tau_\alpha^2 = \sigma_1\sigma_2 \tag{1.6}$$

Полученные выражения, не меняющиеся при преобразовании координат, называют инвариантами. Понятие об инвариантах является столь же общим, как и указанные выше методы преобразования координат, которые представляют частный случай преобразования компонент любого тензора. Можно утверждать, что формулы (1.5) и (1.6) определяют первый и второй инварианты любого тензора.

Выражения (1.5) и (1.6) были получены для плосконапряженного состояния. Но совершенно аналогичные рассуждения, хотя и требующие более сложных преобразований, справедливы для общего случая трехмерного напряженного состояния. При этом появляется третье главное напряжение σ_3, и вместо заключения о существовании двух взаимно перпендикулярных направлений, в которых экстремальны нормальные напряжения и отсутствуют касательные, необходимо сформулировать вывод о существовании (в трехмерном пространстве) трех таких взаимно перпендикулярных направлений. Далее, при обобщении понятия об инвариантах на трехмерное напряженное состояние формулы (1.5) и (1.6) несколько изменятся из-за появления новых компонент напряжений. Не останавливаясь на подробном выводе соответствующих формул, приведем только конечный результат:

$$I_1 = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33} \tag{1.7}$$

$$I_2 = \sigma_1\sigma_2 + \sigma_1\sigma_3 + \sigma_2\sigma_3 = \sigma_{11}\sigma_{22} + \sigma_{11}\sigma_{33} + \sigma_{22}\sigma_{33} - \left(\sigma_{12}^2 + \sigma_{13}^2 + \sigma_{23}^2\right) \tag{1.8}$$

Кроме первого (линейного) инварианта I_1 и второго (квадратичного) инварианта I_2, которые только и существуют при плосконапряженном состоянии, в случае трехмерного напряженного состояния можно построить третий (кубичный) инвариант тензора напряжений I_3, который выражается через компоненты напряжений следующим образом:

$$I_3 = \sigma_1\sigma_2\sigma_3 = \sigma_{11}\sigma_{22}\sigma_{33} + 2\sigma_{12}\sigma_{13}\sigma_{23} - \left(\sigma_{11}\sigma_{23}^2 + \sigma_{22}\sigma_{13}^2 + \sigma_{33}\sigma_{12}^2\right) \tag{1.9}$$

Инварианты тензора (и в частности, для рассмотренного выше случая инварианты тензора напряжений) являются его важнейшими характеристиками, ибо они не зависят от выбора координатных осей, по отношению к которым выражаются компоненты тензора. Физические законы не зависят от выбора координатных осей. Поэтому связь между тензорами, определяющими характеристики того или иного процесса, должна записываться посредством связи между их инвариантами. Так, например, если какое-либо физическое свойство среды, например вязкость, зависит от напряжений, возникающих при нагружении, то в случае сложнонапряженного состояния (когда действуют различные компоненты напряжения) эта зависимость должна выражаться через инварианты тензора напряжений.

2.4. Круг Моора. Записанные выше зависимости σ_α и τ_α от α можно рассматривать как параметрические уравнения связи между переменными σ_α и τ_α, где роль параметра играет угол α. Тогда, исключив из формул (1.1) и (1.2) величину α, можно получить зависимость $f(\sigma_\alpha, \tau_\alpha) = 0$, которая интерпретируется графически в координатах σ_α—τ_α. Для этого представим значения σ_α и τ_α в функции главных напряжений σ_1 и σ_2.

Если напряженное состояние отнести к координатным осям x_{α_m} и $x_{\alpha_m+\frac{\pi}{2}}$, то $\sigma_{12} = 0$. Тогда зависимости σ_α и τ_α от α выразятся следующим образом:

$$\begin{cases} \sigma_\alpha = \sigma_1 \sin^2\alpha + \sigma_2 \cos^2\alpha \\ \tau_\alpha = -\dfrac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2)\sin 2\alpha \end{cases} \tag{1.10}$$

Согласно смыслу записи уравнений (1.10) угол α определяет ориентацию произвольно выбранных площадок в данной точке к направлению действия главных напряжений.

Отсюда путем несложных преобразований, выразив $\sin^2\alpha$ и $\cos^2\alpha$ через $\cos 2\alpha$ и исключив тригонометрические функции двойного угла, получим:

$$\left[\sigma_\alpha - \left(\frac{\sigma_1+\sigma_2}{2}\right)^2\right]^2 + \tau_\alpha^2 = \left(\frac{\sigma_1-\sigma_2}{2}\right)^2 \tag{1.11}$$

Выражение (1.11) представляет собой уравнение окружности в координатах σ_α—τ_α. Центр этой окружности лежит в точке с координатами $\sigma_\alpha = \frac{\sigma_1+\sigma_2}{2}$ и $\tau_\alpha = 0$, т. е. на оси абсцисс. Радиус окружности равен $\frac{\sigma_1-\sigma_2}{2}$.

Эта окружность, называемая кругом Моора, изображена на рис. 1.4. На ней отмечены точки, отвечающие главным направлениям σ_1 и σ_2, а также некоторая произвольная точка A на окружности, положение которой по отношению к оси абсцисс определяется углом φ, образованным осью и радиусом, проведенным из центра круга Моора. Этот угол φ отождествляется с углом 2α, поскольку

именно в этом случае координаты σ_α и τ_α произвольной точки выражаются так, как это требуется системой уравнений (1.10).

Точка, которой отвечает угол $(\varphi + \pi)$, соответствует ориентации площадки под углом $\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)$, т. е. площадке, перпендикулярной первой рассмотренной. Соответствующее построение также показано на рис. 1.4 в области отрицательных значений τ_α. Как и следовало ожидать, на взаимно перпендикулярных площадках касательные напряжения равны по величине и противоположны по направлению.

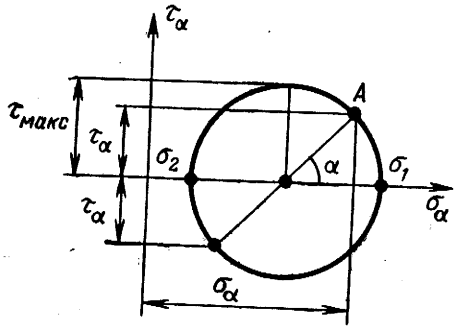


Рис. 1.4. Круг Моора.

Таким образом, совокупность точек на круге Моора отвечает различным ориентациям площадок, так как $\varphi = 2\alpha$. Координаты этих точек, σ_α и τ_α, представляют собой значения нормальных и касательных напряжений в направлении, отстоящем на угол α от направления действия максимального напряжения σ_1. Поэтому круг Моора является удобным графическим способом рассмотрения зависимостей компонент напряжений от выбора направления в данной точке тела.

Из рассмотрения круга Моора легко может быть найдено максимальное значение касательного напряжения $\tau_{макс}$. Оно, очевидно, отвечает верхней точке круга и равно радиусу круга, т. е.

$$\tau_{макс} = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} \qquad (1.12)$$

Рассмотрение круга Моора позволяет очень наглядно представить себе характер напряженного состояния в данной точке при любой ориентации осей, а также выявить основные особенности конкретных условий нагружения. Так, для частного примера, показанного на рис. 1.4 в качестве иллюстрации, можно сразу же сказать, что в заданной точке отсутствуют направления, по которым бы происходило сжатие материала, ибо весь круг Моора лежит правее оси ординат (в области положительных значений σ_α).

Три основных случая нагружения: всестороннее сжатие, сдвиг и одноосное растяжение — схематически представлены на рис. 1.5.

2.5. Всестороннее сжатие. На рис. 1.5, *а* оно показано для плосконапряженного состояния, легко обобщаемого на трехмерное. При всестороннем сжатии главные напряжения равны по величине, но обратны по знаку гидростатическому давлению p. Поэтому круг Моора для всестороннего сжатия вырождается в точку с координатами $\sigma_\alpha = -p$ и $\tau_\alpha = 0$. Следовательно, ни при каком выборе ориентации площадок не возникают касательные напряжения. В этом

случае все направления являются главными. Всестороннему сжатию отвечает тензор напряжений, записываемый * в виде

$$\{\sigma\} = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{vmatrix} = -p \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = -p\delta_{ij}$$

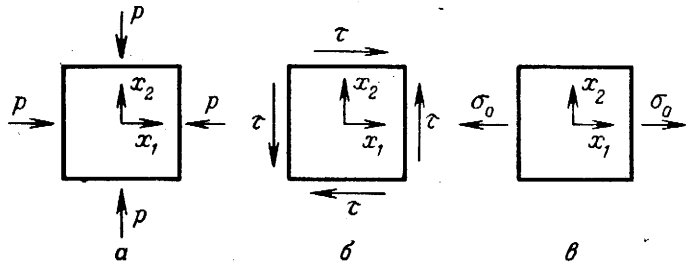


Рис. 1.5. Схематическое изображение трех основных видов нагружения: *а* — всестороннее сжатие; *б* — простой сдвиг; *в* — одноосное растяжение.

Тензор δ_{ij}, называемый дельтой Кронекера или единичным тензором, определяется как величина, равная единице при одинаковых индексах ($i = j$) и нулю при различных индексах ($i \neq j$). Тензор напряжений, описывающий состояние равномерного и всестороннего сжатия, называют шаровым тензором напряжений.

2.6. Сдвиг. Для плосконапряженного состояния этот вид нагружения представлен на рис. 1.5, *б*. Сдвиговые напряжения τ действуют только на площадках, параллельных выбранным осям координат. Тогда тензор напряжений записывается в виде

$$\{\sigma\} = \begin{vmatrix} 0 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

По формуле (1.3) величина угла α_m, определяющего направление действия главных напряжений относительно координатных осей, равна 45°, а согласно (1.1) и (1.4) значения $\sigma_1 = \tau$ и $\sigma_2 = -\tau$, т. е. одно из главных напряжений сжимающее, а второе растягивающее. Естественно, что при $\alpha_m = 45°$ значение $\tau_\alpha = 0$. Таким образом, приложение только сдвиговых напряжений неизбежно вызывает

---

* Использованная ниже операция вынесения постоянной величины — p из таблицы компонент тензора отвечает правилу умножения тензоров на постоянную скалярную величину. Это может быть в общем случае сформулировано следующим образом: тензор $\{A\}$ с компонентами a_{ij} равен произведению тензора $\{B\}$ с компонентами b_{ij} на скаляр m, если каждая компонента тензора $\{A\}$ равна компоненте тензора $\{B\}$ с теми же индексами, умноженной на m, т. е. $\{A\} = m\{B\}$, если $a_{ij} = mb_{ij}$.

растяжение и сжатие элементов среды в соответствующих направлениях. Рассматриваемому случаю отвечает круг Моора с центром в начале координат и радиусом, равным τ.

2.7. Одноосное растяжение. При одноосном растяжении элемента среды (рис. 1.5, *в*) тензор напряжений записывается в виде

$$\{\sigma\} = \begin{vmatrix} \sigma_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

Очевидно, что направление действия напряжения σ_0 и перпендикулярные ему направления отвечают ориентации главных напряжений. Но в отличие от рассмотренного выше случая всестороннего равномерного нагружения здесь главные напряжения не равны между собой: одно из них равно σ_0, а два остальных нулю. Этому (в плоском случае) отвечает круг Моора с диаметром, равным σ_0, притом лежащий так, что он касается оси ординат. Поэтому во всех направлениях, кроме направления действия главных напряжений, действуют касательные напряжения. Максимальное касательное напряжение согласно формуле (1.12) равно $\tau_{\text{макс}} = \sigma_0/2$, а отвечающая ему ориентация площадки, определяется углом $\alpha_m = 45°$. Это означает, что при одноосном растяжении в направлениях, располагаемых под углом 45° к направлению растяжения, возникают максимальные касательные напряжения, стремящиеся произвести сдвиг под этим углом в материале.

Случай одноосного растяжения может быть рассмотрен еще одним способом, если воспользоваться правилом сложения тензоров *. Эта операция необходима для того, чтобы выделить из тензора напряжений, отвечающего одноосному нагружению, шаровую компоненту. Действительно, исходя из записанного выше выражения для $\{\sigma\}$ в напряженном состоянии, можно выполнить следующие тождественные преобразования:

$$\{\sigma\} = \begin{vmatrix} \sigma_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\sigma_0}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sigma_0}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\sigma_0}{3} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \frac{2\sigma_0}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\sigma_0}{3} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\sigma_0}{3} \end{vmatrix} =$$

$$= \frac{\sigma_0}{3}\delta_{ij} + \frac{\sigma_0}{3}\begin{vmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \sigma_m\delta_{ij} + \frac{\sigma_0}{3}\begin{vmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

* Правило сложения тензоров может быть определено следующим образом: тензор $\{A\}$ с компонентами a_{ij} равен сумме тензоров $\{B\}$ с компонентами b_{ij}, и $\{C\}$ с компонентами c_{ij}, если каждый компонент тензора $\{A\}$ равен сумме компонент тензоров $\{B\}$ и $\{C\}$ с теми же индексами, т. е. $\{A\} = \{B\} + \{C\}$, если $a_{ij} = b_{ij} + c_{ij}$.

Величину σ_m называют средним нормальным напряжением. Если предположить, что σ_m равно по величине и обратно по знаку гидростатическому давлению p, то окажется, что одноосное растяжение по своему физическому смыслу представляется как совокупность двух напряженных состояний: равномерного расширения под действием напряжения σ_m и трехосного напряженного состояния, определяемого вторым слагаемым в записанных выше формулах.

Эта интерпретация растяжения очень важна по своему физическому смыслу, ибо показывает, что в действительности одноосное растяжение связано с приложением отрицательного всестороннего давления σ_m и возникновением компонент напряжений во всех трех направлениях. Последнее объясняет, почему при одноосном растяжении происходит изменение размеров образца не только в одном, но во всех направлениях.

2.8. Девиатор напряжений. Рассмотрение растяжения как совокупности двух процессов может быть обобщено на случай любого напряженного состояния, которое может быть представлено как наложение на всестороннее равномерное нагружение такого напряженного состояния, в котором отсутствуют компоненты, связанные со всесторонним нагружением. Для этого воспользуемся определением среднего нормального напряжения σ_m как $^1/_3$ от суммы диагональных компонент, т. е. согласно формуле (1.7) $\sigma_m = I_1/3$, и выделим из полного тензора напряжений $\{\sigma\}$ шаровую компоненту:

$$\{\sigma\} = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{vmatrix} = \left(\frac{\sigma_{11}+\sigma_{22}+\sigma_{33}}{3}\right)\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} +$$

$$+ \begin{vmatrix} \frac{2\sigma_{11}-(\sigma_{22}+\sigma_{33})}{3} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \frac{2\sigma_{22}-(\sigma_{11}+\sigma_{33})}{3} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \frac{2\sigma_{33}-(\sigma_{11}+\sigma_{12})}{3} \end{vmatrix} =$$

$$= \sigma_m\delta_{ij} + \sigma'_{ij} = \frac{I_1}{3}\delta_{ij} + \sigma'_{ij}$$

Тензор напряжений $\{\sigma\}'$ с компонентами σ'_{ij}, который равен полному тензору напряжений за вычетом компоненты, отвечающей равномерному всестороннему нагружению, называют девиатором. Его компоненты σ'_{ij} выражаются так, как это записано выше. Очевидно, что касательные компоненты напряжений в полном тензоре напряжений и его девиаторе равны между собой, а диагональные компоненты девиатора σ'_{ij} выражаются как $(\sigma_{ij}-\sigma_m)$. Основной особенностью девиатора является то, что его первый инвариант равен нулю, что легко доказывается прямой проверкой — сложением компонент $(\sigma'_{11} + \sigma'_{22} + \sigma'_{33})$.

3. Деформации

3.1. Геометрическая интерпретация деформации. Тензор больших деформаций. Рассмотрим в некотором объеме тела две бесконечно близко расположенные друг к другу точки A и B, так как это показано на рис. 1.6. Пусть вследствие каких-либо причин произошло

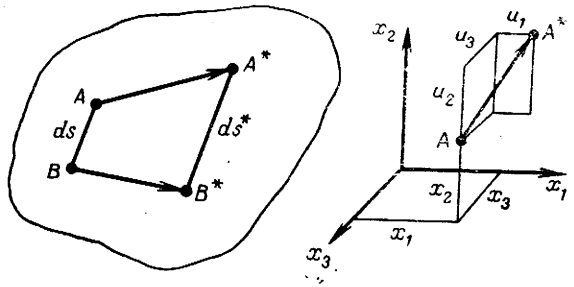


Рис. 1.6. Схема, поясняющая понятие о деформации.

изменение положений точек A и B в пространстве. Здесь не обсуждается вопрос о возможных причинах этого изменения, равно как и то, с какой скоростью и в течение какого времени оно произошло, а анализируется только геометрическая картина явления. В самом общем случае пространственные перемещения точки B можно объяснить как движение точки A, к которому добавляется перемещение B относительно A. Перемещение точки B относительно A может осуществляться, во-первых, путем вращения отрезка BA относительно точки A как центра вращения, во-вторых, изменением величины отрезка BA.

В общем случае перемещение точек тела в пространстве складывается из поступательного движения тела как целого (этому отвечает перемещение точки A, рассматриваемой как начало отсчета, относительно неподвижной системы координат), вращения тела относительно некоторого центра (таким центром может быть условно принята точка A) и деформации — изменения расстояний между точками в теле. Таким образом устанавливается различие между перемещениями тела, не сопровождающимися изменением расстояний между точками в нем, и деформацией, в результате которой изменяются длины отрезков, соединяющих точки тела. Строго это положение формулируется в виде так называемой теоремы Гельмгольца.

Движение тела в пространстве как целого и его вращение относительно тех или иных точек не входит в предмет реологии; оно изучается в теоретической механике. Для последующего изложения интерес представляют только деформации — относительные смещения точек в теле (или, точнее, в сплошной среде).

Рассмотрение изменений расстояния между двумя точками должно проводиться применительно к бесконечно малому элементу объема.

Это означает, что если координаты точки A (x_1, x_2, x_3), то координаты бесконечно близко расположенной к ней точки B $(x_1 + dx_1, x_2 + dx_2, x_3 + dx_3)$. Согласно методам аналитической геометрии квадрат расстояния $(ds)^2$ между точками A и B выражается как сумма квадратов разностей их координат, поэтому

$$(ds)^2 = (dx_1)^2 + (dx_2)^2 + (dx_3)^2$$

Пусть в результате некоторого перемещения в пространстве точки A и B переместились в новые положения A^* и B^*, которые будем определять относительно неподвижной (фиксированной в пространстве) системы координат. Если перемещения точки A по трем координатным осям составляют (см. рис. 1.6) соответственно u_1, u_2 и u_3, то новые координаты точки A будут A^* $(x_1 + u_1; x_2 + u_2; x_3 + u_3)$. В силу непрерывности среды, т. е. предполагая, что в результате перемещения в пространстве между точками A и B не образовалось разрывов и эти точки остались бесконечно близкими друг другу, координаты нового положения точки B можно представить следующим образом:

$$B^* [(x_1+u_1)+d(x_1+u_1);\ (x_2+u_2)+d(x_2+u_2);\ (x_3+u_3)+d(x_3+u_3)]$$

Тогда квадрат расстояния между новым положением точек A^* и B^* может быть выражен следующим образом:

$$(ds^*)^2 = [d(x_1+u_1)]^2 + [d(x_2+u_2)]^2 + [d(x_3+u_3)]^2$$

Изменение расстояния между точками A и B при их перемещении в пространстве характеризуется разностью квадратов: $(ds^*)^2 - (ds)^2$. Выражая величины $(ds^*)^2$ и $(ds)^2$ так, как это указано выше, через дифференциалы координат и перемещений, получим:

$$(ds^*)^2 - (ds)^2 = (du_1)^2 + (du_2)^2 + (du_3)^2 + 2dx_1\,du_1 + 2dx_2\,du_2 + 2dx_3\,du_3$$

Величины перемещений u_i являются функциями координат точки A до деформации, поскольку ее пространственное перемещение зависит от исходного положения. Поэтому могут быть записаны следующие выражения для полных дифференциалов перемещений:

$$du_i = \frac{\partial u_i}{\partial x_1}dx_1 + \frac{\partial u_i}{\partial x_2}dx_2 + \frac{\partial u_i}{\partial x_3}dx_3 \quad (i = 1, 2, 3)$$

Теперь можно произвести все необходимые вычисления, возводя соответствующие суммы в квадраты. Если сгруппировать величины при одинаковых комбинациях пар дифференциалов dx_i и du_j, то получится следующее выражение для разности квадратов расстояний между точками A и B после и до их перемещения:

$$(ds^*)^2 - (ds)^2 = \left[2\frac{\partial u_1}{\partial x_1} + \left(\frac{\partial u_1}{\partial x_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial u_3}{\partial x_1}\right)^2\right](dx_1)^2 +$$

$$+ \left[2\frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \left(\frac{\partial u_1}{\partial x_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial u_3}{\partial x_2}\right)^2\right](dx_2)^2 +$$

$$+\left[2\frac{\partial u_3}{\partial x_3}+\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_3}\right)^2+\left(\frac{\partial u_2}{\partial x_3}\right)^2+\left(\frac{\partial u_3}{\partial x_3}\right)^2\right](dx_3)^2+$$

$$+\left[2\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_2}+\frac{\partial u_2}{\partial x_1}\right)+2\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_1}\frac{\partial u_1}{\partial x_2}+\frac{\partial u_2}{\partial x_1}\cdot\frac{\partial u_2}{\partial x_2}+\frac{\partial u_3}{\partial x_1}\cdot\frac{\partial u_3}{\partial x_2}\right)\right]dx_1dx_2+$$

$$+\left[2\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_3}+\frac{\partial u_3}{\partial x_1}\right)+2\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_1}\cdot\frac{\partial u_1}{\partial x_3}+\frac{\partial u_2}{\partial x_1}\cdot\frac{\partial u_2}{\partial x_3}+\frac{\partial u_3}{\partial x_1}\cdot\frac{\partial u_3}{\partial x_3}\right)\right]dx_1\,dx_3+$$

$$+\left[2\left(\frac{\partial u_2}{\partial x_3}+\frac{\partial u_3}{\partial x_2}\right)+2\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_2}\cdot\frac{\partial u_1}{\partial x_3}+\frac{\partial u_2}{\partial x_2}\cdot\frac{\partial u_2}{\partial x_3}+\frac{\partial u_3}{\partial x_2}\cdot\frac{\partial u_2}{\partial x_3}\right)\right]dx_2\,dx_3$$

В сокращенном виде полученный результат можно записать следующим образом:

$$(ds^*)^2-(ds)^2=2\left[\varepsilon_{11}(dx_1)^2+\varepsilon_{22}(dx_2)^2+\varepsilon_{33}(dx_3)^2+\varepsilon_{12}\,dx_1\,dx_2+\varepsilon_{13}\,dx_1\,dx_3+\right.$$
$$\left.+\varepsilon_{23}\,dx_2\,dx_3\right] \qquad (1.13)$$

где величины ε_{ij} выражаются через производные перемещений и квадраты этих производных так, как это записано выше в полном выражении для разности $(ds^*)^2-(ds)^2$. Для примера выпишем выражения для двух величин — с одинаковыми и различными индексами:

$$\varepsilon_{11}=\frac{\partial u_1}{\partial x_1}+\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_1}\right)^2+\left(\frac{\partial u_2}{\partial x_1}\right)^2+\left(\frac{\partial u_3}{\partial x_1}\right)^2\right]$$
$$\varepsilon_{12}=\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_2}+\frac{\partial u_2}{\partial x_1}\right)+\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_1}\cdot\frac{\partial u_1}{\partial x_2}+\frac{\partial u_2}{\partial x_1}\cdot\frac{\partial u_2}{\partial x_2}+\frac{\partial u_3}{\partial x_1}\cdot\frac{\partial u_3}{\partial x_2}\right) \qquad (1.14)$$

Остальные величины ε_{ij} имеют аналогичное строение с соответствующей очевидной заменой индексов.

Величины ε_{ij} являются характеристиками деформации среды в окрестности данной точки; достаточно, чтобы хотя бы одна из величин ε_{ij} была не равна нулю, чтобы имело место изменение длины линейного элемента AB. Справедливо и обратное: если все величины равны нулю, то $ds^* = ds$, что эквивалентно отсутствию деформации при перемещении точек среды в пространстве.

Для описания деформированного состояния используют понятие тензора больших деформаций, т. е. $\{\gamma\}$. Его компоненты определяются через величины ε_{ij} следующим образом:

$$\gamma_{ij}=\begin{cases}\varepsilon_{ij} & \text{при } i=j\\ \dfrac{1}{2}\varepsilon_{ij} & \text{при } i\neq j\end{cases} \qquad (1.15)$$

Тензор больших деформаций $\{\gamma\}$ представляет собой геометрическую характеристику изменений, произошедших в окрестности данной точки среды. Назовем деформацию одномерной, если не равны нулю величины γ_{ij} только с одной парой индексов (например, $\gamma_{12}=\gamma_{21}$), двумерной, если не равны нулю компоненты с двумя разными парами индексов (например, $\gamma_{12}=\gamma_{21}$ и $\gamma_{13}=\gamma_{31}$) и трехмерной, если все недиагональные компоненты тензора $\{\gamma\}$ не равны нулю. Если $\gamma_{11}\neq 0$, то такая деформация называется одноосной, хотя при этом автоматически оказываются не равными нулю один или оба остальных диагональных компонента тензора $\{\gamma\}$.

Рассмотренные на примере тензора напряжений некоторые результаты теории тензоров вполне применимы и к тензору больших деформаций. В частности, это относится к понятию главных значений тензора больших деформаций и отвечающих им трех взаимно перпендикулярных направлений в трехмерном пространстве. Это же касается и приведенных для плосконапряженного состояния формул преобразований компонент при повороте координатных осей: соответствующие формулы при замене σ_{ij} на γ_{ij} остаются вполне справедливыми и для тензора больших деформаций. Наконец, совершенно аналогично тому, как это сделано в формулах (1.7)—(1.9), могут быть построены инварианты тензора больших деформаций, которые обозначим E_1, E_2 и E_3.

Эти величины выражаются следующим образом:

$$E_1=\gamma_1+\gamma_2+\gamma_3=\gamma_{11}+\gamma_{22}+\gamma_{33}=\varepsilon_{11}+\varepsilon_{22}+\varepsilon_{33}$$

$$E_2=\gamma_1\gamma_2+\gamma_1\gamma_3+\gamma_2\gamma_3=\gamma_{11}\gamma_{22}+\gamma_{11}\gamma_{33}+\gamma_{22}\gamma_{33}-\left(\gamma_{12}^2+\gamma_{13}^2+\gamma_{23}^2\right)=$$
$$=\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}+\varepsilon_{11}\varepsilon_{33}+\varepsilon_{22}\varepsilon_{33}-\frac{1}{4}\left(\varepsilon_{12}^2+\varepsilon_{13}^2+\varepsilon_{23}^2\right)$$

$$E_3=\gamma_1\gamma_2\gamma_3=\gamma_{11}\gamma_{22}\gamma_{33}+2\gamma_{12}\gamma_{13}\gamma_{23}-\left(\gamma_{11}\gamma_{23}^2+\gamma_{22}\gamma_{13}^2+\gamma_{33}\gamma_{12}^2\right)=$$
$$=\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}\varepsilon_{33}+\frac{1}{4}\left(\varepsilon_{12}\varepsilon_{13}\varepsilon_{23}-\varepsilon_{11}\varepsilon_{23}^2-\varepsilon_{22}\varepsilon_{13}^2-\varepsilon_{33}\varepsilon_{12}^2\right)$$

Поскольку величины γ_{ij} являются характеристиками деформированного состояния, выразим через эти величины изменения длин линейных элементов между бесконечно близко расположенными точками среды. Относительное изменение длины рассматривавшегося выше отрезка AB (см. рис. 1.6) выражается следующим образом:

$$\varepsilon=\frac{ds^*-ds}{ds}$$

Относительное удлинение ε выражается через компоненты тензора больших деформаций следующим образом:

$$\varepsilon\left(1+\frac{\varepsilon}{2}\right)=\frac{(ds^*)^2-(ds)^2}{2(ds)^2}=\frac{1}{(ds)^2}\left[\gamma_{11}(dx_1)^2+\gamma_{22}(dx_2)^2+\gamma_{33}(dx_3)^2+\right.$$
$$\left.+2\gamma_{12}\,dx_1\,dx_2+2\gamma_{13}\,dx_1\,dx_3+2\gamma_{23}\,dx_2\,dx_3\right]$$

Величины (dx_i/ds) представляют собой так называемые направляющие косинусы, значения которых характеризуют ориентацию линейного элемента AB относительно координатных осей, какой она

была до осуществления деформации. Обозначим эти направляющие косинусы как

$$\beta_1=\frac{dx_1}{ds};\quad \beta_2=\frac{dx_2}{ds};\quad \beta_3=\frac{dx_3}{ds}$$

Тогда формула для ε запишется в виде

$$\varepsilon\left(1+\frac{\varepsilon}{2}\right)=\gamma_{11}\beta_1^2+\gamma_{22}\beta_2^2+\gamma_{33}\beta_3^2+2\left(\gamma_{12}\beta_1\beta_2+\gamma_{13}\beta_1\beta_3+\gamma_{23}\beta_2\beta_3\right)$$

Таким образом, относительное изменение длины любого отрезка ds в некоторой точке определяется компонентами тензора деформации γ_{ij} и зависит от ориентации этого отрезка в пространстве. Очевидно, что величины γ_{ij} действительно определяют значение ε (но не равняются ему).

В частном случае, когда линейный элемент до деформации был направлен параллельно какой-либо координатной оси, два из трех направляющих косинуса равны нулю, а третий — единице. Тогда получается следующее выражение для относительного удлинения такого элемента:

$$\varepsilon_i\left(1+\frac{\varepsilon_i}{2}\right)=\gamma_{ii} \text{ или } \varepsilon_i=\sqrt{1+2\gamma_{ii}}-1 \quad (i=1,\ 2,\ 3) \qquad (1.16)$$

Ориентируем координатные оси параллельно направлениям главных деформаций, т. е. вдоль главных удлинений, которые в этом случае выразятся также по формуле (1.15), ибо эта формула справедлива для любой системы координатных осей. Используя общие правила нахождения главных значений тензоров, можно показать *, что главные относительные удлинения выражаются через компоненты γ_{ij} точно так же, как через γ_{ij} выражаются инварианты тензора больших деформаций. Отсюда вытекает, что по своему физическому смыслу величины E_1, E_2 и E_3 представляют собой относительные главные удлинения в данной точке среды. Поскольку инварианты тензора не зависят от ориентации координатных осей, то и относительные главные удлинения являются характеристиками деформации, не связанными с выбором координатной системы; это отвечает физическому представлению о деформации, поскольку очевидно, что само понятие о деформации и происходящих при этом геометрических изменениях в точке не связано с выбором той или иной координатной системы.

Определение главных относительных удлинений позволяет получить очень наглядную картину деформации в окрестности данной точки.

Выделим в сплошной среде бесконечно малый сферический элемент с центром в точке A и радиусом dr (рис. 1.7), определенный

* Детальное геометрическое доказательство этого факта можно найти, например, в монографии: Новожилов В. В. Теория упругости. Л., Судпромгиз, 1958, с. 31—36.

в системе координат (x_1, x_2, x_3). Вследствие смещений в среде произошли следующие изменения: точка A переместилась в новое положение A^*, направления радиусов AB, AC и AD изменились на направления A^*B^*, A^*C^* и A^*D^* соответственно, а сама сфера превратилась в эллипсоид с полуосями, длины которых равны

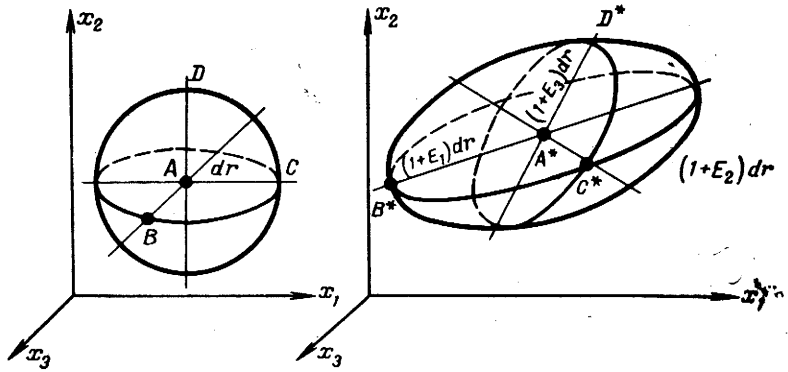


Рис. 1.7. Схема, поясняющая понятие о главных деформациях.

$(1+E_1)dr$, $(1+E_2)dr$ и $(1+E_3)dr$. Главные относительные удлинения характеризуют изменение формы объемного элемента. Кроме того, они определяют относительное изменение его объема γ_v, которое выражается следующим образом:

$$\gamma_v=\frac{\text{Объем эллипсоида}-\text{Объем сферы}}{\text{Объем сферы}}=(1+E_1)(1+E_2)(1+E_3)-1 \qquad (1.17)$$

Таким образом, относительное изменение объема зависит от инвариантов тензора деформаций и, следовательно, не связано с выбором координатных осей, что отвечает физическому существу дела, ибо, разумеется, изменение объема должно быть характеристикой деформации, инвариантной по отношению к выбору координатных осей.

3.2. Тензор малых деформаций. Важным упрощением рассмотренного выше общего случая больших деформаций является такое деформированное состояние, при котором производные смещений u_i малы и, вследствие этого квадратичными членами в формуле (1.13) и последующих соотношениях можно пренебречь по сравнению с линейными слагаемыми. Тогда тензор малых деформаций $\{\gamma\}^0$ выразится через производные смещений следующим образом:

$$\{\gamma\}^0=\begin{vmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial x_1} & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_2}+\frac{\partial u_2}{\partial x_1}\right) & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_3}+\frac{\partial u_3}{\partial x_1}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_2}{\partial x_1}+\frac{\partial u_1}{\partial x_2}\right) & \frac{\partial u_2}{\partial x_2} & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_2}{\partial x_3}+\frac{\partial u_3}{\partial x_2}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_3}{\partial x_1}+\frac{\partial u_1}{\partial u_3}\right) & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_3}{\partial x_2}+\frac{\partial u_2}{\partial x_3}\right) & \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \end{vmatrix}$$

Величины, входящие в эту таблицу, представляют собой компоненты γ^0_{ij} тензора $\{\gamma\}^0$. Инварианты тензора $\{\gamma\}^0$ записываются совершенно так же, как несколько выше были записаны инварианты тензора $\{\gamma\}$ с соответствующей заменой компонент γ_{ij} на γ^0_{ij} (или ε_{ij} на ε^0_{ij}). Будем обозначать их E^0_1, E^0_2 и E^0_3.

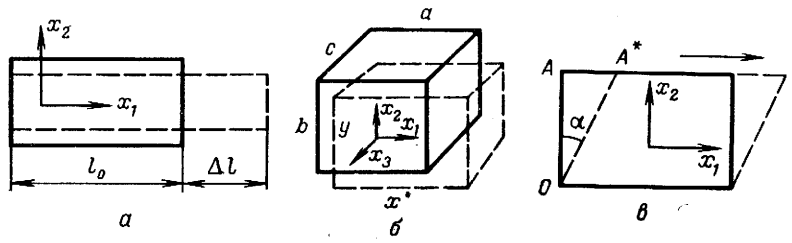


Рис. 1.8. Схематическое изображение трех основных видов деформирования: *а* **— одноосное растяжение;** *б* **— всестороннее сжатие;** *в* **— простой сдвиг.**

Очевидно, что $\{\gamma\}^0$ представляет собой упрощенную форму для случая малых смещений (или малых деформаций), т. е. когда $du_i/dx_j \ll \ll 1$. Именно это реализуется в большинстве практически важных случаев деформирования таких тел, как металлы и стекла. Однако для полимеров важнейшей особенностью является их способность к большим деформациям. Поэтому в реологии полимеров, за исключением предельных случаев, нельзя ограничиваться тензором $\{\gamma\}^0$ и для описания деформированного состояния необходимо прибегать к понятию о больших деформациях и отвечающему им тензору $\{\gamma\}$.

Рассмотрим теперь более детально простейшие случаи деформации, представляющие основной интерес для определения реологических свойств полимерных систем, — растяжение, объемную и сдвиговую деформации. Для этого обратимся к рис. 1.8.

3.3. Растяжение. Коэффициент Пуассона. Пусть при растяжении симметричное в поперечном сечении тело (например, с квадратным или круглым сечением) удлинится в $\varkappa$ раз (т. е. его степень растяжения равна $\varkappa$). Предположим, что деформирование происходит однородно по всей длине тела. Тогда относительное удлинение в направлении растяжения (рис. 1.8, *а*) можно представить следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \varkappa - 1 \quad \left(\varepsilon = \frac{\partial u_1}{\partial x_1}\right) \tag{1.18}$$

где l_0 — первоначальная длина; Δl — приращение длины, происшедшее при растяжении тела.

Величины относительного удлинения ε и степени растяжения, называемой часто кратностью вытяжки, $\varkappa$, являются естественными характеристиками деформированного состояния среды, через которые можно выразить компоненты тензора $\{\gamma\}$. Согласно формулам

(1.14) и (1.15) компонента γ_{11} выражается через $\varkappa$ или ε следующим образом:

$$\gamma_{11} = \varepsilon + \frac{1}{2}\varepsilon^2 = (\varkappa - 1) + \frac{1}{2}(\varkappa - 1)^2 = \frac{1}{2}(\varkappa^2 - 1) \tag{1.19}$$

ибо в силу однородности деформации смещения u_2 и u_3 не зависят от координаты x_1.

Но введением компоненты γ_{11} не ограничивается описание деформированного состояния тела, ибо оно кроме растяжения в продольном направлении претерпевает сжатие в поперечных направлениях. Соотношение между изменениями продольных и поперечных размеров тела не может быть установлено из чисто геометрической картины деформации, поскольку поперечное сжатие при одноосном растяжении определяется свойствами материала. Для характеристики этих свойств используется понятие о коэффициенте Пуассона μ, который определяется как отношение относительного поперечного сжатия $\varepsilon^\perp$ к продольному растяжению ε, т. е.

$$\mu = \left|\frac{\varepsilon^\perp}{\varepsilon}\right|$$

В случае малых деформаций это определение совпадает с определением μ^0 как отношения компонент тензора малых деформаций: $\mu^0 = \left|\frac{\varepsilon^\perp}{\varepsilon}\right| \approx \left|\frac{\gamma^0_{22}}{\gamma^0_{11}}\right|$, но при больших деформациях $\varepsilon^\perp/\varepsilon \neq \gamma_{22}/\gamma_{11}$, поэтому вопрос об определении коэффициента Пуассона становится неоднозначным; эту величину можно определять по-прежнему как $|\varepsilon^\perp/\varepsilon|$, либо за коэффициент Пуассона можно принимать отношение $|\gamma_{22}/\gamma_{11}|$, которое, для того чтобы отличить его от μ, будем обозначать как μ^ν.

Рассмотрим различие в определениях μ и μ^ν на примере важного случая растяжения без изменения объема. Тогда относительная поперечная деформация устанавливается из условия постоянства объема:

$$\varepsilon^\perp = 1 - \sqrt{\frac{1}{1+\varepsilon}} = 1 - (1+\varepsilon)^{-1/2} \approx \frac{1}{2}\varepsilon - \frac{3}{8}\varepsilon^2 + \ldots$$

Поскольку

$$\frac{\partial u_2}{\partial x_2} = \frac{\partial u_3}{\partial x_3} = \sqrt{\frac{1}{\varkappa}} - 1$$

компонента тензора больших деформаций γ_{22} и равная ей компонента γ_{33} выражаются с помощью формул (1.14) и (1.15) следующим образом:

$$\gamma_{22} = \gamma_{33} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\varkappa} - 1\right) = -\frac{\varepsilon}{2(1+\varepsilon)}$$

Отсюда находим выражения для μ и μ^{ν}:

$$\mu = \frac{1-(1+\varepsilon)^{-1/2}}{\varepsilon} \approx \frac{1}{2} - \frac{3}{8}\varepsilon + \ldots$$

и

$$\mu^{\nu} = \frac{1}{2(1+\varepsilon)\left(1+\frac{\varepsilon}{2}\right)} \approx \frac{1}{2} - \frac{3}{4}\varepsilon + \ldots$$

При малых деформациях ($\varepsilon \ll 1$) оба определения коэффициента Пуассона для случая растяжения без изменения объема дают один и тот же результат: $\mu = \mu^{\nu} = \mu^{0} = 0{,}5$; но согласно сказанному выше при немалых ε величины μ и μ^{ν} не равны между собой и для сохранения постоянства объема должны изменяться в зависимости от ε или $\varkappa$. Эта зависимость от степени растяжения коэффициентов Пуассона, определенных как $|\varepsilon^{\perp}/\varepsilon|$ или $|\gamma_{22}/\gamma_{11}|$, при выполнении условия постоянства объема лишает наглядности связь между μ и μ^{ν} и изменением объема. Ниже будет показан иной способ определения коэффициента Пуассона, при котором требование постоянства объема при деформировании будет отвечать условию постоянства некоторого параметра, связанного с изменением размеров тела при растяжении.

3.4. О мерах деформации при растяжении. Параметры ε, $\varkappa$, γ^{0}_{ij} или γ_{ij} являются различными мерами деформации при растяжении. Но все они не удовлетворяют важному требованию аддитивности двух последовательных деформаций. Действительно, пусть тело начальной длины l_0 испытывает два последовательных удлинения Δl_1 и Δl_2. При этом рассмотрим два случая: когда удлинения осуществляются ступенчато или непрерывно. Результаты в обоих случаях должны быть эквивалентными. Вычислим относительные удлинения:

при непрерывном деформировании

$$\varepsilon_{1+2} = \frac{\Delta l_1 + \Delta l_2}{l_0} = \frac{(\Delta l_1)\, l_0 + (\Delta l_2)\, l_0 + (\Delta l_1)^2 + (\Delta l_1)(\Delta l_2)}{l_0 (l_0 + \Delta l_1)}$$

при ступенчатом деформировании

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \frac{\Delta l_1}{l_0} + \frac{\Delta l_2}{l_0 + \Delta l_1} = \frac{(\Delta l_1)\, l_0 + (\Delta l_2)\, l_0 + (\Delta l_1)^2}{l_0 (l_0 + \Delta l_1)}$$

Сравнение полученных выражений показывает, что $\varepsilon_{1+2} \neq \varepsilon_1 + \varepsilon_2$, т. е. суммарная относительная деформация, осуществленная непрерывно, не равна сумме последовательных деформаций, что бессмысленно. Заметим, что различие между ε_{1+2} и $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$ автоматически исчезает, если удлинения Δl_1 и Δl_2 малы по сравнению с l_0; тогда

$$\varepsilon_{1+2} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \frac{\Delta l_1 + \Delta l_2}{l_0}$$

Аналогичный вывод может быть сделан и в отношении компонент тензора γ_{ij}, которые также не удовлетворяют требованию аддитивности последовательных деформаций.

В свете сказанного возникает задача о выборе меры деформации, аддитивной по отношению к последовательным деформациям растяжения. Такую меру можно получить, исходя из следующих рассуждений. Выше величина относительного удлинения ε определялась как $\Delta l/l_0$, но небезразлично, какова величина Δl. Если Δl мало, то отнесение ее к l_0 естественно. Но если Δl не мало, то при больших степенях удлинения представляется более логичным относить бесконечно малое изменение длины dl к текущей величине длины l. Это означает, что бесконечно малое относительное удлинение $d\varepsilon^{\text{н}}$, определенное таким образом, выражается как

$$d\varepsilon^{\text{н}} = \frac{dl}{l}$$

Тогда, исходя из естественного начального условия отсутствия деформации при $l = l_0$, получаем следующее выражение для $\varepsilon^{\text{н}}$:

$$\varepsilon^{\text{н}} = \int_{l_0}^{l} \frac{dl}{l} = \ln \frac{l}{l_0} = \ln \varkappa = \ln (1+\varepsilon) \qquad (1.20)$$

Величину $\varepsilon^{\text{н}}$ как меру деформации впервые ввел К. Рентген, в современной реологической литературе ее принято называть деформацией растяжения «по Генки». Если теперь рассмотреть два последовательных растяжения, то для них при ступенчатом деформировании

$$\varepsilon_1^{\text{н}} + \varepsilon_2^{\text{н}} = \ln \frac{l_0 + \Delta l_1}{l_0} + \ln \frac{l_0 + \Delta l_1 + \Delta l_2}{l_0 + \Delta l_1} = \ln \frac{l_0 + \Delta l_1 + \Delta l_2}{l_0}$$

и при непрерывном растяжении

$$\varepsilon_{1+2}^{\text{н}} = \ln \frac{l_0 + \Delta l_1 + \Delta l_2}{l_0}$$

Отсюда следует, что $\varepsilon_{1+2}^{\text{н}} = \varepsilon_1^{\text{н}} + \varepsilon_2^{\text{н}}$, т. е. результат не зависит от последовательности операций растяжения, и мера деформации по Генки обладает свойством аддитивности по отношению к последовательным деформациям. Поэтому это определение особенно удобно использовать при рассмотрении больших продольных деформаций. Подробнее этот вопрос обсуждается при анализе показателей реологических свойств полимеров, получаемых методом растяжения.

Вернемся к понятию о коэффициенте Пуассона, который определим как отношение поперечной и продольной деформаций по Генки, т. е.

$$\mu^{\text{н}} = \left| \frac{\varepsilon^{\text{н},\perp}}{\varepsilon^{\text{н}}} \right| = \left| \frac{\ln (1+\varepsilon^{\perp})}{\ln (1+\varepsilon)} \right|$$

При растяжении несжимаемого тела, когда не происходит изменения объема

$$\varepsilon^{\text{н},\perp} = \ln (1+\varepsilon^{\perp}) = \ln \left[1 + \left(\sqrt{\frac{1}{\varkappa}} - 1\right)\right] = \ln \sqrt{\frac{1}{\varkappa}} = -\frac{1}{2} \ln \varkappa$$

Поэтому для несжимаемого тела $\mu^{\text{н}} = 0{,}5$ при любых степенях растяжения. Таким образом, неизменность объема при растяжении соблюдается тогда, когда коэффициент Пуассона, определенный через относительные удлинения по Генки, равен 0,5.

Выше были обсуждены некоторые меры больших деформаций. Это рассмотрение показывает, что единой меры деформации, вообще говоря, не существует и описание деформированного состояния среды возможно различными способами. Так, при растяжении за характеристику деформированного состояния можно принять ε, $\varkappa$ или любую функцию от них.

М. Рейнер указывает следующие требования, каким должны удовлетворять любые меры деформации: они должны быть безразмерными величинами, что связано с требованием независимости деформации от размеров тела; при малых деформациях любая мера сводится к тензору $\{\gamma\}^0$ (в частном случае растяжения — к величине ε). Последнему требованию удовлетворяет и мера деформации по Генки, поскольку при малых ε справедливо приближенное равенство $\ln(1+\varepsilon) \approx \varepsilon$. Этому отвечает тождественность $\mu^{\text{н}}$ и μ^0 при малых ε. В дальнейшем будут использоваться и некоторые другие меры деформации, кроме уже обсуждавшихся.

3.5. Объемные деформации. Рассмотрим случай объемного деформирования (см. рис. 1.8, *б*). Для этого в данной точке тела вырежем параллелепипед, ориентированный по главным осям. Пусть размеры его ребер до деформации составляют a, b и c, а после деформации соответственно x, y и z. Этому отвечают следующие значения главных степеней растяжения:

$$\varkappa_1 = \frac{x}{a}; \quad \varkappa_2 = \frac{y}{b}; \quad \varkappa_3 = \frac{z}{c}$$

Если объем тела не меняется при деформировании, то $abc = xyz$, или

$$\varkappa_1 \varkappa_2 \varkappa_3 = 1 \tag{1.21}$$

Воспользуемся мерой деформации по Генки. При этом относительное изменение объема V при бесконечно малом его приращении на dV можно выразить как dV/V.

Отсюда объемная деформация по Генки выразится как

$$\gamma_V^{\text{н}} = \ln \frac{V}{V_0}$$

где V_0 — начальное значение объема до деформирования.

Главные деформации по Генки выражаются следующим образом:

$$\gamma_1^{\text{н}} = \ln \varkappa_1 = \ln \frac{x}{a}; \quad \gamma_2^{\text{н}} = \ln \varkappa_2 = \ln \frac{y}{b}; \quad \gamma_3^{\text{н}} = \ln \varkappa_3 = \ln \frac{z}{c}$$

Поэтому

$$\gamma_V^{\text{н}} = \ln \frac{xyz}{abc} = \ln \frac{x}{a} + \ln \frac{y}{b} + \ln \frac{z}{c} = \gamma_1^{\text{н}} + \gamma_2^{\text{н}} + \gamma_3^{\text{н}}$$

т. е. относительное изменение объема выражается как первый инвариант $E_1^{\text{н}}$ тензора больших деформаций, выраженного по Генки.

Очевидно, что деформирование происходит без изменения объема, если $E_1^{\text{н}} = 0$. Этот вывод справедлив при любых ориентациях осей, поскольку величина инварианта не зависит от выбора координатных осей.

Выше [см. формулу (1.17)] выражение для изменения объема γ_V было получено через инварианты тензора больших деформаций. Если деформации малы, то это выражение можно упростить, поскольку квадратичные и кубичные члены в этом случае будут существенно меньше единицы. Поэтому

$$\gamma_V \approx E_1^0 = \gamma_1^0 + \gamma_2^0 + \gamma_3^0 = \varepsilon_1^0 + \varepsilon_2^0 + \varepsilon_3^0 \tag{1.22}$$

Аналогично тому как это было сделано для тензора напряжений, разделим тензор деформаций на шаровую компоненту и девиатор. Для этого произведем следующие преобразования:

$$\gamma_{ij}^{\text{н}} = \begin{vmatrix} \gamma_{11}^{\text{н}} & \gamma_{12}^{\text{н}} & \gamma_{13}^{\text{н}} \\ \gamma_{21}^{\text{н}} & \gamma_{22}^{\text{н}} & \gamma_{23}^{\text{н}} \\ \gamma_{31}^{\text{н}} & \gamma_{32}^{\text{н}} & \gamma_{33}^{\text{н}} \end{vmatrix} = \frac{\gamma_V^{\text{н}}}{3} \delta_{ij} + \gamma_{ij}^{\text{н}'}$$

где

$$\gamma_{ij}^{\text{н}'} = \begin{cases} \gamma_{ij}^{\text{н}} - \dfrac{\gamma_V^{\text{н}}}{3} & \text{при } i = j \\ \gamma_{ij}^{\text{н}} & \text{при } i \neq j \end{cases}$$

Величина $\gamma_V^{\text{н}} = \gamma_1^{\text{н}} + \gamma_2^{\text{н}} + \gamma_3^{\text{н}}$ определяет относительное изменение объема при деформировании. Во втором слагаемом сумма диагональных компонент, т. е. первый инвариант, равна нулю. Поэтому деформация, описываемая вторым слагаемым, представляет собой чисто сдвиговую деформацию, происходящую без изменения объема, тогда как первый член суммы характеризует объемную компоненту полной деформации.

Применим описанный выше общий прием разделения тензора на шаровую компоненту и девиатор для одноосного растяжения. Это дает следующий результат:

$$\gamma_{ij}^{\text{н}} = \begin{vmatrix} \gamma_{11}^{\text{н}} & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_{22}^{\text{н}} & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_{33}^{\text{н}} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \gamma_{11}^{\text{н}} & 0 & 0 \\ 0 & -\mu^{\text{н}}\gamma_{11}^{\text{н}} & 0 \\ 0 & 0 & -\mu^{\text{н}}\gamma_{11}^{\text{н}} \end{vmatrix} =$$

$$= \frac{1-2\mu^{\text{н}}}{3} \gamma_{11}^{\text{н}} \delta_{ij} + \frac{1+\mu^{\text{н}}}{3} \gamma_{11}^{\text{н}} \begin{vmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

Отсюда следует, что в общем случае при растяжении происходит изменение как объема, так и формы тела. Однако, если $\mu^{\text{н}} = 0{,}5$, то изменения объема при растяжении отсутствуют и полная деформация определяется только девиатором тензора деформации и, следовательно, представляет собой только совокупность деформаций сдвига, происходящих в различных направлениях.

3.6. Простой сдвиг. Этот вид деформации схематично показан на рис. 1.8, *в*. В направлении сдвига, указанном стрелкой, происходит смещение u_1. Его градиент du_1/dx_2 определяется тангенсом угла α, который обозначим через γ, т. е.

$$\gamma = \operatorname{tg}\alpha = \frac{\partial u_1}{\partial x_2}$$

Поскольку при сдвиге изменяется длина линейных элементов, ориентированных до деформации в направлении оси x_2, существует еще одна неравная нулю компонента смещения, а именно u_2. Это видно по изменению величины отрезка OA, который после деформации стал равным OA^*, так что

$$\frac{OA^* - OA}{OA} = \sec\alpha - 1 = \sqrt{1+\gamma^2} - 1$$

Полученное значение du_1/dx_2 для простого сдвига может использоваться для вычисления тензора больших деформаций $\{\gamma\}$. Согласно данному выше [см. формулы (1.14) и (1.15)] определению тензора $\{\gamma\}$ для рассматриваемого случая неравными нулю оказываются следующие его компоненты:

$$\gamma_{12} = \gamma_{21} = \frac{1}{2}\frac{\partial u_1}{\partial x_2} = \frac{1}{2}\gamma$$

$$\gamma_{22} = \varepsilon_{22} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_2}\right)^2 = \frac{1}{2}\gamma^2$$

Соответственно тензор $\{\gamma\}$ для простого сдвига записывается следующим образом:

$$\{\gamma\} = \frac{1}{2}\begin{vmatrix} 0 & \gamma & 0 \\ \gamma & \gamma^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

Графически этот тензор иллюстрируется рис. 1.9, на котором компоненты тензора $\{\gamma\}$ показаны стрелками (множитель $^1/_2$ при построении рис. 1.9 везде опущен).

Появление диагональной компоненты в тензоре деформаций при простом сдвиге представляет собой так называемый эффект Пойнтинга, наблюдавшийся при кручении тонких проволок и заключающийся в том, что при этом происходит изменение длины проволок. Этот эффект связан с существованием неравных нулю компонент γ_{22}, квадратичных по отношению к величине сдвига γ. Эта компонента тензора $\{\gamma\}$ ответственна за наблюдаемое изменение длины в направлении оси скручиваемых упругих тел (кручение представляет собой пример простого сдвига).

Из рис. 1.9 видно, что направлению осей x_1 и x_2 отвечают как касательные, так и диагональные компоненты тензора деформаций. Поэтому перейдем к главным осям, что выполняется с помощью формул, полученных для плосконапряженного состояния. Для того чтобы вычислить главные значения тензора $\{\gamma\}$ и найти направления их ориентации, следует применить полученные ранее результаты для напряжений [формула (1.3)] с заменой компонент σ_{ij} на γ_{ij}. Такая замена позволяет с помощью формулы (1.3) вычислить угол χ между направлением сдвига x_1 и ориентацией главной оси, которой соответствует деформация γ_1 (см. рис. 1.9). Подстановка соответствующих величин в формулу (1.3) дает следующее выражение:

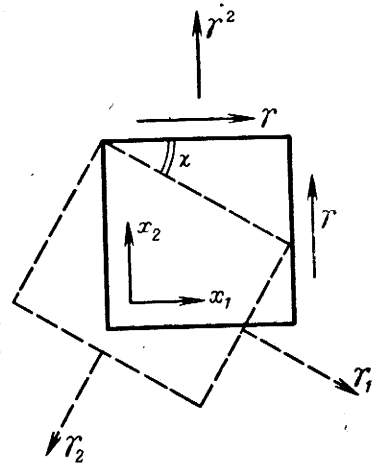


Рис. 1.9. Графическая иллюстрация понятия о тензоре деформации для простого сдвига.

$$\chi = \frac{1}{2}\operatorname{arctg}\left(\frac{2}{\gamma}\right) = \frac{1}{2}\operatorname{arcctg}\left(\frac{\gamma}{2}\right)$$

Теперь, проецируя все компоненты тензора $\{\gamma\}$ на направления χ и $\left(\chi + \frac{\pi}{2}\right)$ и составляя уравнения, аналогичные уравнениям равновесия, как это делалось для компонент тензора напряжений, получим следующие формулы для главных значений деформации:

$$\gamma_1 = \frac{1}{2}(\operatorname{ctg}^2\chi - 1); \quad \gamma_2 = \frac{1}{2}(\operatorname{tg}^2\chi - 1); \quad \gamma_3 = 0 \qquad (1.23)$$

Интересно сравнить полученные формулы (1.23) с выражением (1.18) и аналогичными ему формулами, связывающими главные деформации γ_i при растяжении с соответствующими степенями удлинения; эти формулы можно записать следующим образом:

$$\gamma_1 = \frac{1}{2}(\varkappa_1^2 - 1); \quad \gamma_2 = \frac{1}{2}(\varkappa_2^2 - 1); \quad \gamma_3 = \frac{1}{2}(\varkappa_3^2 - 1) \qquad (1.24)$$

где $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, и $\varkappa_3$ — главные удлинения (или степени растяжения в направлении главных осей).

Сравнение соответствующих пар выражений (1.23) и (1.24) позволяет найти значения главных удлинений:

$$\varkappa_1 = \operatorname{ctg}\chi; \quad \varkappa_2 = \operatorname{tg}\chi; \quad \varkappa_3 = 1 \qquad (1.25)$$

Частным результатом, следующим из полученных выражений для $\varkappa_1$, $\varkappa_2$ и $\varkappa_3$, является то, что при простом сдвиге, как это видно из формулы (1.21), не происходит изменений объема, ибо $\varkappa_1\varkappa_2\varkappa_3 = 1$.

3.7. Тензоры деформаций по Коши — Грину и Фингеру. Рассмотрение простого сдвига позволяет ввести понятия о еще двух тензорах, характеризующих деформацию в окрестности данной точки. Они часто используются в литературе применительно к условиям сдвига, а также для записи полных реологических уравнений состояния (см. ниже). Для этого вернемся к анализу формулы (1.13) и представим ее в следующем виде:

$$(ds^*)^2-(ds)^2=2\sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3}\gamma_{ij}\,dx_i\,dx_j$$

Тогда изменение квадрата длины линейного элемента можно представить в виде

$$(ds^*)^2-(ds)^2=\sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3}\left(\gamma_{ij}^{G}-\delta_{ij}\right)dx_i\,dx_j \qquad (1.26)$$

Здесь величины γ_{ij}^{G} представляют собой компоненты нового тензора $\{\gamma\}^{G}$ называемого тензором Коши — Грина (его компоненты будем обозначать надстрочным символом G). Величины γ_{ij}^{G} выражаются через компоненты тензора больших деформаций следующим образом:

$$\gamma_{ij}^{G}=2\gamma_{ij}+\delta_{ij}$$

т. е. касательные (недиагональные) компоненты тензора Коши — Грина равны удвоенным компонентам тензора больших деформаций, а к диагональным компонентам, кроме того, прибавляется единица.

Различие между рассматривавшимся выше тензором больших деформаций $\{\gamma\}$ и тензором деформаций по Коши — Грину, за исключением несущественного отличия в числовом коэффициенте, такое же, как между относительным изменением размера (т. е. величиной изменения размера, отнесенного к исходному) и степенью этого изменения (т. е. новым размером, отнесенным к исходному). В отсутствие деформаций все $\gamma_{ij}=0$, а $\gamma_{ij}^{G}=\delta_{ij}$, т. е. равны «единице».

Что касается простого сдвига, то для него компоненты тензора деформаций по Коши — Грину запишутся следующим образом:

$$\{\gamma\}^{G}=\begin{vmatrix}1 & \gamma & 0\\ \gamma & 1+\gamma^2 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{vmatrix}$$

Интерес представляет также «обратный тензор Коши — Грина», или тензор деформаций по Фингеру $\{\gamma\}^{F}$, компоненты которого в дальнейшем будут обозначаться как γ_{ij}^{F}. Они определяются из следующего тождества:

$$\sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3}\gamma_{ij}^{G}\gamma_{ij}^{F}=\sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3}\delta_{ij}=3 \qquad (1.27)$$

Не вдаваясь в подробности вычислений, запишем сразу компоненты тензора $\{\gamma\}^{F}$ для простого сдвига:

$$\{\gamma\}^{F}=\begin{vmatrix}1+\gamma^2 & -\gamma & 0\\ -\gamma & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{vmatrix}$$

Непосредственная проверка подстановкой компонент γ_{ij}^{G} и γ_{ij}^{F} в формулу (1.27) убеждает в выполнении записанного равенства.

Для того чтобы закончить краткое рассмотрение тензоров деформации по Коши — Грину и по Фингеру, приведем еще главные компоненты этих тензоров, выраженные через главные относительные удлинения. Для этого воспользуемся, например, формулами (1.24), откуда с учетом соотношения между γ_{ij}^{G} и γ_{ij}^{F} прямо следует, что

$$\gamma_1^{G}=\varkappa_1^2 \qquad \gamma_2^{G}=\varkappa_2^2 \qquad \gamma_3^{G}=\varkappa_3^2 \qquad (1.28)$$

Главные компоненты тензора Фингера выражаются следующим образом:

$$\gamma_1^{F}=\frac{1}{\varkappa_1^2} \qquad \gamma_2^{F}=\frac{1}{\varkappa_2^2} \qquad \gamma_3^{F}=\frac{1}{\varkappa_3^2} \qquad (1.29)$$

Непосредственная проверка подстановкой этих выражений в формулу (1.27) подтверждает, что она действительно выполняется, т. е. тензоры деформации по Коши — Грину и по Фингеру «обратны» друг другу.

В современных реологических теориях практически не используются никакие иные меры больших деформаций, кроме рассмотренных тензоров $\{\gamma\}^{G}$ и $\{\gamma\}^{F}$. Но следует все же указать, что, в принципе, могут рассматриваться и другие характеристики деформированного состояния, в частности различные комбинации тензоров $\{\gamma\}^{G}$ и $\{\gamma\}^{F}$, равно как и функции от них. Рассмотрение величины $\{\gamma\}$ в качестве исходной характеристики деформированного состояния представляется наиболее наглядным, поскольку компоненты тензора больших деформаций непосредственно выражают изменение расстояния между точками при их смещении в среде, т. е. эффект деформации в окрестности данной точки.

3.8. Простой сдвиг как деформация, сопровождающаяся вращением среды. В рассмотренном случае простого сдвига происходят изменения не только длин линейных элементов (что действительно представляет собой деформацию), но и поворот главных осей, что представляет собой вращение в окрестности данной точки элемента среды как целого. Это не влияет на представленные выше вычисления и обсуждение геометрии простого сдвига, но позволяет дополнительно выяснить некоторые особенности поведения материала. Для простоты ограничимся рассмотрением малых смещений, когда для характеристики деформированного состояния может использоваться тензор $\{\gamma\}^{0}$.

Схема простого сдвига показана на рис. 1.10; деформация состоит в смещении точки A в положение A^*, причем пусть величина угла α мала. Как видно из рисунка, при простом сдвиге происходит поворот диагонали OM, которая после деформирования занимает новое положение OM^*. Отсюда следует, что простой сдвиг сопровождается вращением элемента среды. Величина поворота ω определяется углом α. Нетрудно показать, что $\omega = \alpha/2$, если α мало.

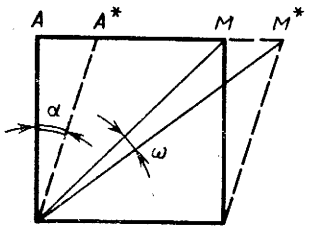


Рис. 1.10. Схема, поясняющая эффект вращения среды при простом сдвиге.

Определим результат наложения двух малых сдвиговых деформаций, первая из которых определяется как $\partial u_1/\partial x_2 = \alpha$, вторая — как $\partial u_2/\partial x_1 = -\alpha$. Геометрическая картина происходящих при этом смещений показана на рис. 1.11, из которого видно, что наложение этих двух сдвиговых деформаций в конечном счете приводит только к вращению элемента среды как целого. Величина поворота ω равна

$$\omega = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_2} - \frac{\partial u_2}{\partial x_1}\right) \qquad (1.30)$$

Поэтому для того чтобы в случае, показанном на рис. 1.10, найти собственно деформацию, необходимо из величины градиента смещения $\partial u_1/\partial x_2$ вычесть слагаемое, обусловленное вращением. В связи

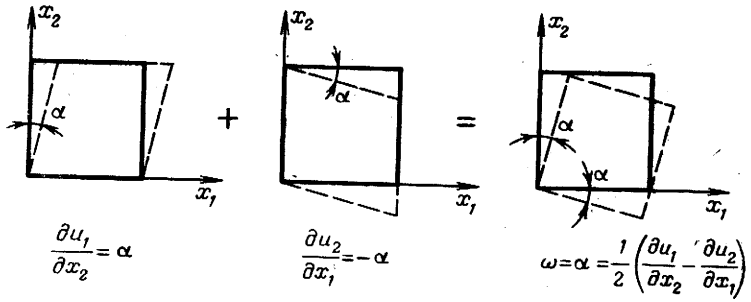


Рис. 1.11. Наложение двух деформаций при простом сдвиге.

с этим градиент смещения может быть представлен в виде следующей суммы:

$$\frac{\partial u_1}{\partial x_2} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_1}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_2} - \frac{\partial u_2}{\partial x_1}\right)$$

Выше был рассмотрен тензор малых деформаций $\{\gamma\}^0$, компонента γ^0_{ij} которого выражается как $\gamma^0_{ij} = {}^1/_2(\partial u_1/\partial x_2 + \partial u_2/\partial x_1)$. Эта величина ответственна за собственно деформацию в окрестности данной точки безотносительно возможного вращения. Величина $\omega = {}^1/_2\,(\partial u_1/\partial x_2 - \partial u_2/\partial x_1)$ представляет собой угол поворота элемента

объема в окрестности данной точки без деформации. Поэтому градиент смещения включает как деформацию среды, так и ее вращение. Следовательно, наличие градиентов смещений еще не означает деформации, ибо возможно такое их сочетание, когда деформация отсутствует, а тело вращается как единое целое. Этому отвечает условие $\partial u_1/\partial x_2 = -\partial u_2/\partial x_1$.

3.9. Чистый сдвиг. Можно представить себе и такие условия сдвига, когда вращения не происходит. В таком случае $\partial u_1/\partial x_2 = \partial u_2/\partial x_1$. Этот вид деформации, называемый чистым сдвигом, схематически показан на рис. 1.12. Как видно из рисунка (и может быть показано геометрически), при чистом сдвиге диагональ квадрата AB на рис. 1.12 перемещается параллельно сама себе и занимает положение A^*B^*, а диагональ OM вообще не меняет положения, удлиняясь до OM^*. Поэтому при чистом сдвиге вращение элементов среды действительно отсутствует.

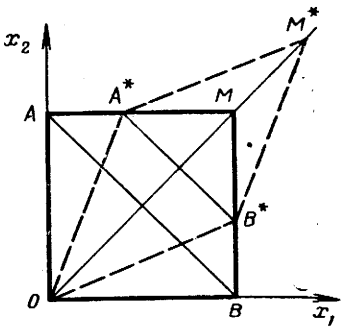


Рис. 1.12. Схема, поясняющая понятие о чистом сдвиге.

С точки зрения механики сплошной среды различие между простым и чистым сдвигом несущественно, ибо деформация происходит в бесконечно малой окрестности точки и вращение элемента объема как целого не влияет на его деформацию. Но в действительности — и особенно это важно для полимерных систем — в элементарном акте деформации участвует не бесконечно малый объем, а некоторые структурные элементы, которые могут включать немалое число молекул или их частей. Вращение таких объемов может вызвать деформацию внутри них, что может быть существенным для проявления механических свойств полимерных систем. Поэтому соответствие между простым и чистым сдвигом для полимерных систем остается вопросом, требующим дальнейших исследований, и ответ на него может оказаться отнюдь не простым.

4. Кинематика деформирования. Скорость деформации

В предыдущем разделе рассматривались различные деформированные состояния, но не обсуждался вопрос о скорости перехода из одного состояния в другое. Теперь остановимся на кинематике процесса деформирования и ее количественной характеристике.

На рис. 1.6 была показана точка, координаты которой относительно некоторой неподвижной (фиксированной в пространстве) системы координат, или координатного базиса, определяются величинами x_i ($i = 1, 2, 3$). Эта точка перемещается в пространстве, и ее координаты x_i меняются во времени t. Пусть с этой точкой связана

своя координатная система, которую обозначим ξ_i ($i = 1, 2, 3$), т. е. координаты данной точки в этой координатной системе при движении точки остаются неизменными. Координаты x_i зависят не только от времени t, но и от выбора точки, т. е. от значений ξ_i. Систему величин x_i называют текущими координатами точки, поскольку они изменяются во времени, а ξ_i — лагранжевыми координатами точки. Таким образом, текущие координаты точки x_i зависят от ее трех лагранжевых координат и времени:

$$x_i = x_i(\xi_1, \xi_2, \xi_3, t)$$

Теперь рассмотрим некоторый момент времени t_0, принимаемый за начальный. При $t = t_0$ текущие координаты точки были равны X_i ($i = 1, 2, 3$), причем X_i зависит от выбора точки, т. е. координат ξ_i. Связь между x_i и X_i выражается уже использованным выше соотношением

$$x_i = X_i + u_i \tag{1.31}$$

где u_i — смещения, зависящие от выбора точки, и, поскольку теперь рассматривается процесс деформирования, u_i зависит также от текущего времени t.

Производная координат X_i по времени t равна нулю: $\partial X_i/\partial t = 0$, поскольку X_i — это фиксированные значения координат в определенный момент времени.

Определим скорость v_i рассматриваемой точки как производную по времени от ее смещения: $v_i = du_i/dt$. Это приводит к эквивалентному определению скорости v_i как производной текущих координат по времени:

$$\frac{du_i}{dt} = \frac{d(x_i - X_i)}{dt} = \frac{dx_i}{dt} = v_i$$

Установим общую связь между положениями точки в различные моменты времени. Для этого рассмотрим производную dX_i/dt по времени, учитывая, что X_i зависит от ξ_i, а в силу существования зависимости x_i от ξ_i может рассматриваться и обратная зависимость ξ_i от x_i и t. Тогда получим:

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{dX_i[x_1(t), x_2(t), x_3(t), t]}{dt} = \frac{\partial X_i}{\partial t} + \sum_{k=1}^{3} \frac{\partial X_i}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial x_k}{\partial t} = 0$$

Отсюда получаем следующую систему трех уравнений

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} + \sum_{k=1}^{3} v_k \frac{\partial X_i}{\partial x_k} = 0 \quad (i = 1, 2, 3) \tag{1.32}$$

Полученная система уравнений определяет взаимосвязь между начальными и текущими координатами точки (ее кинематику) для различных моментов времени при некоторых заданных начальных условиях, т. е. известных значениях текущих координат в момент времени t_0.

Для иллюстрации сказанного рассмотрим кинематику простого сдвига для случая, схематично показанного на рис. 1.13. Пусть нижняя плоскость неподвижна, а верхняя перемещается со скоростью V; расстояние между плоскостями h. Тогда $v_1 = Vx_2/h$; $v_2 = v_3 = 0$. Очевидно, что текущие координаты точек x_2 и x_3 не меняются, т. е.

$$X_2 = x_2 \qquad X_3 = x_3$$

Система уравнений (32) упрощается до соотношения

$$\frac{\partial X_1}{\partial t} + v_1 \frac{\partial X_1}{\partial x_1} = 0$$

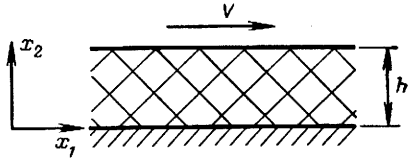


Рис. 1.13. Схема, поясняющая кинематику простого сдвига.

Нетрудно видеть, что его решение имеет вид

$$X_1 = x_1 - \frac{Vx_2(t - t_0)}{h} \tag{1.33}$$

что и представляет собой искомую связь между X_1 и x_1. Это решение удовлетворяет начальному условию: текущие координаты точек в начальный момент $t = t_0$ равны X_i. Очевидно, что слагаемое $Vx_2(t - t_0)/h$ представляет собой смещение u_1.

Данное ранее определение тензора деформации $\{\gamma\}$ (равно как и других рассмотренных там мер деформации) относило изменение расстояния между бесконечно близко расположенными друг к другу точками к некоторому фиксированному положению этих точек в теле, причем вследствие перемещения тела та точка, деформация в которой рассматривалась, изменяет свое положение, и, следовательно, после деформации ее положение будет характеризоваться новыми координатами x_i. Более того, эти координаты x_i непрерывно изменяются в процессе деформирования. Поэтому обсуждаемый выше тензор деформации определен в системе координат, связанной с данной точкой и перемещающейся вместе с ней. Такую систему координат называют конвективной. Но для кинематического рассмотрения важно знать, как происходит деформация в данной точке пространства, характеризуемой некоторыми постоянными значениями текущих координат.

Рассмотрим, как определяются компоненты тензора деформации и его производной по времени, которую естественно назвать скоростью деформации относительно пространственной системы координат. В сущности, задача здесь состоит в переходе от конвективной системы координат, характеризуемой величинами ξ_i, к системе координат x_i. Выше рассматривались некоторые частные случаи и приемы преобразования компонент тензоров из одних координатных систем в другие при изменении ориентации осей. Для поставленной задачи важно использовать общий метод преобразования компонент тензора из одной координатной системы в другую.

Пусть некоторый тензор деформации $\{\gamma\}$ задан в конвективной системе координат своими компонентами γ_{ij}. Тогда связь между

γ_{ij} и компонентами этого тензора деформаций в системе координат ξ_i, определяется с помощью следующей формулы:

$$\gamma_{ij}=\sum_{\alpha=1}^{3}\sum_{\beta=1}^{3}\frac{\partial x_\alpha}{\partial \xi_i}\frac{\partial x_\beta}{\partial \xi_j}\Gamma_{\alpha\beta} \tag{1.34}$$

где $\Gamma_{\alpha\beta}$ — компоненты тензора деформации в фиксированной координатной системе.

Эта формула является частным случаем общего правила преобразования компонент любого тензора из одних координат в другие. Более того, это соотношение может рассматриваться как определение понятия тензора (точнее, тензора второго ранга), ибо тензором может быть назван такой физический объект, определенный своими компонентами $\Gamma_{\alpha\beta}$, который при изменении системы координат преобразуются так, что в новой системе координат его компоненты могут быть вычислены по формуле (1.34). Поэтому если компоненты некоторой величины при преобразовании координат пересчитываются по формуле (1.34), то эта величина по своей природе является тензором.

Остановимся еще на одном формальном правиле, играющем важную роль в операциях с тензорами. Опустим знаки суммирования в формуле (1.34), но будем подразумевать, что когда в формуле встречаются повторяющиеся индексы [в формуле (1.34) такими индексами являются α и β], то по ним следует произвести суммирование. Например, запись $a_n b_n$ в действительности означает сумму $a_1b_1 + a_2b_2 + a_3b_3$. Тогда формулу (1.34) можно переписать следующим образом:

$$\gamma_{ij}=\frac{\partial x_\alpha}{\partial \xi_i}\frac{\partial x_\beta}{\partial \xi_j}\Gamma_{\alpha\beta} \tag{1.34a}$$

Теперь рассмотрим скорость деформации, т. е. производную по времени от деформации в конвективной и фиксированной системах координат. Выполняя дифференцирование, получим:

$$\frac{d\gamma_{ij}}{dt}=\frac{\partial x_\alpha}{\partial \xi_i}\cdot\frac{\partial x_\beta}{\partial \xi_j}\cdot\frac{d\Gamma_{\alpha\beta}}{dt}+\left[\frac{\partial x_\alpha}{\partial \xi_i}\left(\frac{d}{dt}\cdot\frac{\partial x_\beta}{\partial \xi_j}\right)+\left(\frac{d}{dt}\cdot\frac{\partial x_\alpha}{\partial \xi_i}\right)\frac{\partial x_\beta}{\partial \xi_j}\right]\Gamma_{\alpha\beta}$$

Входящие в это выражение величины $d(\partial x_\beta/\partial \xi_j)/dt$ и $d(\partial x_\alpha/\partial \xi_i)/dt$ можно преобразовать следующим образом, учитывая, что $dx_i/dt = v_i$:

$$\frac{d\gamma_{ij}}{dt}=\frac{\partial x_\alpha}{\partial \xi_i}\cdot\frac{\partial x_\beta}{\partial \xi_j}\cdot\frac{d\Gamma_{\alpha\beta}}{dt}+\frac{\partial x_\alpha}{\partial \xi_i}\cdot\frac{\partial v_\beta}{\partial \xi_j}\Gamma_{\alpha\beta}+\frac{\partial x_\beta}{\partial \xi_j}\cdot\frac{\partial v_\alpha}{\partial \xi_i}\Gamma_{\alpha\beta}$$

Поскольку скорость зависит от текущих координат, ее производные можно переписать так:

$$\frac{\partial v_\beta}{\partial \xi_j}=\frac{\partial v_\beta}{\partial x_k}\cdot\frac{\partial x_k}{\partial \xi_j}\quad\text{и}\quad\frac{\partial v_\alpha}{\partial \xi_i}=\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_k}\cdot\frac{\partial x_k}{\partial \xi_i}$$

ибо ξ_i и ξ_j от t не зависят.

Изменяя во втором и третьем слагаемых обозначения индексов, по которым производится суммирование, окончательно получим следующее выражение:

$$\frac{d\gamma_{ij}}{dt}=\frac{\partial x_\alpha}{\partial \xi_i}\frac{\partial x_\beta}{\partial \xi_j}\frac{d\Gamma_{\alpha\beta}}{dt}+\frac{\partial x_\alpha}{\partial \xi_i}\cdot\frac{\partial x_\beta}{\partial \xi_j}\cdot\frac{\partial v_k}{\partial x_\beta}\Gamma_{\alpha k}+\frac{\partial x_\alpha}{\partial \xi_i}\cdot\frac{\partial x_\beta}{\partial \xi_j}\cdot\frac{\partial v_k}{\partial x_\alpha}\Gamma_{k\beta}$$

или

$$\frac{d\gamma_{ij}}{dt}=\frac{\partial x_\alpha}{\partial \xi_i}\frac{\partial x_\beta}{\partial \xi_j}D_0\Gamma_{\alpha\beta} \tag{1.35}$$

Здесь символом D_0 обозначена следующая совокупность операций, которую следует выполнить над компонентами тензора деформации $\Gamma_{\alpha\beta}$, записанным в фиксированной координатной системе:

$$D_0\Gamma_{\alpha\beta}=\frac{d\Gamma_{\alpha\beta}}{dt}+\frac{\partial v_k}{\partial x_\beta}\Gamma_{\alpha k}+\frac{\partial v_k}{\partial x_\alpha}\Gamma_{k\beta}=\frac{\partial\Gamma_{\alpha\beta}}{\partial t}+v_k\frac{\partial\Gamma_{\alpha\beta}}{\partial x_k}+$$

$$+\frac{\partial v_k}{\partial x_\beta}\Gamma_{\alpha k}+\frac{\partial v_k}{\partial x_\alpha}\Gamma_{k\beta} \tag{1.36}$$

Формула (1.35) совершенно аналогична по своей структуре формуле (1.34), которая определяла правила перехода от компонент тензора в фиксированной системе координат к компонентам этого тензора в конвективной системе координат. Тогда заключаем, что, поскольку $d\gamma_{ij}/dt$ представляют собой компоненты тензоров скорости деформации в конвективной системе координат, величина $D_0\Gamma_{\alpha\beta}$ определяет компоненты этого тензора в системе координат x_i. Таким образом, при произвольной деформации среды скорость деформации может быть вычислена согласно формуле (1.36), при выводе которой учитывались все возможные преобразования координат (т. е. их деформирование и повороты). Полученные формулы определяют способ перехода от конвективной системы координат к пространственной, относительно которой рассматривается кинематика движения среды.

Проделанные выше преобразования тензора $\{\gamma\}$ из конвективной системы координат в пространственную, неспецифичны для тензора деформаций. Поэтому все полученные результаты и формулы в равной степени относятся к любому тензору, заданному в конвективной системе координат, если требуется преобразовать его в пространственную (фиксированную) координатную систему. Но приложение полученных результатов к тензору деформации позволяет получить очень важные простые формулы, определяющие компоненты тензора скоростей деформации в пространственной (фиксированной) системе координат через градиенты скорости $\mathrm{grad}\ v$. Под градиентом скорости

будем понимать совокупность производных компонент скорости по координатным осям:

$$\operatorname{grad} \boldsymbol{v} = \begin{vmatrix} \frac{\partial v_1}{\partial x_1} & \frac{\partial v_1}{\partial x_2} & \frac{\partial v_1}{\partial x_3} \\ \frac{\partial v_2}{\partial x_1} & \frac{\partial v_2}{\partial x_2} & \frac{\partial v_2}{\partial x_3} \\ \frac{\partial v_3}{\partial x_1} & \frac{\partial v_3}{\partial x_2} & \frac{\partial v_3}{\partial x_3} \end{vmatrix}$$

Это определение градиента векторной величины ($\boldsymbol{v}$) является естественным обобщением обычной операции вычисления градиента скаляра, где роль скаляров играют компоненты вектора.

Для того чтобы вычислить скорость деформации в фиксированной координатной системе, следует выполнить операции, предусмотренные формулой (1.36), по отношению к компонентам тензора деформаций $\Gamma_{\alpha\beta}$. После проведения соответствующих вычислений можно получить следующие выражения для компонент тензора скоростей деформации $\{\dot{\gamma}\}$ в пространственной координатной системе, которые будем обозначать как $\dot{\gamma}_{ij}$:

$$\dot{\gamma}_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right) \tag{1.37}$$

Легко видеть, что этот результат аналогичен определению компонент (1.37) тензора скоростей деформаций для случая малых деформаций, описываемых тензором $\{\gamma\}^0$, когда, пренебрегая всеми пространственными эффектами, скорость деформации вычисляется как частная производная смещений по времени.

Изложенные выше соображения о различии в определении величин в конвективной и пространственной координатных системах были последовательно рассмотрены Дж. Олдройдом (1950 г.), который ввел соответствующие понятия в современную реологическую литературу, хотя аналогичные по смыслу идеи можно найти в более ранних работах (С. Заремба, 1903 г. и Г. Генки, 1925 г.). Дж. Олдройд получил оператор дифференцирования по времени типа формулы (1.36) и применил его для анализа реологических свойств жидкости.

Физический смысл идей, использованных при выводе обсуждавшихся выше выражений, состоит в предположении, что при деформации среды необходимо учитывать перемещение деформируемых элементов в пространстве. Тогда если некоторая величина, например напряжение, рассматривается в некоторой фиксированной точке пространства, а другая — связывается с поведением данной перемещающейся точки среды, необходимо при сопоставлении этих величин приводить их к одной и той же точке: либо материала, либо, что делается чаще, пространства. Только в этом случае имеет физический смысл устанавливать или предполагать существование каких-либо связей между различными величинами, характеризующими свойства среды, кинематику ее движения и возникающие при деформировании силы.

Хотя сама идея о необходимости согласовывания величин, определенных в конвективной и пространственной системах координат, представляется совершенно очевидной и бесспорной, конкретные способы перехода отнюдь не очевидны и не однозначны. Выше был рассмотрен способ, предложенный в первой работе Дж. Олдройда. Как уже указывалось, проведенный расчет связан с учетом всех изменений координат, которые обусловлены их перемещением, деформацией в окрестности точки и вращением элементов среды. Между тем совсем неочевидно и, более того, вызывает возражения то, почему при преобразовании величин из конвективной системы координат в неподвижную приходится учитывать деформацию координат, а не только их движение в пространстве. Исключение компонент, связанных с деформацией координат, привело к получению иных, нежели (1.36), уравнений, определяющих правила перехода от конвективной к пространственной координатной системе. Соответствующие выражения были введены де-Уиттом, который вместо оператора D_O [см. формулу (1.36)] получил иной дифференциальный оператор вида:

$$D_J\Gamma_{\alpha\beta} = \frac{d\Gamma_{\alpha\beta}}{dt} - \omega_{k\beta}\Gamma_{\alpha k} - \omega_{\alpha k}\Gamma_{k\beta} = \frac{\partial\Gamma_{\alpha\beta}}{\partial t} + v_k\frac{\partial\Gamma_{\alpha\beta}}{\partial x_k} - \omega_{k\beta}\Gamma_{\alpha k} - \omega_{\alpha k}\Gamma_{k\beta} \tag{1.38}$$

где

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right) \tag{1.39}$$

Впервые такое правило дифференцирования было предложено еще Яуманном в 1909 г., поэтому оператор (1.38) обычно называют яуманновским оператором или производной по времени в смысле Яуманна.

Позднее яуманновскую производную использовал также и Дж. Олдройд, который следующим образом объяснил физический смысл яуманновской производной. Пусть существует некоторый объект в неподвижной системе координат и пусть наблюдатель перемещается вместе с абсолютно жесткой координатной системой, которая не только смещается относительно неподвижной координатной системы, но и вращается. Тогда для движущегося наблюдателя скорость изменения во времени рассматриваемого объекта будет выражаться производной в смысле Яуманна.

Рассмотренные выше методы перехода от конвективной к пространственной системе координат не являются единственно возможными. В литературе описаны и другие методы, хотя они не получили широкого распространения. Однако наиболее существенным фактом, следующим из проделанного анализа, представляется не столько та или иная форма или метод перехода из одной системы координат в другую, сколько сама необходимость такого перехода при рассмотрении свойств перемещающейся и деформируемой среды.

Различные способы перехода приводят в конечном счете к разным предсказаниям относительно свойств материала и его поведения

в конкретных условиях нагружения. Поэтому, хотя с чисто теоретической точки зрения выбор «лучшего» способа перехода из одной системы координат в другую невозможен, сопоставление предсказаний теорий с экспериментом дает возможность отобрать среди всех способов те, которые не противоречат опыту. Таких теорий тоже может оказаться не одна, поэтому достоверный выбор более общей теории может потребовать постановки разнообразных экспериментов, ибо предсказания различных теорий могут быть одними и теми же для одной группы экспериментов (или одних типов движений) и совершенно различными — для других.

Укажем на различие между понятиями скорости деформации $\{\dot\gamma\}$ и градиента скорости $\operatorname{grad} v$, определенных в пространственной системе координат. Компоненты тензора $\{\dot\gamma\}$ выражаются через производные компонент скорости по координатам следующим образом:

$$\{\dot\gamma\}=\begin{vmatrix} \frac{\partial v_1}{\partial x_1} & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_2}+\frac{\partial v_2}{\partial x_1}\right) & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_3}+\frac{\partial v_3}{\partial x_1}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_2}{\partial x_1}+\frac{\partial v_1}{\partial x_2}\right) & \frac{\partial v_2}{\partial x_2} & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_2}{\partial x_3}+\frac{\partial v_3}{\partial x_2}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_3}{\partial x_1}+\frac{\partial v_1}{\partial x_3}\right) & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_3}{\partial x_2}+\frac{\partial v_2}{\partial x_3}\right) & \frac{\partial v_3}{\partial x_3} \end{vmatrix}$$

Отсюда вытекает связь между $\{\dot\gamma\}$ и $\operatorname{grad} v$, которая может быть представлена следующим образом:

$$\operatorname{grad} v=\{\dot\gamma\}+\begin{vmatrix} 0 & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_2}-\frac{\partial v_2}{\partial x_1}\right) & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_3}-\frac{\partial v_3}{\partial x_1}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_2}{\partial x_1}-\frac{\partial v_1}{\partial x_2}\right) & 0 & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_2}{\partial x_3}-\frac{\partial v_3}{\partial x_2}\right) \\ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_3}{\partial x_1}-\frac{\partial v_1}{\partial x_3}\right) & \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_3}{\partial x_2}-\frac{\partial v_2}{\partial x_3}\right) & 0 \end{vmatrix}$$

Второе слагаемое в правой части равенства отвечает вращательным движениям элементов среды без деформации, поскольку записанное равенство является, в сущности, продифференцированным по времени соотношением, которое выше было записано для компонент тензора деформаций при анализе простого сдвига [см. формулу (1.30)]. Здесь аналогичный вывод сделан и для скорости деформации. Тогда можно сказать, что наличие градиентов скорости в материале само по себе еще не означает его деформации, поскольку определенные комбинации компонент градиента скорости приводят к вращению среды как целого без ее деформации, т. е. без изменения расстояния между точками материала. Для иллюстрации этого положения можно привести пример с абсолютно твердым (недеформируемым) телом, вращающимся относительно некоторого центра. Так как скорости точек, расположенных на разном расстоянии от центра вращения, различны, в теле существует градиент скорости (т. е. производная скорости по направлению к центру вращения не равна

нулю), но при этом тело не деформируется, поскольку по предположению оно является абсолютно твердым. Этот пример убеждает в различии между понятиями скорости деформации и градиента скорости.

Вместе с тем возможны случаи, когда величины скорости деформации и градиента скорости численно равны. Так, при одноосном растяжении $\dot\gamma_{11}=\operatorname{grad} v$. При простом сдвиге (см. рис. 1.13) величины $\dot\gamma_{ij}$ и $\operatorname{grad} v$ различаются коэффициентом $^1/_2$, а именно $\operatorname{grad} v=dv_1/dx_2$, а $\dot\gamma_{12}=\dot\gamma_{21}=\,^1/_2\partial v_1/\partial x_2$. Различие между $\{\dot\gamma\}$ и $\operatorname{grad} v$ сохраняет свое значение при любом вращательном движении, происходящим одновременно со сдвигом, например для кругового течения жидкости между двумя соосными цилиндрами, один из которых вращается с угловой скоростью ω, а второй неподвижен. Пусть в этом случае зазор между цилиндрами ΔR мал. Тогда скорость деформации отвечает условиям простого сдвига и равна $(\omega R/\Delta R)$, где R — радиус вращающегося цилиндра. Компонента градиента скорости вычисляется следующим образом:

$$\operatorname{grad} v=\operatorname{grad}(\omega R)=\frac{d(\omega R)}{dR}=\omega+R\frac{d\omega}{dR}\approx\omega+\frac{\omega R}{\Delta R}$$

Отсюда видно, что в рассматриваемом случае скорость сдвига $\omega R/\Delta R$ и градиент скорости различаются величиной круговой скорости ω.

В заключение этого раздела приведем выражение для инвариантов тензора скорости деформации $\{\dot\gamma\}$, которые обозначим как T_1, T_2 и T_3. Они строятся совершенно аналогично ранее рассматривавшимся инвариантам тензоров напряжений и деформаций:

$$T_1=\dot\gamma_{11}+\dot\gamma_{22}+\dot\gamma_{33}$$

$$T_2=\dot\gamma_{11}\dot\gamma_{22}+\dot\gamma_{11}\dot\gamma_{33}+\dot\gamma_{22}\dot\gamma_{33}-\dot\gamma_{12}^2-\dot\gamma_{13}^2-\dot\gamma_{23}$$

$$T_3=\dot\gamma_{11}\dot\gamma_{22}\dot\gamma_{33}+2\dot\gamma_{12}\dot\gamma_{13}\dot\gamma_{23}-\left(\dot\gamma_{11}\dot\gamma_{23}^2+\dot\gamma_{22}\dot\gamma_{13}^2+\dot\gamma_{33}\dot\gamma_{12}^2\right)$$

Очевидно, что любая комбинация инвариантов тензора также является инвариантом. Поэтому в качестве второго инварианта тензора деформаций часто используют следующую величину:

$$T_2'=4T_1^2-8T_2=4\left(\dot\gamma_{11}^2+\dot\gamma_{22}^2+\dot\gamma_{33}^2\right)+8\left(\dot\gamma_{12}^2+\dot\gamma_{13}^2+\dot\gamma_{23}^2\right)$$

Она обычно применяется при построении реологических уравнений состояния вязкой жидкости (см. ниже).

5. О реологических уравнениях состояния

Одной из главных задач реологии является установление связей между напряженным состоянием среды, деформациями и скоростями деформации. Уравнения, устанавливающие такую связь, называют реологическими уравнениями состояния или реологическими

уравнениями состояния среды. Определение вида зависимости $f(\{\sigma\}, \{\gamma\}, \{\dot{\gamma}\}) = 0$ для общего случая режима нагружения или деформирования позволяет рассмотреть совокупность частных задач поведения среды в различных кинематических и динамических условиях.

Реологические уравнения состояния являются математическим отображением, или математическими моделями, реальных свойств среды. Общий путь построения реологических уравнений состояния состоит в том, что ставится опыт или группа различных опытов, описывающиеся теми или иными соотношениями. Затем эти соотношения обобщаются с помощью реологического уравнения состояния, и на основании полученного уравнения делаются предсказания относительно того, как материал будет себя вести в иных условиях эксперимента, отличных от изученных. Следующим этапом является проверка теоретических предсказаний. Если при этом модель не дает разумного соответствия с экспериментом, то она должна пересматриваться. Сопоставление поведения модели с экспериментом в существенно различных схемах деформирования позволяет судить об ее общности с тем большей достоверностью, чем шире круг рассмотренных экспериментов. Но стремление возможно более точно описать разнообразные эксперименты часто приводит к чрезмерному усложнению математической модели. Поэтому требование общности модели всегда противоречит желанию построить достаточно простую модель. Выходом из этого противоречия является возможность использования относительно простых реологических моделей для тех или иных узких групп экспериментов, для которых они построены и проверены. Но при этом всегда надо быть уверенным, что соответствующая модель действительно используется в рамках ее применимости и те или иные эффекты не возникают из-за того, что реологическая модель применена для таких условий деформирования, в которых она не проверялась.

Возможность обобщения экспериментальных закономерностей, полученных в конкретных условиях опыта, связана с необходимостью выполнения определенных общих правил. Отсюда следует, что соотношения между $\{\sigma\}$ и $\{\gamma\}$ не могут быть произвольными. Прежде всего функция $f(\{\sigma\}, \{\gamma\}, \{\dot{\gamma}\})$ является физическим законом, отражающим реальные свойства материала, не связанные с тем, каким образом этот закон формально записывается. Отсюда вытекает требование инвариантности физического закона относительно преобразований координатных осей. Как обсуждалось выше, величины компонентов тензоров меняются при поворотах осей, но от этого не изменяются свойства среды и отражающие эти свойства физические соотношения. Поэтому физические особенности деформации должны выражаться через инварианты соответствующих тензоров, не зависящие от выбора координатных осей.

Рассмотрим два физических понятия, связанных с деформацией среды и в наиболее общей форме выражающих сущность того, что при этом происходит. В принципе можно представить себе два результата

воздействия на материал, при котором внешние силы совершают некоторую работу. Во-первых, работа внешних сил может запасаться в среде, так что в единице объема среды накапливается упругая энергия, выражаемая упругим потенциалом W. Во-вторых, работа внешних сил может необратимо рассеиваться (диссипировать), что определяется интенсивностью диссипации D в единице объема среды, происходящей в единицу времени. Для того чтобы величины W и D входили в физические законы, определяющие поведение различных сред при деформировании, они должны быть связаны с инвариантами соответствующих тензоров. Для этого реологическое уравнение состояния должно допускать преобразование в инвариантную форму, в которой упругий потенциал и интенсивность диссипации энергии выражаются через инварианты динамических или кинематических тензоров. Справедливо и обратное: если реологическое уравнение состояния записано в инвариантной форме, то оно может быть представлено и в виде соотношений между компонентами соответствующих тензоров. Отсюда же вытекает, что скалярные величины, входящие в реологические уравнения состояния, не могут быть произвольными функциями тех или иных компонент тензоров деформации или напряжения, а должны зависеть от инвариантов этих тензоров, в противном случае нарушается требование инвариантности физического закона относительно выбора координатной системы. Эти скалярные величины представляют собой коэффициенты, характеризующие конкретные свойства среды.

Введение величин W и D позволяет классифицировать различные среды следующим образом. Если при деформации $W \neq 0$, а $D = 0$, то такая среда называется упругой; при ее деформировании диссипация внешней работы отсутствует, поскольку вся работа запасается в материале в виде упругого потенциала. Если $W = 0$, $D \neq 0$, то такая среда называется вязкой; при ее деформировании вся внешняя работа диссипирует. Наконец, если $W \neq 0$ и $D \neq 0$, то такая среда называется вязкоупругой и при ее деформировании какая-то часть внешней работы диссипирует, а остальная запасается в материале в виде упругого потенциала.

После прекращения действия внешней силы упругая среда под действием запасенной в ней упругой энергии претерпевает изменения формы, которые можно назвать упругим восстановлением (хотя это восстановление может и не привести тело в то пространственное состояние, которое существовало до деформации). После снятия нагрузки вязкая среда остается в том состоянии, в котором она была в момент снятия нагрузки, ибо не существует источников энергии, которые бы могли вызывать дальнейшую деформацию среды. Поэтому все деформации в вязкой среде необратимые. После прекращения действия внешних сил в вязкоупругой среде происходит упругое восстановление и одновременно с этим диссипация накопленной в ней упругой энергии.

Высказанный и рассмотренный выше принцип инвариантности уравнений состояния относительно преобразования координат не

является единственным требованием, выполнение которого необходимо при их формулировании. Вторым является принцип кинематической инвариантности. Фактически он был рассмотрен выше при анализе кинематики движущейся среды, когда была показана необходимость перехода от конвективной к пространственной системе координат. Этот принцип означает, что при установлении связей между различными величинами они должны относиться к одной и той же точке пространства или среды. Поэтому если в реологических уравнениях состояния встречаются производные любых величин по времени, то их следует вычислять с учетом смещений среды в пространстве, т. е. учитывать движение среды как целого и вращение элементов среды в окрестности рассматриваемых точек. Формально это требует использования в реологических уравнениях состояния не частных производных величин по времени, а производных, при вычислении которых учитывались бы рассмотренные выше преобразования координат точек (относительно фиксированной координатной системы) во времени. Примерами таких производных являются операторы по Олдройду и по Яуманну. Заметим, что аналогичные по смыслу преобразования должны быть проделаны не только в отношении производных по времени, но и в отношении интегралов, которые суммируют совокупность эффектов, имевших место на предшествующих стадиях деформирования по отношению к данному текущему моменту времени. Поэтому при записи реологических уравнений состояния с использованием таких интегралов должны учитываться правила перехода от конвективной системы координат к пространственной, когда при движении во все предыдущие моменты времени (по отношению к данному текущему моменту) изменялись положения точек тела и связанных с ними координат. Отвечающие этим представлениям математические операции будут рассмотрены ниже, там, где будут использоваться соответствующие интегралы для определения реологических уравнений состояния.

Реологическое уравнение состояния, хорошо описывающее поведение заданной среды в одних условиях деформирования, может не оправдываться для других режимов. Не меньшее значение может иметь природа среды. Уравнение состояния, удовлетворительно описывающее поведение разнообразных сред при различных режимах деформирования, может отличаться значительной сложностью. Поэтому часто приходится искать компромиссное решение этой дилеммы, обращая всегда особое внимание на границы применимости того или иного уравнения состояния. Выбор между более сложным и точным реологическим уравнением состояния и упрощенным и менее точным определяется для каждого конкретного случая поставленными целями.

Последний вопрос, на котором следует остановиться в этом разделе, относится к тому, как в реологических уравнениях состояния учитываются различия в физической природе разнообразных сред. Согласно всему сказанному выше это делается двояко. В первую очередь, свойства различных сред могут описываться различными

уравнениями состояния. Первичной классификацией по этому принципу является разделение всех материалов на упругие, вязкие и вязкоупругие. Внутри этих групп материалов по виду реологических уравнений состояния могут быть выделены различные типы сред, обладающие специфическими свойствами и по-разному проявляющие себя в конкретных условиях деформирования. Если же среды принадлежат к одной группе, т. е. описываются реологическими уравнениями состояния сходного вида, то различия между ними отражаются в числовых значениях констант, входящих в одинаковые по форме реологические уравнения состояния и индивидуализирующих свойства изучаемых сред.

Таков общий подход к реологическому описанию свойств реальных материалов. Ниже, в последующих параграфах, этот подход будет конкретизирован на частных примерах сред, обладающих теми или иными специфическими свойствами и соответственно обнаруживающих совершенно различные эффекты при деформировании. При этом не следует забывать, что любое реологическое уравнение состояния — от простейших до сложных — является не более чем математической моделью, призванной отобразить специфику конкретных свойств реальных материалов. Очевидно, что любая модель неэквивалентна реальному материалу и описывает его свойства всегда приближенно.

6. Упругие тела

6.1. Идеально упругое тело Гука. Рассмотрим возможные связи между напряжениями и деформациями для случая, когда при нагружении тела не происходит диссипации внешней работы. При этом важно обратить внимание на то, что речь будет идти только о равновесных состояниях деформируемых сред и фактор времени не должен учитываться.

Пусть в результате действия напряжений σ_{ij} в окрестности данной точки тела возникает деформация. Поставим вопрос, какова может быть связь между компонентами σ_{ij} и γ_{ij}.

Простейшее возможное предположение состоит в том, что эта связь линейна, т. е. $\sigma_{ij} = k\gamma_{ij}$, где k некоторый коэффициент пропорциональности. Рассмотрим этот случай на примере одноосного растяжения в направлении оси x_1. При этом возникают только напряжения σ_{11}, тогда как все остальные компоненты тензора напряжений, в частности σ_{22} и σ_{33}, равны нулю. Тело претерпевает деформацию не только в направлении x_1, но и в перпендикулярных направлениях. Следовательно, записанное соотношение $\sigma_{ij} = k\gamma_{ij}$ оправдывается для компоненты с индексами 11, но не для компонент с индексами 22 и 33, ибо $\gamma_{22} \neq 0$ и $\gamma_{33} \neq 0$, тогда как $\sigma_{22} = \sigma_{33} = 0$. Поэтому допущение о пропорциональности σ_{ij} и γ_{ij} следует отвергнуть, ибо оно не отвечает действительности для реальных тел.

Физические основания для записи правильного соотношения между компонентами σ_{ij} и γ_{ij} состоят в том, что при одноосном

растяжении в общем случае происходит изменение объема. Поэтому для характеристики свойств среды недостаточно использование одной константы k. Следует ввести еще независимую характеристику, учитывающую объемные эффекты. Тогда можно высказать предположение о том, что реологическое уравнение состояния должно описывать как эффекты, связанные с изменением объема тела, так и влияние напряжения на его формоизменение. Соответственно разлагая тензоры $\{\sigma\}$ и $\{\gamma\}$ на шаровую и девиаторную компоненты и сравнивая их между собой, можно записать как простейшее возможное предположение следующие линейные реологические уравнения состояния:

$$I_1 = kE_1 \tag{1.40}$$

$$\sigma'_{ij} = 2G\gamma'_{ij} \tag{1.41}$$

где k и G — некоторые постоянные коэффициенты.

Если предположить, что гидростатическое давление $p = -I_1/3$, то первое из этих уравнений запишется в следующем виде:

$$p = -KE_1 \tag{1.42}$$

где коэффициент $K = -k/3$.

Записанные соотношения приобретают простой смысл в случае малых деформаций, когда $\{\gamma\} \approx \{\gamma\}^\circ$. Тогда первый инвариант тензора $\{\gamma\}^0$ определяет относительное изменение объема γ_v, а коэффициенты K и G могут рассматриваться, соответственно как модули объемного сжатия и упругости при сдвиге.

Продолжая оставаться в рамках рассмотрения малых деформаций, применим сделанное предположение о линейности соотношений между гидростатическим давлением и объемными деформациями, с одной стороны, и между напряжениями сдвига и малыми сдвиговыми деформациями, с другой, к анализу одноосного растяжения. Пусть напряжению σ_0 отвечает относительное удлинение ε. Разложение тензоров $\{\sigma\}$ и $\{\gamma\}^н$ на объемную составляющую и девиатор для одноосного растяжения было проделано выше (см. с. 22 и 35). Теперь остается только сравнить соответствующие составляющие тензоров $\{\sigma\}$ и $\{\gamma\}^0$ с помощью соотношений (1.40)—(1.42). Это приводит к следующему результату:

$$\frac{\sigma_0}{3} = K(1-2\mu)\varepsilon \tag{1.43}$$

$$\sigma_0 = 2G(1+\mu)\varepsilon \tag{1.44}$$

Введем еще одну характеристику одноосного растяжения — модуль Юнга E, который, по определению, равен отношению растягивающего напряжения σ_0 к созданному этим напряжением относительному удлинению ε:

$$E = \frac{\sigma_0}{\varepsilon} \tag{1.45}$$

Тогда полученные формулы (1.43) и (1.44) приводят к следующим соотношениям между константами материала:

$$E = 3K(1-2\mu) = 2G(1+\mu) = \frac{9KG}{3K+G} \tag{1.46}$$

$$G = \frac{E}{2(1+\mu)} = \frac{3K(1-2\mu)}{2(1+\mu)} = \frac{3EK}{9K-E} \tag{1.47}$$

$$\mu = \frac{1}{2} - \frac{E}{6K} = \frac{E}{2G} - 1 = \frac{3K-2G}{6K+2G} \tag{1.48}$$

$$K = \frac{E}{3(1-2\mu)} = \frac{2G(1+\mu)}{3(1-2\mu)} = \frac{EG}{9G-3K} \tag{1.49}$$

Таким образом, в рассмотрение введены 4 константы — модуль Юнга E, коэффициент Пуассона μ, модуль объемного сжатия K и модуль упругости при сдвиге G. Из них независимыми являются только две, остальные вычисляются по формулам (1.46)—(1.49). Две константы являются единственными характеристиками материала, определяющими согласно формулам (1.42)—(1.43) его объемные деформации и формоизменение.

Важным частным случаем упругой среды является несжимаемое тело, для которого коэффициент Пуассона равен 0,5. Этому отвечает бесконечно большое значение модуля объемного сжатия K, что следует из первых двух равенств (1.49). Для несжимаемого материала остается только одна независимая константа материала — модуль Юнга или модуль упругости при сдвиге; соотношение между E и G при $\mu = 0{,}5$ имеет вид:

$$E = 3G \tag{1.50}$$

В выше приведенных рассуждениях принималось, что треть первого инварианта тензора напряжений $I_1/3 = \sigma_m$ равняется гидростатическому давлению (с обратным знаком). Однако это только предположение. В общем случае тождественность величин σ_m и $-p$ остается дискуссионным вопросом. Дело в том, что понятие о среднем напряжении определяется из рассмотрения тензора напряжений, в то время как понятие о гидростатическом давлении связано не с характеристикой напряженного состояния в окрестности данной точки сплошной среды, а с термодинамическими соотношениями, определяющими состояние тела.

Предположение о соотношении между σ_m и $-p$ должно быть предметом специального рассмотрения для конкретных материалов.

Связь между напряженным состоянием и гидростатическим давлением важна во всех тех случаях, когда давление оказывает влияние на термодинамическое состояние среды, например на фазовые равновесия. Гидростатическое давление, возникающее под действием напряжений, может влиять на фазовые переходы. Однако заранее нельзя принимать, что это давление равно $-\sigma_m$.

Рассмотренные выше реологические уравнения состояния (1.40) и (1.41) определяют свойства простейшего упругого тела, называемого

идеально упругим телом Гука. Если полагать, что эти уравнения справедливы в любом режиме нагружения, то отсюда вытекает, что реакция материала на изменение внешних условий должна быть мгновенной, ибо согласно уравнениям состояния идеально упругого тела Гука должно иметь место однозначное соответствие между напряженным состоянием и деформациями, и время не входит в реологическом уравнении состояния.

6.2. Уравнение состояния упругого тела в инвариантной форме. Рассмотрим теперь в инвариантной форме предположение о линейности связи между девиаторными компонентами тензоров напряжений и малых деформаций, полагая по-прежнему, что материал несжимаем.

Работа напряжений, отнесенная к единице объема при бесконечно малых деформациях, выражается следующим образом:

$$dW=\sigma'_{ij}d\gamma^0_{ij}=\left(\sigma'_{11}\,d\varepsilon^0_{11}+\sigma'_{22}\,d\varepsilon^0_{22}+\sigma'_{33}\,d\varepsilon^0_{33}+\sigma'_{12}\,d\varepsilon^0_{12}+\sigma'_{13}\,d\varepsilon^0_{13}+\sigma'_{23}\,d\varepsilon^0_{23}\right)$$

где, как это было введено раньше, $\gamma^0_{ij}=\frac{1}{2}\varepsilon^0_{ij}(1+\delta_{ij})$.

В самом общем случае упругий потенциал W является функцией трех инвариантов E^0_1, E^0_2 и E^0_3. Тогда компонента девиатора тензора напряжений выражается следующим образом:

$$\sigma'_{ij}=\frac{\partial W}{\partial\varepsilon^0_{ij}}=\frac{\partial W}{\partial E^0_1}\frac{\partial E^0_1}{\partial\varepsilon^0_{ij}}+\frac{\partial W}{\partial E^0_2}\frac{\partial E^0_2}{\partial\varepsilon^0_{ij}}+\frac{\partial W}{\partial E^0_3}\frac{\partial E^0_3}{\partial\varepsilon^0_{ij}} \qquad (1.51)$$

Эти соотношения носят общий характер, справедливый для любых упругих сред при произвольном виде функции $W(E^0_1,\ E^0_2,\ E^0_3)$. Поскольку рассматривается несжимаемый материал, то $E^0_1=0$, поэтому W следует полагать функцией только от E^0_2 и E^0_3. Простейшее предположение сводится к тому, что W линейно зависит от второго инварианта, а третий инвариант вообще не дает вклада в упругий потенциал. Это значит, что

$$W=-BE^0_2 \qquad (1.52)$$

где B — некоторая константа.

Легко видеть, что $dE^0_2/\partial\varepsilon^0_{ii}=-\varepsilon^0_{ii}$ и $dE^0_2/\partial\varepsilon^0_{ij}=-\frac{1}{2}\varepsilon^0_{ij}=-\gamma^0_{ij}$ $(i\neq j)$.

Отсюда находим связь между компонентами напряжений и деформаций:

$$\sigma'_{ij}=B\gamma^0_{ij}$$

Полученное выражение вполне эквивалентно высказанной выше гипотезе о линейной связи между σ'_{ij} и γ'_{ij} [уравнение (1.41)], если положить константу B равной $2G$. Тогда при одноосном растяжении (когда $\sigma_{ii}=\frac{3}{2}\sigma'_{ii}$) модуль упругости $E=3B/2=3G$.

Полученные формулы и соотношения хорошо понятны и наглядны для случая малых деформаций. Обобщение предложенных

линейных связей [формула (1.41)] между σ'_{ij} и компонентами тензора деформации на случай больших деформаций приводит к нелинейным соотношениям между напряжениями и деформациями. Более того, такое обобщение в принципе неоднозначно, поскольку, как уже говорилось, возможны различные способы описания больших деформаций. Вместо тензора малых деформаций рассмотрим тензор больших деформаций $\{\gamma\}$.

В самом общем виде инвариантное представление зависимости W от $\{\gamma\}$ имеет вид функции $W(E_1, E_2, E_3)$. В случае малых деформаций первый инвариант E_1 равен нулю, поскольку он имеет смысл объемной деформации, отсутствующей для рассматриваемой несжимаемой среды. Но при больших деформациях инвариант E_1 не имеет такого простого физического смысла, и предположение об отсутствии объемных деформаций еще не означает постоянства величины E_1. Однако условие несжимаемости позволяет все же исключить из рассмотрения один из трех инвариантов. Это может быть выполнено с помощью формулы (1.17), поскольку из нее вытекает, что при $\gamma_v=0$ третий инвариант может быть выражен через первый и второй

$$E_3=1-\frac{1}{(1+E_1)(1+E_2)}$$

Конечно, можно было бы исключить из рассмотрения E_2, принимая, что W зависит только от E_1 и E_3.

6.3. Большие деформации в упругом теле. В качестве простейшего предположения воспользуемся гипотезой о линейности соотношения между упругим потенциалом и первым инвариантом тензора больших деформаций:

$$W=AE_1=A(\gamma_1+\gamma_2+\gamma_3)=A\left[\frac{\varkappa_1^2-1}{2}+\frac{\varkappa_2^2-1}{2}+\frac{\varkappa_3^2-1}{2}\right]=$$

$$=\frac{A}{2}\left(\varkappa_1^2+\varkappa_2^2+\varkappa_3^2-3\right) \qquad (1.53)$$

Это эквивалентно соответствующему линейному соотношению, записанному через компоненты тензора деформаций по Коши — Грину:

$$W=\frac{A}{2}\left(\varkappa_1^2+\varkappa_2^2+\varkappa_3^2-3\right)=\frac{A}{2}\left(E_1^G-3\right) \qquad (1.53а)$$

где E_1 — первый инвариант тензора деформаций Коши — Грина.

Вычислим теперь соотношение между напряжениями и деформациями, вытекающие из гипотезы о линейной зависимости W от E_1, т. е. формулы (1.53).

Для этого выразим упругий потенциал через напряжения σ_i и относительные удлинения ε_i в направлениях главных осей:

$$dW=\sigma_1\,d\varepsilon_1+\sigma_2\,d\varepsilon_2+\sigma_3\,d\varepsilon_3$$

Нетрудно видеть, что бесконечно малые приращения относительных удлинений $d\varepsilon_i$ выражаются через степени растяжения $\varkappa_i$ следующим образом:

$$d\varepsilon_i = \frac{dl_i}{l_i} = \frac{d\,(l_i/l_{i,0})}{l_i/l_{i,0}} = \frac{d\varkappa_i}{\varkappa_i}$$

Отсюда вытекает, что упругий потенциал через степени растяжения выражается формулой

$$dW = \sigma_1 \frac{d\varkappa_1}{\varkappa_1} + \sigma_2 \frac{d\varkappa_2}{\varkappa_2} + \sigma_3 \frac{d\varkappa_3}{\varkappa_3} \tag{1.54}$$

Из условия несжимаемости следует, что

$$d\,(\varkappa_1\varkappa_2\varkappa_3) = 0$$

или

$$\frac{d\varkappa_3}{\varkappa_3} = -\left(\frac{d\varkappa_1}{\varkappa_1} + \frac{d\varkappa_2}{\varkappa_2}\right)$$

Тогда дифференциал упругого потенциала выражается следующим образом:

$$dW = (\sigma_1 - \sigma_3)\frac{d\varkappa_1}{\varkappa_1} + (\sigma_2 - \sigma_3)\frac{d\varkappa_2}{\varkappa_2} \tag{1.55}$$

Эту же величину можно найти, исходя из гипотезы о линейности зависимости W от E_1 [формула (1.53)]. При этом будем полагать, что независимыми являются только две величины $\varkappa_1$ и $\varkappa_2$, поскольку $\varkappa_3 = (\varkappa_1\varkappa_2)^{-1}$. Тогда, используя выражение (1.53), проделаем следующие преобразования:

$$dW = \left(\frac{\partial W}{\partial \varkappa_1}\right)d\varkappa_1 + \left(\frac{\partial W}{\partial \varkappa_2}\right)d\varkappa_2 = A\left[\left(\varkappa_1 - \frac{1}{\varkappa_1^2\varkappa_2^2}\right)d\varkappa_1 + \left(\varkappa_2 - \frac{1}{\varkappa_1^2\varkappa_2^3}\right)d\varkappa_2\right] =$$

$$= A\left[\left(\varkappa_1^2 - \varkappa_3^2\right)\frac{d\varkappa_1}{\varkappa_1} + \left(\varkappa_2^2 - \varkappa_3^2\right)\frac{d\varkappa_2}{\varkappa_2}\right]$$

Сравнение последнего равенства с выражением для дифференциала упругого потенциала (1.55) дает следующую систему двух уравнений:

$$\begin{cases} \sigma_1 - \sigma_3 = A\left(\varkappa_1^2 - \varkappa_3^2\right) \\ \sigma_2 - \sigma_3 = A\left(\varkappa_2^2 - \varkappa_3^2\right) \end{cases} \tag{1.56}$$

Полученный результат является решением задачи об определении напряжений при заданных удлинениях. Однако приведенное решение неполно, поскольку имеются два уравнения для определения трех величин: σ_1, σ_2 и σ_3. Такой результат является естественным, ибо напряжения для несжимаемой среды при заданных деформациях определены только с точностью до произвольной постоянной. Это связано с тем, что наложение внешнего давления p_0 не приводит к изменению деформированного состояния тела, но добавляется к напряжениям. Поэтому система уравнений (1.56) определяет напряжения только с точностью до константы, зависящей от внешнего давления. Тогда решение задачи об определении напряжений можно представить в следующем виде, удовлетворяющем уравнениям (1.56):

$$\begin{cases} \sigma_1 = A\varkappa_1^2 + C \\ \sigma_2 = A\varkappa_2^2 + C \\ \sigma_3 = A\varkappa_3^2 + C \end{cases} \tag{1.57}$$

где C — константа, подлежащая определению через внешнее давление.

Рассмотрим одноосное растяжение в направлении $\varkappa_1$ при отсутствии внешнего давления; тогда из условий постановки задачи вытекает, что $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$. Если заданная степень удлинения $\varkappa_1$ при этом равна $\varkappa$, то $\varkappa_2 = \varkappa_3 = \varkappa^{-1/2}$ и константа C выражается следующим образом: $C = -A\varkappa^{-1}$. Тогда окончательное решение задачи о напряжении при одноосном удлинении в зависимости от величины $\varkappa$ выразится следующим образом:

$$\sigma_1 = A\left(\varkappa^2 - \frac{1}{\varkappa}\right); \qquad \sigma_2 = \sigma_3 = 0$$

Полученное таким образом значение напряжения σ_1 — это истинное напряжение, отнесенное к сечению образца при заданной степени удлинения $\varkappa$. Если же относить напряжение к исходному сечению образца, то такое условное напряжение σ_c выразится следующим образом:

$$\sigma_c = \frac{\sigma_1}{\varkappa} = A\left(\varkappa - \frac{1}{\varkappa^2}\right) \tag{1.58}$$

Таким образом, предположение о линейной зависимости упругого потенциала от первого инварианта тензора больших деформаций привело к тому, что зависимость напряжения при растяжении от степени удлинения оказалась нелинейной, хотя в предельном случае малых удлинений эта линейность, естественно, сохраняется.

Полученный результат хорошо известен в теории высокоэластичности каучука, поскольку в этой теории из молекулярно-статистических соображений соотношение между упругим потенциалом и главными степенями удлинения может быть получено именно в такой форме, как это предполагалось при формулировке гипотезы — уравнения (1.53).

Используем формулу (1.53) для рассмотрения еще одного важного случая деформации — простого сдвига. Значения главных ступеней растяжения для простого сдвига, осуществляемого на величину γ, были вычислены в разделе 3.6, где было показано [см. формулу (1.25)], что $\varkappa_1 = \operatorname{ctg}\chi$, $\varkappa_2 = \operatorname{tg}\chi$ и $\varkappa_3 = 1$. Здесь χ угол между направлениями сдвига и главных осей. Подстановка этих выражений для $\varkappa_i$ в формулу (1.53) приводит к следующему соотношению:

$$W = \frac{1}{2}A\gamma^2$$

Поскольку работа при сдвиге выражается как $dW = \tau d\gamma$, где τ касательное напряжение, действующее на площадках, по которым осуществляется сдвиг, то

$$\tau = \frac{dW}{d\gamma} = A\gamma \tag{1.59}$$

Таким образом, зависимость касательного напряжения от деформации при сдвиге, предсказываемая гипотезой (1.53), оказывается линейной, и поэтому величина A имеет смысл модуля упругости при сдвиге. Однако модуль упругости при растяжении отнюдь не равен $3A$ и вообще не имеет того простого смысла, какой ему придается, когда деформации малы. Тем не менее вне зависимости от нелинейности поведения материала при растяжении его свойства описываются только одной константой A, которая характеризует индивидуальные особенности среды. Важно отметить, что нелинейность поведения материала при растяжении не связана с какими-либо «структурными» эффектами и является следствием только возникновения больших упругих деформаций; такую нелинейность можно назвать геометрической.

Линейность зависимости W от E_1^0, предполагаемая формулой (1.52), приводит к линейным соотношениям между деформацией и напряжением для любых видов деформации. Эта линейность соответствует закону Гука, а тела, свойства которых описываются гуковским потенциалом (1.52), как уже указывалось, называют идеально упругими или гуковскими телами. Потенциал Гука является основой классической теории упругости, рассматривающей малые деформации упругих тел, в особенности металлов. Его историческое и прикладное значение огромно, поскольку именно потенциал Гука является основой большинства расчетных методов в учении о сопротивлении материалов.

Потенциал, используемый в формуле (1.53), впервые появился в работах авторов кинетической теории упругости каучука, и поэтому он может быть назван потенциалом Куна — Гука — Марка (сокращенно КГМ).

Потенциал КГМ применим прежде всего к сшитым эластомерам (резинам), проявляющим высокую эластичность, т. е. большие обратимые деформации. Этот потенциал используется как первое приближение для описания зависимостей напряжения от деформации резин в равновесных условиях. Последнее ограничение использования потенциала, задаваемого выражением (1.53), весьма существенно. Нельзя использовать результаты исследования свойств материала, описываемых потенциалом КГМ в равновесных условиях, для предсказания его поведения в иных условиях, например при переходных режимах деформирования.

6.4. Упругое тело Рейнера. Известен ряд материалов, особенности механических свойств которых достаточно хорошо описываются потенциалом КГМ. Но известны факты, противоречащие условию (1.53). Это приводит к необходимости усложнения зависимости $W(E_i)$ введением ряда материальных констант. Ниже рассматриваются некоторые относительно простые выражения для упругих потенциалов.

Для объяснения некоторых эффектов, возникающих при деформировании полимерных систем, М. Рейнер предложил дополнить потенциал Гука [формула (1.52)] вторым слагаемым, линейно зависящим от третьего инварианта E_3^0 — тензора малых деформаций $\{\gamma\}^0$. Этот потенциал имеет вид

$$W = -BE_2^0 + AE_3^0 \tag{1.60}$$

где A и B — константы материала.

Воспользовавшись формулой (1.51), из потенциала Рейнера можно получить следующее выражение для компонент тензора напряжений:

$$\sigma_{ij} = -B\frac{\partial E_2^0}{\partial \varepsilon_{ij}^0} + A\frac{\partial E_3^0}{\partial \varepsilon_{ij}^0}$$

При вычислении производных инвариантов по компонентам тензора малых деформаций будем принимать неизменность объема деформируемой среды. Тогда, поскольку нормальные компоненты определены с точностью до произвольного слагаемого, зависящего от внешнего давления, получаются следующие формулы для компонент девиатора тензора напряжений:

$$\sigma'_{ij} = B\gamma_{ij}^0 + A\sum_{k=1}^{3}\gamma_{ik}^0\gamma_{kj}^0 = B\gamma_{ij}^0 + A\gamma_{ik}^0\gamma_{kj}^0 \tag{1.61}$$

Коэффициент B, как и в потенциале Гука, имеет смысл удвоенного модуля упругости при сдвиге.

Коэффициент A при произведении компонент тензора деформации (при в «квадратичном члене») называется модулем поперечной упругости. Его физический смысл становится ясным, если рассмотреть простой сдвиг; тогда $\gamma_{12}^0 \neq 0$, а все остальные компоненты тензора $\{\gamma\}^0$ равны нулю. Потенциал Рейнера (1.60) предсказывает, что в этом случае появятся не только касательные, но и «поперечные» нормальные напряжения, направленные перпендикулярно направлению сдвига:

$$\sigma'_{11} = \sigma'_{22} = A\left(\gamma_{12}^0\right)^2; \quad \sigma'_{33} = 0$$

Эти нормальные напряжения действительно наблюдаются при сдвиговом деформировании полимерных систем (так называемый эффект Вейссенберга — см. описание относящихся сюда экспериментальных фактов в гл. 4). Потенциал Рейнера правильно описывает этот эффект как квадратичный по отношению к деформациям. Следовательно, он быстро убывает с уменьшением деформаций.

Введение потенциала Рейнера было первой попыткой описать появление нормальных напряжений при сдвиговом деформировании

полимерных систем, хотя последующие экспериментальные исследования показали, что в общем случае «поперечной упругости» не существует. В настоящее время понятие о потенциале Рейнера представляет исторический интерес. Тем не менее известно много работ, посвященных дальнейшему развитию этого подхода.

6.5. Упругое тело Муни—Ривлина. Применение теории больших деформаций к сшитым эластомерам показало, что потенциал КГМ также нуждается в усовершенствовании. Это может быть сделано введением в выражение для упругого потенциала второго инварианта тензора больших деформаций. Действительно, предположим, что зависимость W от E_1 и E_2 линейная:

$$W = AE_1 + BE_2 \tag{1.62}$$

Выполним следующие алгебраические преобразования, учитывая, то для несжимаемого тела $\varkappa_1\varkappa_2\varkappa_3 = 1$:

$$E_1 = \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 = \frac{1}{2}\left(\varkappa_1^2 + \varkappa_2^2 + \varkappa_3^2 - 3\right),$$

$$E_2 = \gamma_1\gamma_2 + \gamma_1\gamma_3 + \gamma_2\gamma_3 = \frac{1}{4}\left[\varkappa_1^2\varkappa_2^2 + \varkappa_1^2\varkappa_3^2 + \varkappa_2^2\varkappa_3^2 - 2\left(\varkappa_1^2 + \varkappa_2^2 + \varkappa_3^2\right) + 3\right] =$$

$$= \frac{1}{4}\left[\left(\frac{1}{\varkappa_1^2} + \frac{1}{\varkappa_2^2} + \frac{1}{\varkappa_3^2} - 3\right) - 2\left(\varkappa_1^2 + \varkappa_2^2 - \varkappa_3^2 - 3\right)\right]$$

и тогда

$$W = \frac{A}{2}\left(\varkappa_1^2 + \varkappa_2^2 + \varkappa_3^2 - 3\right) + \frac{B}{4}\left[\left(\frac{1}{\varkappa_1^2} + \frac{1}{\varkappa_2^2} + \frac{1}{\varkappa_3^2} - 3\right) - 2\left(\varkappa_1^2 + \varkappa_2^2 + \varkappa_3^2 - 3\right)\right]$$

или

$$W = C_1\left(\varkappa_1^2 + \varkappa_2^2 + \varkappa_3^2 - 3\right) + C_2\left(\frac{1}{\varkappa_1^2} + \frac{1}{\varkappa_2^2} + \frac{1}{\varkappa_3^2} - 3\right) \tag{1.62а}$$

где новые константы C_1 и C_2 выражаются через A и B следующим образом:

$$C_1 = \frac{A - B}{2}; \qquad C_2 = \frac{B}{4}$$

Наконец, учитывая, что сумма $(\varkappa_1^{-2} + \varkappa_2^{-2} + \varkappa_3^{-2})$ представляет собой первый инвариант обратного тензора Коши — Грина, т. е. тензора Фингера, потенциал (1.62) можно представить в виде линейной комбинации первых инвариантов тензоров $\{\gamma\}^G$ и $\{\gamma\}^F$ в следующей форме:

$$W = C_1\left(E_1^G - 3\right) + C_2\left(E_1^F - 3\right) \tag{1.62б}$$

где E_1^F — первый инвариант тензора Фингера.

Потенциал (1.62) был независимо предложен М. Муни и Р. Ривлиным, ниже он обозначается как потенциал МР.

Для того чтобы продемонстрировать роль второго слагаемого в потенциале МР, рассмотрим случай одноосного растяжения, характеризуемого, как и раньше, относительным удлинением в направлении оси x_1, равным $\varkappa$. Тогда $\varkappa_2 = \varkappa_3 = \varkappa^{-1/2}$, и W примет следующий вид:

$$W = C_1\left(\varkappa^2 + \frac{2}{\varkappa} - 3\right) + C_2\left(\frac{1}{\varkappa_2} + 2\varkappa - 3\right)$$

Поскольку при одноосном растяжении $\sigma_1 \neq 0$, а $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$, формула (1.55) упрощается до

$$dW = \sigma_1 \frac{d\varkappa_1}{\varkappa_1} = \sigma_1 \frac{d\varkappa}{\varkappa}$$

Дифференцируя записанное выражение для $W(\varkappa)$, получаем:

$$dW = 2\left[C_1\left(\varkappa - \frac{1}{\varkappa^2}\right) + C_2\left(-\frac{1}{\varkappa^3} + 1\right)\right] d\varkappa$$

И сравнивая две последние формулы, находим, что

$$\sigma_1 = 2\left[C_1\left(\varkappa^2 - \frac{1}{\varkappa}\right) + C_2\left(\varkappa - \frac{1}{\varkappa^2}\right)\right]$$

Тогда условное напряжение σ_c (отнесенное к начальному сечению образца) представляется в виде

$$\sigma_c = 2\left[C_1\left(\varkappa - \frac{1}{\varkappa^2}\right) + C_2\left(1 - \frac{1}{\varkappa^3}\right)\right] = 2\left(C_1 + \frac{C_2}{\varkappa}\right)\left(\varkappa - \frac{1}{\varkappa^2}\right) \tag{1.63}$$

Различие между формулами (1.58) и (1.63) состоит в появлении слагаемого $2C_2/\varkappa$. Если второй инвариант E_2 не вносит вклада в упругий потенциал, то $C_2 = 0$ и формула (1.63) переходит в соотношение (1.58). Роль слагаемого $2C_2/\varkappa$ можно оценить, если учесть, что, по опытным данным, обычно $C_2 \approx 0{,}1\,C_1$. Заметим, однако, что не исключены случаи иных соотношений между константами C_1 и C_2.

В случае деформации сдвига применение потенциала МР приводит к более простому результату:

$$\tau = 2(C_1 + C_2)\,\gamma \tag{1.64}$$

Таким образом, если положить, что $2(C_1 + C_2) = A$, потенциал МР предсказывает при сдвиге такую же линейную зависимость напряжения от деформации, что и потенциал КГМ [см. формулу (1.59)]; при этом роль модуля упругости при сдвиге играет сумма $2(C_1 + C_2)$. Таким образом, различные потенциалы предсказывают для сдвиговых деформаций одинаковую форму зависимости τ от γ. Поэтому данные, полученные при исследовании этого вида деформации, не могут быть критерием выбора теории для правильного описания других видов деформации. Это типичный пример общего положения о том, что для суждения о справедливости той или иной теории необходимо проведение экспериментов с использованием различных схем деформирования, ибо разные теории могут давать одинаковые предсказания для одних частных случаев, существенно различаясь по характеру предсказываемых результатов для других конкретных экспериментов.

Формулы (1.53) и (1.60) можно рассматривать как первые члены разложения в степенной ряд некоторой функции $W(E_1, E_2)$. Добавление новых членов ряда позволяет улучшить соответствие теории эксперименту. Так, если оказывается, что потенциал МР недостаточно хорошо описывает опытные данные, то можно ввести следующий член ряда, предполагая, что зависимость $W(E_1, E_2)$ должна включать, например, также квадратичный член по первому инварианту. Тогда функция W представится следующим образом:

$$W = C_1E_1 + C_2E_2 + C_3E_1^2 = C_1'\left(E_1^G - 3\right) + C_2'\left(E_1^F - 3\right) + C_3'\left(E_2^G - 3\right)^2 \quad (1.65)$$

В этом случае свойства материала описываются уже с помощью трех констант C_1, C_2 и C_3 или C_1', C_2', C_3'. В частности, для одноосного растяжения этот потенциал предсказывает следующую зависимость условного напряжения σ_c от степени удлинения:

$$\sigma_c = \left(A + \frac{B}{\varkappa} + C\varkappa^2\right)\left(\varkappa - \frac{1}{\varkappa^2}\right) \quad (1.66)$$

где константы A, B и C выражаются через коэффициенты C_1, C_2 и C_3. Здесь квадратичный член в разложении потенциала $W(E_1, E_2)$ приводит к появлению поправочного слагаемого $C\varkappa^2$. С помощью формулы (1.66) при надлежащем подборе трех эмпирических констант удается очень хорошо описать экспериментальные данные по зависимости $\sigma_c(\varkappa)$ для различных материалов.

Идея о том, что функцию $W(E_1, E_2)$ можно разлагать в степенной ряд и для согласования теории с экспериментом использовать то или иное число членов этого ряда, позволяет в принципе сколь угодно точно описать экспериментально определяемые зависимости напряжений от деформаций при различных схемах нагружения. Эту же идею можно сформулировать несколько по-иному, если предположить, что в действительности верен потенциал КГМ (1.53), но величина A не является константой, а сама зависит от режима деформирования. Поскольку зависимость (1.53) должна представляться в инвариантной форме, отсюда вытекает, что A следует рассматривать как некоторую функцию инвариантов E_1 и E_2. Фактически это совершенно эквивалентно тому, что функция $W(E_1, E_2)$ представляется в виде суммы ряда по степеням инвариантов E_1 и E_2 с постоянными коэффициентами.

Использование суммы степеней инвариантов для определения упругого потенциала страдает существенным недостатком — отсутствием физического обоснования. Дело в том, что потенциал КГМ имеет ясное статистическое обоснование в виде энтропийной теории высокоэластичности резин. Более сложный потенциал МР такого обоснования не имеет, и его введение представляется произвольным, эмпирическим подходом, не обоснованным ничем, кроме желания построить теорию так, чтобы она согласовывалась с экспериментом. Еще более произвольным представляется использование высших степеней разложения потенциала $W(E_1, E_2)$. Задача теоретического

обоснования тех или иных форм зависимости упругого потенциала от инвариантов тензора деформации представляется в настоящее время весьма актуальной проблемой физики полимеров, решение которой позволило бы выбрать из массы возможных выражений, подобранных эмпирически, то, которое реально отвечает природе больших деформаций.

Следует обратить внимание на одно обстоятельство, существенно важное для полимерных систем. Дело в том, что именно для этих систем в условиях проявления высокой эластичности (больших обратимых деформаций) достижение равновесных состояний часто требует значительного времени. Это значит, что именно для этих систем большую роль играют переходные процессы и неравновесные состояния, которые в общем случае не описываются рассмотренными выше теориями упругого потенциала. Они отвечают только предельным случаям — равновесным состояниям.

7. Вязкие жидкости

Если в процессе деформирования среды вся работа внешних сил диссипирует, так что $\dot{W} = 0$, то это процесс течения в чистом виде; после прекращения действия внешних сил вся совершенная деформация оказывается необратимой и достигнутое состояние будет равновесным.

Выше указывалось, что тензор деформации может быть разложен на шаровой тензор и девиатор. Шаровой тензор отображает действие всесторонней равномерной деформации, которая сопровождается накоплением потенциальной энергии. Поэтому характеристика процесса течения определяется связью девиаторов тензоров напряжений и скоростей деформации. Тензор деформации не может быть использован с этой целью, так как каждому заданному значению девиатора тензора напряжения в жидкости может отвечать неограниченный набор деформированных состояний.

7.1. Ньютоновская жидкость. Простейшим предположением относительно возможной связи между σ_{ij}' и $\dot{\gamma}_{ij}'$ является гипотеза Ньютона, согласно которой выполняется равенство

$$\sigma_{ij}' = 2\eta\dot{\gamma}_{ij}' \quad (1.67)$$

где η — коэффициент, называемый вязкостью.

Жидкости, у которых соотношение между напряжениями и скоростями деформации описывается формулой (1.67), называют ньютоновскими. Применительно к случаю простого сдвига, когда действуют касательное напряжение τ и градиент скорости $\dot{\gamma} = dv_1/dx_2$, эта формула дает следующее простое соотношение:

$$\tau = \eta\dot{\gamma} \quad (1.68)$$

Оно обычно рассматривается как формулировка гипотезы Ньютона, поскольку реальная проверка формулы (1.67), как правило,

5 Заказ 993

проводится в условиях простого сдвига, когда все компоненты тензора $\{\dot{\gamma}\}$, кроме $\dot{\gamma}_{12} = \dot{\gamma}_{21}$, равны нулю.

Гипотезе Ньютона может быть придана инвариантная форма. Для этого следует рассмотреть зависимость интенсивности диссипации D от инвариантов тензора скоростей деформации T_1, T_2 и T_3. Тогда вместо формулы (1.67) в качестве исходного соотношения можно рассматривать следующее соотношение:

$$D = -2\eta T_2 \tag{1.69}$$

из которого прямо следует формула (1.67).

Равенство (1.69) может также рассматриваться как формулировка гипотезы Ньютона, вследствие чего выражение (1.69) можно называть диссипативной функцией Ньютона.

Важное значение имеет соотношение между напряжением и скоростью деформации при одноосном растяжении. Оно может быть получено, исходя из следующих соображений. Тензор напряжений при одноосном растяжении имеет вид

$$\{\sigma\} = \begin{vmatrix} \sigma_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} = \frac{\sigma_0}{3}\delta_{ij} + \frac{\sigma_0}{3}\begin{vmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}; \quad \sigma'_{ij} = \frac{\sigma_0}{3}\begin{vmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

Тензор скоростей деформации в этом случае представлен только своими диагональными компонентами. При этом в силу условия несжимаемости $\dot{\gamma}_{11} + \dot{\gamma}_{22} + \dot{\gamma}_{33} = T_1 = 0$, и поэтому $\dot{\gamma}_{22} = \dot{\gamma}_{33} = -{}^1/_2\dot{\gamma}_{11}$. Тогда

$$\{\dot{\gamma}\} = \begin{vmatrix} \dot{\gamma}_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \dot{\gamma}_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \dot{\gamma}_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial v_1}{\partial x_1} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial v_2}{\partial x_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial v_3}{\partial x_3} \end{vmatrix} = \frac{1}{2}\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\begin{vmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

Нетрудно видеть, что записанный тензор является девиатором, поскольку его первый инвариант равен нулю. Тогда, исходя из гипотезы Ньютона (1.67) и сравнивая σ'_{ij} с $\dot{\gamma}'_{ij}$, получаем:

$$\frac{\sigma_0}{3} = 2\eta\left(\frac{1}{2}\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right) \text{ или } \sigma_0 = 3\eta\frac{dv_1}{dx_1}$$

Если теперь коэффициент пропорциональности между напряжением растяжения σ_0 и градиентом продольной скорости dv_1/dx_1 обозначить через λ и назвать продольной вязкостью, то из последнего выражения вытекает следующее соотношение между сдвиговой вязкостью η и продольной вязкостью λ:

$$\lambda = 3\eta \tag{1.70}$$

Последнее равенство известно под названием формулы Трутона.

7.2. Вязкая жидкость Ривлина. Гипотеза Ньютона о линейной зависимости диссипативной функции от второго инварианта тензора скоростей деформации оказалась очень удобным приближением, которому отвечают вязкостные свойства абсолютного большинства низкомолекулярных жидкостей. Но при рассмотрении вязкостных свойств полимерных систем были обнаружены многочисленные эффекты, рассмотренные в последующих главах книги, которые не соответствуют гипотезе Ньютона. Поэтому были предприняты попытки ее обобщения.

Одна из первых попыток такого рода сводилась к построению реологического уравнения состояния вязкой жидкости, подобного выражению для упругого потенциала Рейнера, т. е. было высказано предположение, что в общем случае диссипативная функция зависит не только от второго, но и от третьего инвариантов тензора скоростей деформации, так что

$$D = -\eta T_2 + \eta_c T_3 \tag{1.71}$$

Зависимость $D(T_2, T_3)$, определенная формулой (1.71), была введена Р. Ривлиным, и ее можно назвать диссипативной функцией Ривлина. Тогда по аналогии с выше упомянутым коэффициентом поперечной упругости η_c называют коэффициентом поперечной вязкости.

Из диссипативной функции Ривлина следует появление нормальных напряжений при сдвиговом течении (эффект Вейссенберга) аналогично тому, как это предсказывалось потенциалом Рейнера. При использовании диссипативной функции Ривлина нормальные напряжения должны быть пропорциональны квадрату скорости сдвига. Однако диссипативная функция Ривлина, когда $W = 0$, предсказывает появление нормальных напряжений при сдвиге чисто вязкой (неэластичной) жидкости, что противоречит опытным данным, поскольку обычно появление нормальных напряжений связано с высокой эластичностью жидкости.

7.3. Аномально-вязкие (неньютоновские) жидкости. Развитие представлений о нелинейных соотношениях, описывающих процессы деформирования жидкостей, пошло по пути, несколько отличному от теории больших обратимых деформаций. Обычно принималось, что диссипативная функция полностью определяется вторым инвариантом тензора скоростей деформации; следовательно, от него зависит величина вязкости. Тогда можно записать следующее соотношение:

$$\sigma'_{ij} = 2\eta(T_2)\,\dot{\gamma}'_{ij} \tag{1.72}$$

которое в общем случае отвечает представлению о неньютоновской (или аномально-вязкой) жидкости как о такой среде, вязкость которой зависит от режима деформирования. Так как при простом сдвиге $\dot{\gamma}_{21} = {}^1/_2 \cdot \partial v_1/\partial x_2 = {}^1/_2\dot{\gamma}$, то вместо формулы (1.72) можно записать следующее выражение:

$$\tau = \eta(T_2)\,\dot{\gamma} \tag{1.73}$$

Соотношение (1.73) представляет собой обобщение формулы (1.68) для неньютоновской жидкости. Часто именно формулу (1.73) рассматривают как основу для определения понятия о неньютоновской жидкости.

В литературе предлагалось множество разнообразных аналитических представлений зависимости $\eta(T_2)$; наиболее важные из них будут рассмотрены в главе, посвященной вязкостным свойствам полимеров. Здесь остановимся только на вопросе о соответствии между формулой (1.73) и ее инвариантным представлением — формулой (1.72).

Измерения вязкости жидкостей обычно проводятся в условиях одномерного деформирования, когда изменяется только одна компонента $\dot{\gamma}_{ij}$, например $\dot{\gamma}_{12} = {}^1/_2\dot{\gamma}$, при простом сдвиге. Однако представление реологического уравнения состояния жидкости в инвариантной форме требует обобщения результатов опытов на случай трехмерной деформации. Соответственно необходима проверка справедливости такого обобщения на режимах деформации, отличных от того, при котором определялась сдвиговая или продольная вязкость. Поэтому если измерения проводятся при одном виде одномерного деформирования, то необходима информация об особенностях поведения среды по крайней мере при еще одном виде деформирования. Сказанное можно пояснить сопоставлением результатов измерения сдвиговой и продольной вязкостей.

Запишем результаты измерений при простом сдвиге следующим образом:

$$\tau = k\dot{\gamma}^n; \qquad \eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = k\dot{\gamma}^{n-1} \tag{1.72а}$$

Эти эмпирические формулы с константами k и n широко используют в реологии и называют степенным законом. Его недостатки и достоинства рассмотрены в главе о вязкости полимерных систем. Здесь остановимся на представлении степенного закона в инвариантном виде. Для этого заменим $\dot{\gamma}$ на $\sqrt{4|T_2|}$, что приводит к следующему выражению:

$$\sigma'_{ij} = 2k\,(4\,|\,T_2\,|)^{\frac{n-1}{2}}\dot{\gamma}'_{ij} \tag{1.72б}$$

Выше указывалось, что вместо инварианта T_2 часто используется инвариант T'_2. Для несжимаемой жидкости, когда $T_1 = 0$, между T_2 и T'_2 выполняется соотношение

$$T'_2 = -8T_2$$

Поэтому зависимость касательного напряжения τ от градиента скорости $\dot{\gamma}$ для жидкости, свойства которой описываются степенным законом, выразится как

$$\tau = k\left(\frac{1}{2}T'_2\right)^{\frac{n-1}{2}}\dot{\gamma}$$

В обобщенной (трехмерной) форме степенной закон формулируется следующим образом:

$$\sigma_{ij} = 2k\left(\frac{1}{2}T'_2\right)^{\frac{n-1}{2}}\dot{\gamma}_{ij} \tag{1.72в}$$

Аналогичным образом могут быть обобщены любые экспериментально установленные для одномерного случая зависимости $\eta(\dot{\gamma})$. При этом реологическое уравнение состояния вязкой жидкости представляется формулой (1.67), где коэффициент η следует считать зависимым от T_2 (или T'_2), заменяя $\dot{\gamma}$ на $4|T_2|^{1/2}$ или $({}^1/_2|T'_2|)^{1/2}$.

Сопоставим результаты применения общей формулы (1.67) к сдвигу и растяжению. Как уже указывалось, для простого сдвига $T_2 = -\dot{\gamma}_{12}^2 = -{}^1/_4\dot{\gamma}^2$. Повторяя те же рассуждения, которые выше использовались при рассмотрении продольного растяжения ньютоновской жидкости, получим следующее обобщенное выражение для продольной вязкости:

$$\lambda = \frac{\sigma_0}{\dot{\varkappa}} = 3\eta(T_2)$$

где $\dot{\varkappa} = \partial v_1/\partial x_1$ — градиент скорости растяжения (продольной скорости).

При растяжении осесимметричной струи несжимаемой жидкости

$$\dot{\gamma}_{11} = \dot{\varkappa}; \quad \dot{\gamma}_{22} = \dot{\gamma}_{33} = -\frac{1}{2}\dot{\varkappa}; \qquad \dot{\gamma}_{ij} = 0 \quad (i \neq j)$$

Этому отвечает $T_2 = -{}^3/_4\dot{\varkappa}^2$.

Предположим теперь, что экспериментально измеренная зависимость $\eta(\dot{\gamma})$ при сдвиге оказывается убывающей, что отвечает большинству имеющихся экспериментальных данных для полимерных систем. Это означает, что при использовании обобщения неньютоновского закона на трехмерный случай убывающей должна быть инвариантная зависимость $\eta(T_2)$. Тогда с ростом продольного градиента скорости должна убывать и продольная вязкость, и в условиях сравнения $\dot{\varkappa} = \dot{\gamma}/\sqrt{3}$ всегда должен выполняться закон Трутона.

Однако хорошо известно (см. гл. 6, посвященную рассмотрению реального поведения полимеров при растяжении), что при сдвиге полимеров их вязкость падает, тогда как при растяжении продольная вязкость может возрастать. Это показывает, что обобщение реологического уравнения состояния, основанное только на измерениях при сдвиговом течении, может привести к противоречию с результатами эксперимента, проводимого по другой схеме деформирования. Очевидно, что рассмотренная модель аномально-вязкой жидкости с убывающей при сдвиге вязкостью не может правильно описать поведение полимерных систем при растяжении. Это подчеркивает необходимость тщательной проверки обобщения реологических моделей. Дело в том, что в литературе довольно часто используется

обобщение зависимости $\eta(\dot\gamma)$, определяемой при сдвиге, путем замены $\dot\gamma$ на $(4|T_2|)^{1/2}$ с последующим использованием полученных таким образом «инвариантных» реологических уравнений состояния для анализа сложных течений.

7.4. Вязкопластичные тела. В заключение этого раздела кратко рассмотрим понятие о вязкопластичном теле, которое в рамках излагаемой схемы можно считать частным случаем вязкой жидкости. Выше, когда для аномально-вязких жидкостей вводилась функция $\eta(T_2)$, или для простого сдвига — функция $\eta(\dot\gamma)$, не оговаривались никакие особые требования в отношении вида этой функции. Возможен, однако, частный случай этой функции, представляющий самостоятельный интерес. Разберем его на примере простого сдвига. Можно предположить, что существуют такие среды, течение которых вообще не происходит до достижения некоторого критического напряжения τ_0, а при $\tau > \tau_0$ развивается вязкое течение; тогда реологическое уравнение такой среды, называемой вязкопластичной, записывается следующим образом:

$$\dot\gamma = \begin{cases} 0 & \tau < \tau_0 \\ f(\tau) & \tau \geqslant \tau_0 \end{cases}$$

Здесь $f(\tau)$ — некоторая заранее не определенная функция, граничное значение которой при $\tau = \tau_0$ равно нулю. В частном случае функция $f(\tau)$ может аппроксимироваться линейным соотношением.

Тогда реологическое уравнение состояния такой «линейной» среды, называемой вязкопластичной средой Бингама, принимает вид

$$|\tau| = \tau_0 + |\dot\gamma|\eta_B \qquad (|\tau| > \tau_0) \tag{1.74}$$

Величину τ_0 называют предельным напряжением сдвига, а коэффициент η_B — бингамовской (или пластической) вязкостью. Как и все рассмотренные выше реологические уравнения состояния, формула (1.73) и ее трехмерный аналог (который здесь не обсуждается, ибо модель вязкопластичного тела практически не применялась для анализа течений полимерных систем) представляет собой математическую аппроксимацию свойств реальных тел.

8. Линейные вязкоупругие среды

Все результаты, изложенные в двух предыдущих разделах, относились к равновесным или квазиравновесным условиям деформирования, когда фактор времени никак не влияет на результаты наблюдений за поведением упругого тела или жидкости. Вместе с тем важная информация о свойствах реальных материалов, и в частности полимеров, может быть получена при наблюдениях за переходными режимами деформирования, когда совершается переход от одного равновесного состояния к другому или происходят периодические отклонения от равновесия.

Известны четыре простейших переходных режима: задание постоянных деформации или скорости деформации с наблюдением за развитием напряжения, действие постоянного напряжения с наблюдением за развитием деформации и наконец осуществление периодического режима деформации по заданному закону. В последнем случае наиболее удобным законом является гармонический, так как теория гармонических колебаний является очень хорошо развитой областью прикладной математики.

8.1. Понятие о линейном вязкоупругом теле. Рассмотрим методы описания переходных режимов деформации, не проводя различия между сдвигом или растяжением. Поэтому деформации и напряжения будем обозначать соответственно γ и σ независимо от того, относятся ли эти величины к сдвигу или растяжению. Кроме того, рассмотрим только малые деформации, когда эффекты геометрической нелинейности несущественны.

Пусть в момент времени $t = 0$ в среде скачкообразно создана некоторая деформация, поддерживаемая затем постоянной, так что при $t < 0$ значение $\gamma = 0$, а при $t \geqslant 0$ деформация $\gamma = \gamma_0$. В идеально упругом, твердом теле возникшие скачкообразно напряжения в дальнейшем не изменяются, в вязких жидкостях — исчезают мгновенно, тогда как в реальных телах происходит переходной процесс: напряжения более или менее быстро изменяются во времени. Этот процесс описывается соотношением

$$\frac{\sigma(t)}{\gamma_0} = \varphi(t) + G_\infty$$

Здесь $\varphi(t)$ — функция релаксации, или релаксационная функция. В ряде работ отношение $\sigma(t)/\gamma_0$ называют релаксационным (или релаксирующим) модулем. Общим требованием к функции $\varphi(t)$ является условие ее убывания или точнее, невозрастания. Коэффициент G_∞ выбирается так, чтобы удовлетворялось условие $\varphi(\infty) = 0$. Это означает, что G_∞ характеризует напряжения, сохраняющиеся в материале после завершения релаксации. Поэтому G_∞ называют равновесным (или остаточным) модулем упругости. Сумму $\varphi(0) + G_\infty$ обозначим через G_0 и назовем мгновенным модулем упругости, ибо эта величина характеризует величину напряжения, развивающегося при мгновенном ($t = 0$) задании деформации γ_0. Это напряжение, возникшее в теле при создании деформации γ_0, состоит из убывающей (релаксирующей) компоненты и слагаемого, сохраняющегося в теле неограниченно долго после завершения переходного процесса релаксации.

У жидкостей $G_\infty = 0$, так как в них не сохраняются приложенные напряжения; в случае $G_\infty \neq 0$ тело может рассматриваться как твердое: остаточные напряжения в нем сохраняются сколь угодно долго. Очевидно, что $G_\infty \leqslant G_0$, а значения функции релаксации лежат между $(G_\infty - G_0)$ и нулем. Тела, у которых релаксация напряжений наблюдается в экспериментально измеримые отрезки времени, являются вязкоупругими средами.

Важнейшим понятием в теории вязкоупругих сред является представление о линейности. Назовем линейными вязкоупругими средами те, у которых функция $\varphi(t)$ и коэффициент G_∞ не зависят от величины заданной деформации γ_0. В дальнейшем аналогичные определения линейности будут даны для функций, характеризующих другие переходные режимы.

Рассмотрим теперь другой переходный режим. Пусть к телу в момент времени $t = 0$ приложено напряжение σ_0. Тогда в общем случае в теле возникнет мгновенная деформация, после чего начнут развиваться как обратимые, так и необратимые деформации. Это можно записать следующим образом:

$$\frac{\gamma(t)}{\sigma_0} = I_0 + \psi(t) + \frac{t}{\eta}$$

где I_0 — мгновенная податливость; η — коэффициент вязкости, а $\psi(t)$ — функция ползучести, или последействия.

Последняя характеризует развитие во времени обратимых (упругих) деформаций. Для вязкоупругих тел, не способных к течению, у которых вся деформация носит обратимый характер, $1/\eta = 0$.

Обобщая сказанное выше в отношении функции релаксации, будем называть вязкоупругое тело линейным, если функция ползучести $\psi(t)$, коэффициенты η и I_0 не зависят от заданного напряжения σ_0. Величина мгновенной податливости определяет деформацию в начальный момент времени, при $t = 0$, поэтому $\psi(0) = 0$. Для характеристики другого крайнего случая, $t \to \infty$, можно ввести понятие о равновесной податливости I_∞, которая определяется формулой

$$I_\infty = I_0 + \psi(\infty)$$

Эта величина отвечает наибольшей обратимой деформации $\gamma(\infty)$, которая развивается в теле при заданном напряжении.

Единственным общим требованием к функции $\psi(t)$ является условие ее неубывания; в общем случае $I_\infty \geqslant I_0$ и $\psi(t)$ возрастает от 0 до $(I_\infty - I_0)$ или остается равной нулю.

8.2. Режимы периодического деформирования. Такие режимы в реологии принято называть динамическими. Пусть деформации изменяются во времени по гармоническому закону:

$$\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t}$$

Здесь γ_0 — амплитудное значение деформации; i — мнимая единица; ω — круговая частота, равная $2\pi f$ (где f — число периодов в единицу времени).

Запись $\gamma(t)$ в виде $\gamma_0 e^{i\omega t}$ означает, что изменение деформации может рассматриваться как происходящее по закону косинуса или синуса в зависимости от того, исследуется ли действительная или мнимая компонента деформации. Для сути дела это безразлично, а использование величин деформации и напряжения в комплексной форме облегчает математические выкладки.

Реакция среды на периодическое изменение деформации состоит в возникновении переменных напряжений $\sigma(t)$, причем в общем случае напряжение складывается из двух компонент: следующей по фазе за изменением деформации и задержанной (запаздывающей) по фазе по отношению к деформации.

В общем случае изменение напряжения во времени можно представить следующим образом:

$$\sigma(t) = G_\infty \gamma(t) + \sigma_0' e^{i(\omega t + \delta)}$$

где δ — некоторое значение фазового угла, называемого углом запаздывания или углом механических потерь (смысл последнего термина будет выяснен несколько ниже); σ_0' — амплитудное значение напряжения, отстающего по фазе от изменения деформации на угол δ.

Напомним, что для жидкостей, т. е. сред, способных к течению под действием сколь угодно малого напряжения и не способных к сохранению остаточных напряжений, $G_\infty = 0$ и первый член в записанной сумме для $\sigma(t)$ пропадает.

Определим основную характеристику гармонического режима деформации как отношение σ/γ и назовем эту характеристику комплексным модулем упругости G^*, так что

$$G^* = \frac{\sigma(t)}{\gamma(t)} = G_\infty + \frac{\sigma_0'}{\gamma_0} e^{i\delta} = \left(G_\infty + \frac{\sigma_0'}{\gamma_0}\cos\delta\right) + i\left(\frac{\sigma_0'}{\gamma_0}\sin\delta\right) =$$

$$= (G_\infty + G') + iG''$$

где

$$G' = \frac{\sigma_0'}{\gamma_0}\cos\delta \qquad G'' = \frac{\sigma_0'}{\gamma_0}\sin\delta$$

Очевидно, что значение комплексного модуля упругости определяется постоянным коэффициентом — отношением амплитудных значений напряжения и деформации (σ_0'/γ_0) и углом δ. Компоненты комплексного модуля G' и G'' называют соответственно модулем упругости («накопления») и модулем потерь. Из определения величины G^* следует, что реакцией среды на гармоническое изменение деформаций должно быть изменение по гармоническому закону напряжения, а угол δ остается постоянным в каждом цикле. В противном случае определение комплексного модуля через отношение (σ_0'/γ_0) и угол δ становится неоднозначным.

Продолжая развитие представлений о линейности как о пропорциональности напряжений и деформаций, назовем вязкоупругое тело линейным, если при гармонических колебаниях значения G' и G'' или (σ_0'/γ_0) и δ не зависят от амплитудных значений задаваемой деформации. Отношение (σ_0'/γ_0) представляет собой абсолютное значение комплексной величины $G' + iG''$:

$$\sqrt{(G')^2 + (G'')^2} = \frac{\sigma_0'}{\gamma_0}$$

а угол δ выражается через компоненты комплексного модуля

$$\delta = \operatorname{arctg}\left(\frac{G''}{G'}\right); \qquad \operatorname{tg}\delta = \frac{G''}{G'}$$

В рассматриваемом здесь случае компоненты комплексного модуля G' и G'', так же как и величина δ, не зависят от амплитуд деформации и напряжения и в этом смысле характеризуют свойства линейного вязкоупругого тела; они определяются частотой ω, аналогично тому, как значение функций релаксации и ползучести зависят от времени, но не от величин деформации и напряжения.

Пусть теперь задается не деформация, а напряжение, изменяющееся по гармоническому закону:

$$\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t}$$

На изменение напряжений тело мгновенно отзывается деформацией, равной $I_0\sigma$, которая происходит в фазе с $\sigma(t)$. Кроме того, развивается вязкое течение по закону:

$$\frac{d\gamma}{dt}\eta = \sigma(t)$$

или

$$\gamma(t) = \int_0^t \frac{\sigma(t)}{\eta}\,dt = \frac{\sigma_0}{\eta}\int_0^t e^{i\omega t}\,dt = \frac{\sigma_0}{i\omega\eta}\,e^{i\omega t} = -i\,\frac{1}{\omega\eta}\,\sigma(t)$$

Наконец, возможно существование третьей компоненты деформации, запаздывающей по отношению к заданному изменению напряжения. Тогда можно записать следующее выражение для зависимости деформации от времени:

$$\gamma(t) = I_0\sigma(t) + \gamma_0' e^{i(\omega t-\delta)} - i\,\frac{1}{\omega\eta}\,\sigma(t)$$

где γ_0' — амплитудное значение деформации, запаздывающей на фазовый угол δ по отношению к $\sigma(t)$.

Определим новую характеристику свойств материала, называемую комплексной податливостью I^*, как величину обратную комплексному модулю упругости:

$$G^*I^* = 1$$

Для режима задания напряжений по гармоническому закону это приводит к следующим соотношениям:

$$I^* = \frac{\gamma(t)}{\sigma(t)} = \left(I_0 - i\,\frac{1}{\omega\eta}\right) + \frac{\gamma_0'}{\sigma_0}\,e^{-i\delta} =$$

$$= \left(I_0 + \frac{\gamma_0'}{\sigma_0}\cos\delta\right) - i\left(\frac{1}{\omega\eta} + \frac{\gamma_0'}{\sigma_0}\sin\delta\right) = (I_0 + I') - i\left(\frac{1}{\omega\eta} + I''\right)$$

где

$$I' = \frac{\gamma_0'}{\sigma_0}\cos\delta; \qquad I'' = \frac{\gamma_0'}{\sigma_0}\sin\delta$$

В приведенном выражении для I^* величина I_0 отвечает мгновенно упругим деформациям среды, а $1/\omega\eta$ — вязкому течению. Поэтому вязкоупругое поведение материала определяется значениями I' и I''.

Принимая, что $G_\infty \ll G'$, $I_0 \ll I'$ и $(\omega\eta)^{-1} \ll I''$, из равенства $G^*I^* = 1$ получаются следующие соотношения между компонентами комплексного модуля упругости и комплексной податливости:

$$G' = \frac{I'}{(I')^2 + (I'')^2}; \qquad G'' = \frac{I''}{(I')^2 + (I'')^2};$$

$$I' = \frac{G'}{(G')^2 + (G'')^2}; \qquad I'' = \frac{G''}{(G')^2 + (G'')^2}$$

Очевидно, что $I' \neq (G')^{-1}$ и $I'' \neq (G'')^{-1}$. Тангенс угла δ выражается через отношение компонент комплексной податливости, так же как и через отношение G''/G', т. е.

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{I''}{I'}$$

При задании изменяющегося по гармоническому закону напряжения можно следить за изменением скорости деформации $\dot{\gamma}$, которая связана с γ следующим образом:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \gamma_0 i\omega e^{i(\omega t-\delta)} = i\omega\gamma$$

Тогда в качестве характеристики материала можно ввести величину отношения $(\sigma/\dot{\gamma})$, называемую комплексной динамической вязкостью η^*. Эту величину, опуская постоянное слагаемое η, также можно представить в виде действительной и мнимой компонент:

$$\eta^* = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = \frac{\sigma_0 e^{i\delta}}{\gamma_0 i\omega} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0\omega}(\sin\delta - i\cos\delta) = \eta' - i\eta''$$

где

$$\eta' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0\omega}\sin\delta; \qquad \eta'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0\omega}\cos\delta$$

Из записанных формул вытекают следующие соотношения между компонентами комплексной динамической вязкости и комплексного динамического модуля:

$$\eta' = \frac{G''}{\omega}; \quad \eta'' = \frac{G'}{\omega}$$

Величину η' обычно называют просто динамической вязкостью.

Таким образом, из всех введенных выше характеристик вязкоупругих свойств среды, измеряемых при гармонических колебаниях, независимыми являются любые две, например G' и G'', или I' и I'', или η' и η''; остальные выражаются через две величины, принятые за исходные, с помощью простых алгебраических соотношений.

Все рассмотренные характеристики линейного вязкоупругого тела зависят от частоты, причем эти зависимости в общем случае могут иметь весьма сложную форму.

Изложенные понятия допускают простую графическую интерпретацию, обычно используемую при рассмотрении комплексных величин. Действительно, пусть напряжение и деформация изображаются векторами длиной $|\gamma_0|$ и $|\sigma_0|$ в координатах, в которых абсцисса является осью действительных чисел, а ордината — мнимых (рис. 1.14). Векторы вращаются против часовой стрелки с угловой скоростью ω рад/с, образуя углы, равные ωt и $(\omega t - \delta)$, с осью действительных чисел. Тогда проекция вектора σ_0 на ось абсцисс, равная $\sigma_0 \cos \omega t$, представляет собой действительные значения напряжения в данный момент времени. Вектор γ_0 вращается вслед за вектором σ_0 с той же угловой скоростью, отставая от него на угол δ. Изложенное выше определение линейности при гармонических колебаниях требует, чтобы при удлинении вектора σ_0, в некоторое число раз вектор γ_0 удлинялся в то же число раз, а угол δ между векторами оставался во время вращения неизменным. Тогда относительное положение векторов σ_0 и γ_0 можно рассматривать безотносительно их ориентации к координатным осям. На том же рисунке показан также вектор $\dot{\gamma}_0$, направленный под углом 90° к вектору γ_0. Длина вектора $\dot{\gamma}$ равна $\omega\gamma_0$, а указанная ориентация $\dot{\gamma}$ следует из того, что когда $\gamma = \gamma_0 \cos(\omega t - \delta)$, тогда $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 [-\sin(\omega t - \delta)]$. Эти соотношения легко получаются из рис. 1.14.

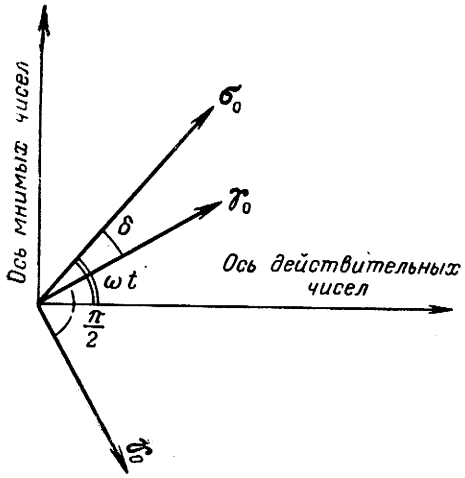


Рис. 1.14. Схема, поясняющая основные понятия, относящиеся к деформированию вязкоупругих сред в условиях гармонических колебаний.

Теперь, исходя из графической интерпретации величин σ, γ и $\dot{\gamma}$, легко дать определения введенным выше понятиям компонент комплексных значений модуля упругости, податливости и динамической вязкости. Величина $\sigma_0 \cos\delta$ представляет собой проекцию вектора σ_0 на γ_0, а $\sigma_0 \sin\delta$ проекцию этого же вектора на направление, перпендикулярное γ_0. Тогда под G' и G'' следует понимать отношения к величине вектора γ_0 проекций вектора соответственно на направление вектора γ_0 и на перпендикулярное ему направление. Если проектировать вектор γ_0 на σ_0, то совершенно аналогичные определения могут быть даны для компонент I' и I''. Наконец, если рассматривать проекции σ_0 на $\dot{\gamma}_0$ и направление, перпендикулярное $\dot{\gamma}$, а затем разделить величины проекций на длину вектора $\dot{\gamma}_0$, то соответствующие отношения оказываются равными компонентам комплексной динамической вязкости.

Важно отметить, что при изменении частоты изменяется не только длина вектора γ, но и отношение длин векторов σ_0 и γ_0, а также величина угла δ. Поэтому полными характеристиками вязкоупругих свойств среды, определяемыми при гармонических колебаниях, являются частотные зависимости компонент комплексного модуля упругости или частотная зависимость угла δ.

Представление зависимостей $\sigma(t)$ и $\gamma(t)$ в виде гармонических функций допускает полезную графическую интерпретацию функции $f(\sigma, \gamma) = 0$, задаваемой в параметрической форме. Если $\sigma(t) = \sigma_0 \cos\omega t$ и $\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t - \delta)$, то, исключая из этих равенств t, получаем уравнение

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^2 + \left(\frac{\gamma}{\gamma_0}\right)^2 = \sin^2\delta + 2\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)\left(\frac{\gamma}{\gamma_0}\right)\cos\delta \qquad (1.75)$$

Это выражение представляет собой уравнение эллипса. Обозначая величину (σ/σ_0) через x, а (γ/γ_0) через y и нормируя напряжения и деформации по их амплитудным значениям, преобразуем уравнение (1.75) следующим образом:

$$x^2 + y^2 = 2xy\cos\delta + \sin^2\delta \qquad (1.75а)$$

Из последнего уравнения легко установить два частных случая, представляющие особый интерес: $\delta = \pi/2$, тогда уравнение (1.75а) принимает вид $x^2 + y^2 = \sin^2\delta$ и эллипс вырождается в круг с центром в начале координат; если $\delta = 0$, то уравнение (1.75а) упрощается до $x = y$ и эллипс вырождается в прямую, проходящую через начало координат. Дальнейший теоретический анализ показывает, что площадь эллипса, описываемого уравнением (1.75), равна $(\pi\gamma_0\sigma_0\sin\delta)$.

Установим физический смысл полученных результатов для вязкоупругого тела в связи с понятием об упругом потенциале и функции диссипации, т. е. покажем, что при гармонических колебаниях вязкоупругого тела действительно $W \neq 0$ и $D \neq 0$. Вычислим полную работу A, совершаемую за цикл колебаний в расчете на единицу объема:

$$A = \int_0^T \sigma(t)\, d\gamma$$

где продолжительность цикла $T = f^{-1}$ или $T = 2\pi/\omega$.

Пусть $\sigma = \sigma_0 \cos\omega t$ и $\gamma = \gamma_0 \cos(\omega t - \delta)$, тогда записанное выражение вычисляется следующим образом:

$$A = -\int_0^{2\pi/\omega} \sigma_0 \cos\omega t\, [\gamma_0\omega \sin(\omega t - \delta)]\, dt = -\frac{\sigma_0\gamma_0}{2}\cos\delta \sin^2\omega t \Big|_0^{\frac{2\pi}{\omega}} +$$

$$+ \frac{\sigma_0\gamma_0}{2}\sin\delta\left(\omega t + \frac{1}{2}\sin 2\omega t\right)\Big|_0^{\frac{2\pi}{\omega}}$$

При подстановке пределов интегрирования первое слагаемое оказывается равным нулю, а второе равным ($\pi\gamma\sigma_0 \sin\delta$). Следовательно

$$A = \pi\gamma_0\sigma_0 \sin\delta \tag{1.76}$$

Отсюда вытекает, что площадь эллипса, построенного согласно уравнению (1.75), численно равна работе, совершаемой за цикл гармонических колебаний и необратимо теряющейся (диссипирующей) при деформировании. Тогда функция диссипации D вычисляется как произведение A на число циклов в единицу времени:

$$D = Af = A\frac{\omega}{2\pi} = \frac{\gamma_0\sigma_0\omega}{2}\sin\delta = \frac{\gamma_0^2\omega}{2}G'' = \frac{\sigma_0^2\omega}{2}I'' \tag{1.77}$$

При периодических деформациях среды накопления упругой энергии за цикл происходить не может, иначе при увеличении числа циклов она бы неограниченно возрастала. Но в начале цикла упругая энергия запасается в материале, а затем — она расходуется. Максимальная упругая энергия накапливается за четверть цикла, что видно из характера изменения первого слагаемого в выражении для полной работы за цикл. Это слагаемое максимально при выборе в качестве верхней границы интегрирования продолжительности t, равной $\pi/2\omega$. При этом второе слагаемое оказывается равным $^1/_4\pi\gamma_0\sigma_0 \sin\delta$, что соответствует энергии, диссипированной за $^1/_4$ цикла. Поэтому первое слагаемое дает энергию W_0, упруго запасаемую в единице объема деформируемого материала при гармонических колебаниях. Эта величина равна

$$W_0 = \frac{\sigma_0\gamma_0}{2}\cos\delta = \frac{\gamma_0^2}{2}G' = \frac{\sigma_0^2}{2}I' \tag{1.78}$$

Полученные формулы (1.76) и (1.78) позволяют установить физический смысл параметров материала G^*, I^* и δ. Величины G'' и I'' являются коэффициентами пропорциональности, определяющими интенсивность диссипации работы внешней силы при заданных параметрах процесса колебаний, когда амплитуды равны σ_0 и γ_0 при частоте ω. Очевидно, что D возрастает с ростом угла δ. Поэтому величины G'', I'' и δ определяют потери работы при гармонических колебаниях, что оправдывает их часто используемые названия: G'' — модуль потерь, I'' — податливость потерь, δ — угол механических потерь.

Величина G' характеризует упругие свойства материала, поскольку при заданном режиме деформирования накапливается упругая энергия, пропорциональная G' или I'. Поэтому коэффициенты G' и I' целесообразно называть модулем и податливостью накопления, подразумевая под этим, что величины G' и I' определяют значения энергии, накапливаемой в единице объема среды в течение четверти цикла деформирования и расходуемой в следующей четверти цикла.

8.3. Принцип суперпозиции Больцмана. Уравнения Больцмана — Вольтерры. Рассмотренные три основные схемы деформации: релаксация при постоянной деформации, ползучесть при постоянном напряжении и гармонические колебания — являются важнейшими методами исследования вязкоупругих свойств полимерных материалов. Каждый из этих методов позволяет определить свою характеристику материала — функцию релаксации, функцию ползучести или компоненты динамического модуля. Возникает естественный вопрос, являются ли эти три характеристики независимыми или они взаимосвязаны так, что, исходя, например, из функции $\varphi(t)$, можно найти $\psi(t)$ или $G^*(t)$. Ответ на этот вопрос составляет сущность линейной теории вязкоупругости, основанной на принципе суперпозиции, сформулированном Л. Больцманом.

Принцип суперпозиции Больцмана сводится к предположению о том, что все воздействия на среду независимы и аддитивны, причем ее реакция на эти воздействия линейна. Принцип Больцмана представляет основу определения понятия о линейной вязкоупругой среде.

Пусть любое изменение деформации $\Delta\gamma_i$ вызывает изменение напряжения $\Delta\sigma_i$, причем $\Delta\sigma_i$ линейно связано с $\Delta\gamma_i$. Тогда для каждого момента времени t можно записать:

$$\sigma(t) = \sigma(t') + \Delta\sigma_i = \sigma(t') + \Delta\gamma_i\,[\varphi(t-t') + G_\infty]$$

где $\sigma(t)$ — напряжение в момент времени $t \geqslant t'$, а $\sigma(t')$ — напряжение в момент t'.

Если же изменяется напряжение и рассматривается отвечающее этому изменение деформации, то соответственно

$$\gamma(t) = \gamma(t') + \Delta\gamma_k = \gamma(t') + \Delta\sigma_k\left[\psi(t-t') + \frac{t-t'}{\eta} + I_0\right]$$

Среда в различные моменты времени может испытывать разные воздействия. Тогда из предположения об аддитивности и независимости отдельных воздействий заключаем, что суммарное изменение напряжения $\Delta\sigma$ к моменту времени t выражается через совокупность изменений напряжений $\Delta\sigma$, а именно:

$$\Delta\sigma(t) = \sum_i \Delta\gamma_i\,[\varphi(t-t_i') + G_\infty]$$

причем $\Delta\sigma(t)$ равно напряжению, действующему в момент времени t, если в начальный момент времени напряжения в среде отсутствовали.

Аналогично для деформации записывается соотношение

$$\Delta\gamma(t) = \sum_k \Delta\sigma_k\left[\psi(t-t_k') + \frac{t-t_k'}{\eta} + I_0\right]$$

Изменение механического воздействия может происходить непрерывно. В этом случае изменение деформации (или напряжения) оказывается непрерывной функцией времени, а сумма должна быть заменена интегралом по всем предшествующим моментам времени, в которые могло происходить изменение состояний среды, от $t = -\infty$

до данного момента t. Этот переход от дискретных изменений условий воздействия к непрерывному приводит к интегральным уравнениям, в первом из которых аргументом являются деформации, изменяющиеся во времени по произвольному закону, а во втором — напряжения:

$$\sigma(t)=\int_{-\infty}^{t}[\varphi(t-t')+G_\infty]\,d\gamma=\int_{-\infty}^{t}\frac{d\gamma(t')}{dt'}[\varphi(t-t')+G_\infty]\,dt' \qquad (1.79)$$

$$\gamma(t)=\int_{-\infty}^{t}\left[\psi(t-t')+\frac{t-t'}{\eta}+I_0\right]d\sigma=\int_{-\infty}^{t}\frac{d\sigma(t')}{dt'}\left[\psi(t-t')+\frac{t-t'}{\eta}+I_0\right]dt' \qquad (1.80)$$

Записанные соотношения представляют собой математическую формулировку принципа Больцмана и называются интегральными уравнениями Больцмана — Вольтерры, поскольку теорию таких уравнений разрабатывал В. Вольтерра. Первое из них определяет напряжения в момент времени t как функцию всех предшествующих изменений деформации, второе — деформацию в зависимости от предыстории изменений напряжения. Можно, конечно, рассматривать их и наоборот, полагая, что при заданной функции $\sigma(t)$ первое соотношение представляет собой уравнение для определения неизвестной функции $\gamma(t)$, а второе — уравнение для определения $\sigma(t)$ при известной функции $\gamma(t)$. Такое рассмотрение позволяет связать между собой функции $\varphi(t)$ и $\psi(t)$, как это будет показано несколько ниже.

В записанные выше интегральные уравнения входят функции релаксации и ползучести. Эти уравнения могут рассматриваться как обобщения простейших экспериментов на релаксацию и ползучесть, которые выше разбирались для простейших режимов нагружения — постоянной деформации или постоянного напряжения, а здесь обобщены для произвольного случая изменения деформации или напряжения во времени.

Функция $\varphi(t-t')$ убывающая, поэтому те изменения деформации, которые произошли при меньших значениях t', когда аргумент $(t-t')$ велик, влияют на величину $\sigma(t)$ слабее, чем те изменения, которые произошли в более поздние моменты времени, когда $(t-t')$ меньше. Это означает, что материал хуже «помнит» более ранние воздействия. Аналогичные рассуждения относятся и ко второму интегралу (1.80). Поэтому записанные соотношения иногда называют наследственными, так как они учитывают всю предысторию материала. Темп забывания более старых событий зависит от конкретного вида функций $\varphi(t-t')$ и $\psi(t-t')$. Если это сильные функции своих аргументов, т. е. если φ резко убывает с ростом $(t-t')$, а ψ резко возрастает, то материал обладает «плохой памятью» и довольно сильно реагирует на внешние воздействия. Если же эти функции изменяются слабо, то предшествующие воздействия долго сказываются на состоянии среды при последующих изменениях ее состояния.

Поскольку каждое из соотношений (1.79) и (1.80) может рассматриваться как интегральное уравнение относительно функции, входящей под интеграл, можно, как уже указывалось, подставив выражение для $\gamma(t)$ из (1.80) в (1.79), получить уравнение, связывающее функции φ и ψ. После выполнения всех математических операций это уравнение согласно Б. Гроссу принимает следующий вид:

$$G_\infty I_0-1+I_0\varphi(t)+G_\infty\left[\frac{t}{\eta}+\psi(t)\right]+\int_0^t\varphi(t')\left[\frac{1}{\eta}+\frac{d\psi(t-t')}{d(t-t')}\right]dt' \qquad (1.81)$$

где, как и раньше, G_∞ — равновесный модуль упругости.

Полученное интегральное соотношение (1.81), известное под названием уравнения Вольтерры, позволяет по крайней мере в принципе находить одну из функций $\varphi(t)$ или $\psi(t)$ по известной другой. Тем самым в явной форме утверждается, что эти функции не являются независимыми характеристиками материала, а однозначно связаны друг с другом, так что задание (или экспериментальное определение) одной из них предполагает, что вторая функция может быть вычислена из известной с помощью уравнения (1.81). Этот результат подтверждает соответствие между поведением материала при релаксации и при ползучести.

Рассмотрим теперь соотношение между комплексным динамическим модулем и функциями $\varphi(t)$ и $\psi(t)$, принимая, что $\gamma=\gamma_0 e^{i\omega t}$. Используя выражение (1.79), получим согласно определению комплексного модуля:

$$G^*=\frac{\sigma(t)}{\gamma(t)}=(G_\infty+G')+iG''=\frac{1}{\gamma_0 e^{i\omega t}}\left[i\omega\int_{-\infty}^{t}\gamma_0 e^{i\omega t}\varphi(t-t')\,dt'\right]+G_\infty=$$

$$=i\omega\int_0^\infty\varphi(x)\,e^{-i\omega x}\,dx+G_\infty=\left[\omega\int_0^\infty\varphi(x)\sin\omega x\,dx+G_\infty\right]+$$

$$+i\left[\omega\int_0^\infty\varphi(x)\cos\omega x\,dx\right]$$

причем в последнем выражении произведена замена переменной интегрирования $(t-t')$ на x. Окончательно получаем:

$$\begin{cases}G'(\omega)=\omega\int_0^\infty\varphi(t)\sin\omega t\,dt\\ G''(\omega)=\omega\int_0^\infty\varphi(t)\cos\omega t\,dt\end{cases} \qquad (1.82)$$

Таким образом, если известна функция релаксации $\varphi(t)$, то компоненты динамического модуля могут быть вычислены по формулам (1.82). Полученный результат допускает обращение, т. е. записанные

соотношения могут рассматриваться как уравнения относительно функции $\varphi(t)$ и при известной функции $G'(\omega)$ или $G''(\omega)$. Решение соответствующих уравнений имеет вид *

$$\begin{cases} \varphi(t) = \dfrac{2}{\pi}\displaystyle\int_0^\infty \frac{G'(\omega)}{\omega}\sin\omega t\, d\omega \\ \varphi(t) = \dfrac{2}{\pi}\displaystyle\int_0^\infty \frac{G''(\omega)}{\omega}\cos\omega t\, d\omega \end{cases} \tag{1.83}$$

Таким образом, принцип суперпозиции Больцмана позволяет установить однозначную связь между поведением материала при релаксации и в режиме гармонических колебаний.

Проделаем аналогичные преобразования для функции ползучести, установив тем самым ее связь с компонентами комплексной податливости. Пусть $\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t}$, тогда из (1.80) получаем следующее выражение для $\gamma(t)$:

$$\gamma(t) = i\omega\sigma_0\left\{\frac{1}{i\omega}I_0 e^{i\omega t} + \int_{-\infty}^{t}\left[\frac{t-t'}{\eta} + \psi(t-t')\right]e^{i\omega t'}\,dt'\right\}$$

Вычисления приводят к следующим выражениям для слагаемых, входящих в это выражение: первое слагаемое $I_0\sigma_0 e^{i\omega t}$, второе слагаемое $1/i\omega\eta\sigma_0 e^{i\omega t}$, третье слагаемое (вычисленное методом интегрирования по «частям»)

$$\sigma_0 e^{i\omega t}\int_0^\infty \frac{\partial\psi}{\partial t'}e^{-i\omega t'}\,dt'$$

Отсюда, используя определение величины I^* и разделяя ее на компоненты, получаем:

$$I^* = \frac{\gamma(t)}{\sigma(t)} = I_0 + \frac{1}{i\omega\eta} + \int_0^\infty \frac{\partial\psi}{\partial t'}e^{-i\omega t'}\,dt' =$$

$$= \left(I_0 + \int_0^\infty \frac{\partial\psi}{\partial t'}\cos\omega t'\,dt'\right) - i\left(\frac{1}{\omega\eta} + \int_0^\infty \frac{\partial\psi}{\partial t'}\sin\omega t'\,dt'\right)$$

* Решение уравнений (1.82) относительно $\varphi(t)$ представляет собой частный случай приложения теории интегралов Фурье. Из теории следует, что если функция $f(x)$ определена выражением $f(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\int_0^\infty f_1(\alpha)\sin\alpha x\, d\alpha$, то $f_1(\alpha)$ выражается через $f(x)$ следующим образом: $f_1(\alpha) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\int_0^\infty f(x)\sin\alpha x\, dx$ (см., например, Смирнов В. И. Курс высшей математики. Т. 2. М., ГИТТЛ, 1956, с. 472).

Таким образом

$$\begin{cases} I' = \displaystyle\int_0^\infty \frac{\partial\psi}{\partial t}\cos\omega t\, dt \\ I'' = \displaystyle\int_0^\infty \frac{\partial\psi}{\partial t}\sin\omega t\, dt \end{cases} \tag{1.84}$$

Последние формулы дают искомую связь между функцией ползучести и компонентами комплексной податливости I' и I''. Естественно, что эти формулы допускают обратное преобразование, в результате которого устанавливается вид произвольной по времени функции ψ при известных компонентах комплексной податливости:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial\psi}{\partial t} = \dfrac{2}{\pi}\displaystyle\int_0^\infty I'(\omega)\cos\omega t\, dt \\ \dfrac{\partial\psi}{\partial t} = \dfrac{2}{\pi}\displaystyle\int_0^\infty I''(\omega)\sin\omega t\, dt \end{cases} \tag{1.85}$$

Полученные соотношения между характеристиками гармонического режима деформирования G^* и I^*, функциями релаксации и ползучести устанавливают соответствие между различными характеристиками поведения линейной вязкоупругой среды в основных режимах деформации и нагружения. Тем самым показано, что введенные выше функции G^*, I^*, $\varphi(t)$ и $\psi(t)$ не являются независимыми характеристиками деформируемой среды. Кроме того, формулы (1.79) и (1.80) позволяют определить общий характер изменения напряжений и деформаций при произвольном режиме нагружения.

8.4. Спектры времен релаксации и запаздывания. Важные выводы и соотношения могут быть получены из рассмотрения математических свойств функций релаксации и ползучести. Прежде всего это позволяет ввести понятие о релаксационном спектре материала.

Функция $\varphi(t)$ убывает до нуля. Такую функцию можно представить в виде следующего интеграла:

$$\varphi(t) = \int_0^\infty F(\theta)\, e^{-t/\theta}\, d\theta \tag{1.86}$$

Здесь $e^{-t/\theta}$ — ядро подынтегрального выражения, функцию $F(\theta)$ называют релаксационным спектром или спектром распределения времен релаксации, переменную интегрирования θ — временем релаксации. Физический смысл этих понятий будет выяснен в дальнейшем.

Формулу (1.86) иногда представляют в виде

$$\varphi(t) = \int_{-\infty}^{\infty} He^{-t/\theta}d(\ln\theta) \tag{1.86а}$$

где $H = H(\ln\theta)$ называют логарифмическим спектром распределения времен релаксации, поскольку в выражении (1.86) интегрирование выполняется по переменной $\ln\theta$. Очевидно, что

$$H = \theta F(\theta) \tag{1.87}$$

Формула (1.86) представляет собой формальное определение того, что следует понимать под релаксационным спектром среды.

В формуле (1.86) вместо переменной θ можно ввести обратную ей величину s, называемую релаксационной частотой. Тогда

$$\varphi(t) = \int_0^\infty N(s)\, e^{-ts}\, ds \tag{1.86б}$$

Функция $N(s)$, называемая спектром распределения частот релаксации, связана с $F(\theta)$ алгебраическим соотношением:

$$F(\theta) = sN(s); \qquad s = \frac{1}{\theta}$$

Формула (1.86а), являясь иным способом записи основной формулы (1.86), представляет некоторые математические удобства, поскольку по своей структуре она оказывается интегральным преобразованием Лапласа от функции $N(s)$, т. е. $\varphi(t)$ — это изображение по Лапласу спектра распределения частот релаксации. Использование формулы (1.86а) удобно для взаимного вычисления $\varphi(t)$ по $N(s)$ и наоборот. Это связано с тем, что существуют подробные справочные таблицы интегралов Лапласа и обратных интегралов Лапласа от различных функций. Следовательно, если задана или определена аналитически функция $\varphi(t)$, то, используя известные из таблиц результаты, легко найти $N(s)$ и отсюда $F(\theta)$. Справедливо и обратное.

Введение логарифмической функции $H(\ln\theta)$ согласно формуле (1.86а) целесообразно в связи с тем, что измерение релаксации часто проводят в очень широком диапазоне изменения значений аргумента, используя для представления полученных экспериментальных данных, как правило, логарифмические шкалы.

Рассуждения, аналогичные приведенным выше, справедливы и в отношении интегрального представления функции ползучести. Однако поскольку $\psi(t)$ не убывающая, а возрастающая функция, то ее интегральным представлением является следующее выражение:

$$\psi(t) = \int_0^\infty \Phi(\theta)\left(1 - e^{-t/\theta}\right) d\theta \tag{1.88}$$

где функцию $\Phi(\theta)$ называют спектром распределения времен запаздывания. Иногда эту формулу также используют в логарифмическом представлении:

$$\psi(t) = \int_0^\infty L\left(1 - e^{-t/\theta}\right) d(\ln\theta) \tag{1.88а}$$

где логарифмический спектр распределения времен запаздывания $L = L(\ln\theta)$ связан с $\Phi(\theta)$ очевидным соотношением:

$$L = \theta\Phi(\theta)$$

Частотное представление функции ползучести практически не используется, хотя его нетрудно построить по аналогии с уравнением (1.86а).

Введение функций $F(\theta)$ и $\Phi(\theta)$ требует установления их связи с ранее рассматривавшимися реологическими характеристиками сред. Очевидно, что такая связь действительно должна существовать, поскольку $F(\theta)$ и $\Phi(\theta)$ определяются соответственно через $\varphi(t)$ и $\Psi(t)$, а функции релаксации и ползучести, как это было показано выше, связаны со всеми другими характеристиками материала.

Рассмотрим соответствие между спектральными функциями $F(\theta)$ и $\Phi(\theta)$ и динамическими характеристиками G^* и I^*. Для этого выразим G через $\varphi(t)$, заменив затем $\varphi(t)$ ее интегральным преобразованием (1.86):

$$G^*(\omega) = i\omega\int_0^\infty \varphi(t)\, e^{-i\omega t}\, dt = i\omega\int_0^\infty\int_0^\infty F(\theta)\, e^{-\left(i\omega t + \frac{t}{\theta}\right)} d\theta\, dt = i\omega\int_0^\infty \frac{F(\theta)\, d\theta}{i\omega + \frac{1}{\theta}}$$

После преобразований получим следующие конечные выражения для частотных зависимостей компонент комплексного модуля:

$$G'(\omega) = \int_0^\infty F(\theta)\frac{(\omega\theta)^2}{1+(\omega\theta)^2}\, d\theta = \int_{-\infty}^\infty H(\theta)\frac{(\omega\theta)^2}{1+(\omega\theta)^2}\, d\ln\theta \tag{1.89}$$

$$G''(\omega) = \int_0^\infty F(\theta)\frac{(\omega\theta)}{1+(\omega\theta)^2}\, d\theta = \int_{-\infty}^\infty H(\theta)\frac{(\omega\theta)^2}{1+(\omega\theta)^2}\, d\ln\theta \tag{1.90}$$

Эти выражения позволяют найти $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ при известной функции $F(\theta)$. Аналогичные по структуре выражения могут быть получены, если вместо $F(\theta)$ в качестве исходной использовать функцию $N(s)$. Тогда получим:

$$G'(\omega) = \int_0^\infty N(s)\frac{\omega^2}{\omega^2+s^2}\, ds \tag{1.89а}$$

$$G''(\omega) = \int_0^\infty N(s)\frac{\omega s}{\omega^2+s^2}\, ds \tag{1.90а}$$

Формулы (1.89) и (1.90) допускают обратное преобразование, в результате которого оказывается возможным вычислить релаксационный спектр по тем или иным экспериментально измеренным

функциям. Здесь не будут рассматриваться точные методы вычисления спектра, поскольку все они требуют задания характеристик материала в аналитической форме, тогда как эксперименты дают непосредственно набор дискретных значений характеристик. Другой важной особенностью точных методов расчета релаксационного

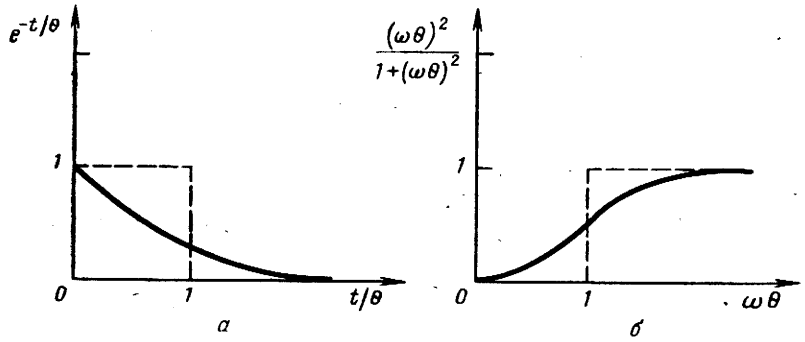


Рис. 1.15. Схема, поясняющая расчет релаксационного спектра в первом приближении:

а — релаксация напряжения; *б* — деформирование среды в режиме гармонических колебаний.

спектра является необходимость того, чтобы значения функции $\varphi(t)$ или $G'(\omega)$ были известны во всем диапазоне изменений аргументов, т. е. соответственно от 0 до ∞. Поэтому на практике для вычисления спектра, как правило, не используют точные методы обращения интегральных преобразований, а применяют различные приближенные способы обращения интегралов. Важнейшим из этих способов является замена ядер в интегральных выражениях (1.86), (1.89), (1.90) на приближенно равные им функции, допускающие прямое вычисление спектра путем дифференцирования интегралов.

Для того чтобы показать, как осуществляются приближенные методы расчета релаксационного спектра, рассмотрим более детально подынтегральные выражения в формулах (1.86) и (1.89). Они представляют собой произведение функции, определяющей релаксационный спектр, на функцию, характеризующую соотношение между аргументом спектральной функции и аргументом задаваемой функции.

На рис. 1.15 сплошными линиями представлены ядра подынтегральных выражений. Существует такая область значений аргументов, в которой ядро практически равно единице и спектр практически определяет задаваемую функцию. В то же время есть такая область значений аргумента, в которой ядро близко к нулю и спектр дает малый вклад в функцию, характеризующую поведение среды. Важно, что переход от значений аргумента, при которых ядро близко к единице, к значениям аргумента, при которых ядро практически равно нулю, совершается весьма быстро. На этом основано так называемое первое приближение для расчета функции $F(\theta)$. Ядра в подынтегральных выражениях (1.86) и (1.89) заменяются следующими приближенными выражениями:

$$e^{-t/\theta} \approx \begin{cases} 1 \text{ при } \theta > t \\ 0 \text{ при } \theta \leqslant t \end{cases}; \qquad \frac{(\omega\theta)^2}{1+(\omega\theta)^2} \approx \begin{cases} 0 \text{ при } \theta \leqslant \frac{1}{\omega} \\ 0 \text{ при } \theta \geqslant \frac{1}{\omega} \end{cases}$$

На рис. 1.15 это отвечает переходу от сплошных линий к пунктиру, т. е. замене плавной функции на ступенчатую с той же площадью под ней.

Соответственно интегральные выражения (1.86) и (1.89) преобразуются следующим образом:

$$\varphi(t) \cong \int_t^\infty F(\theta)\, d\theta$$

$$G'(\omega) \cong \int_{1/\omega}^\infty F(\theta)\, d\theta$$

Дифференцируя эти соотношения по переменному пределу интегрирования, получаем следующие простые выражения, позволяющие рассчитывать спектральную функцию $F(\theta)$ по экспериментально измеренным характеристикам среды:

$$F(\theta) \approx -\frac{d\varphi(t)}{dt}; \qquad \theta = t \tag{1.91}$$

$$F(\theta) \approx \frac{\omega^2 dG'(\omega)}{d\omega}; \qquad \theta = \frac{1}{\omega} \tag{1.92}$$

Все, что говорилось выше в отношении релаксационного спектра и его связи с релаксационной функцией и компонентами комплексного модуля упругости, может быть повторено и для спектра распределения времен запаздывания, и его связи с функцией ползучести и компонентами комплексной податливости. При этом получаются аналогичные аналитические выражения. Так, зависимость компонент I^* от спектральной функции $\Phi(\theta)$ выражается соотношениями

$$I'(\omega) = \int_0^\infty \Phi(\theta) \frac{1}{1+(\omega\theta)^2}\, d\theta + I_0 \tag{1.93}$$

$$I''(\omega) = \frac{1}{\omega\eta} + \int_0^\infty \Phi(\theta) \frac{(\omega\theta)}{1+(\omega\theta)^2}\, d\theta \tag{1.94}$$

Методы обращения интегральных соотношений (1.88) и (1.93) для расчета спектра $\Phi(\theta)$ совершенно аналогичны методам расчета $F(\theta)$, поэтому дальше на этом вопросе можно не останавливаться, укажем лишь выражение для $\Phi(\theta)$, полученное по первому приближению из функции $I'(\omega)$:

$$\Phi(\theta) = -\omega^2 \frac{dI'(\omega)}{d\omega}; \qquad \theta = \frac{1}{\omega} \tag{1.95}$$

Наконец, упомянем о формуле, связывающей спектры распределения времен релаксации и запаздывания. Эта формула была получена Б. Гроссом, исходя из соотношения $G^*I^* = 1$, в котором комплексные величины G^* и I^* выражались через спектральные функции. Для целей настоящего изложения важен сам факт существования формулы Гросса, поскольку этим замыкается круг функций, рассматриваемых в теории линейной вязкоупругости.

Все полученные выше результаты можно суммировать в виде схемы 1.1, отражающей структуру теории линейной вязкоупругости:

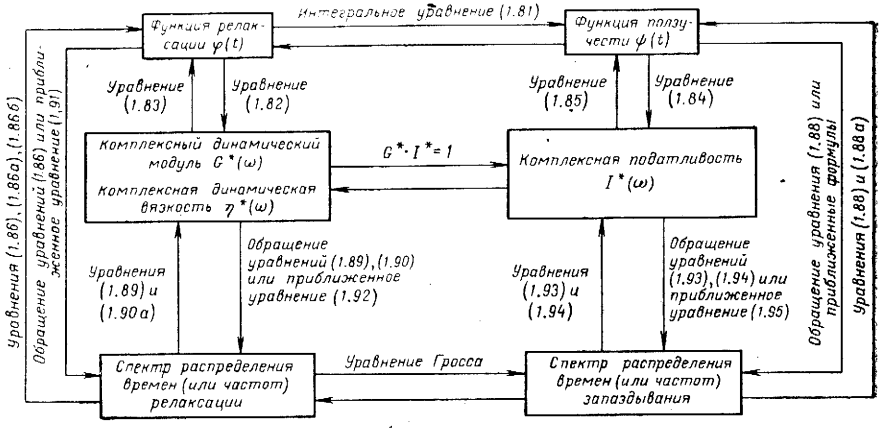


Схема 1.1. Соотношения между различными функциями в теории линейной вязкоупругости.

Эта схема отчетливо показывает, как связаны между собой величины, используемые в линейной теории вязкоупругости. Поэтому экспериментальное определение или задание одной из функций означает возможность расчета других характеристик среды и позволяет по крайней мере в принципе предсказать ее поведение при различных режимах деформирования или нагружения; последнее осуществляется с помощью уравнений Больцмана — Вольтерры (1.79) и (1.80).

Прежде чем перейти к конкретным примерам использования теории линейной вязкоупругости и выяснению физического смысла релаксационных спектров, остановимся на некоторых предельных свойствах введенных выше функций.

При этом следует ввести понятие момента релаксационного спектра, который определяется показателем степени времени релаксации, входящем как сомножитель в подынтегральное выражение, содержащее функцию $F(\theta)$.

Первым важным частным случаем формулы (1.86) является предел релаксационной функции при $t = 0$. Это позволяет выразить мгновенный модуль упругости G_0 через интеграл по релаксационному

спектру. Принимая во внимание, что при $t = 0$ разность $G_0 - G_\infty = \varphi(0)$, получаем:

$$G_0 = G_\infty + \varphi(0) = G_\infty + \int_0^\infty F(\theta)\, d\theta \tag{1.96}$$

Эта формула определяет G_0 через нулевой момент релаксационного спектра и константу материала G_∞.

Рассмотрим теперь деформацию вязкой жидкости, совершаемую с постоянной скоростью сдвига. Пусть скорость сдвига $d\gamma(t')/dt'$ выражается следующим образом:

$$\frac{d\gamma(t')}{dt'} = \begin{cases} 0 & \text{при } t' < 0 \\ \dot{\gamma} = \text{const} & \text{при } t' \geqslant 0 \end{cases}$$

Тогда, принимая $G_\infty = 0$, из формулы (1.79) можно получить, что напряжения изменяются во времени по закону:

$$\sigma(t) = \dot{\gamma} \int_0^t \varphi(t - t')\, dt' = \dot{\gamma} \int_0^t \varphi(x)\, dx$$

где произведена замена переменной $(t - t')$ на x. Подставляя вместо $\varphi(x)$ ее выражение через релаксационный спектр, получаем:

$$\sigma(t) = \dot{\gamma} \int_0^t \int_0^\infty F(\theta)\, e^{-x/\theta}\, d\theta\, dx = \int_0^\infty F(\theta) \left[\int_0^t e^{-x/\theta}\, dx \right] d\theta$$

Отсюда вытекает соотношение, описывающее характер изменения напряжений при постоянной скорости сдвига:

$$\sigma(t) = \dot{\gamma} \int_0^\infty \theta F(\theta) \left(1 - e^{-t/\theta}\right) d\theta \tag{1.97}$$

Это значит, что напряжение оказывается линейной функцией скорости сдвига, т. е. согласно теории линейной вязкоупругости у жидкостей отношение $\sigma(t)/\dot{\gamma}$ в каждый момент времени не зависит от скорости сдвига.

Записанное выражение для $\sigma(t)$ имеет предел при $t \to \infty$, а именно:

$$\sigma(\infty) = \lim_{t \to \infty} \sigma(t) = \dot{\gamma} \int_0^\infty \theta F(\theta)\, d\theta$$

Этот предел отвечает условию установившегося течения. Следовательно, коэффициент вязкости η, по определению равный $\sigma(\infty)/\dot{\gamma}$, выражается через релаксационный спектр следующим образом:

$$\eta = \frac{\sigma(\infty)}{\dot{\gamma}} = \int_0^\infty \theta F(\theta)\, d\theta \tag{1.98}$$

Эта формула придает ясный физический смысл первому моменту функции $F(\theta)$.

Смысл второго момента релаксационного спектра для вязкоупругой среды можно определить, рассматривая произведение $G^*I^* = 1$, записанное через компоненты:

$$[G_\infty + (G' + iG'')] \left[(I_0 + I') - i \left(\frac{1}{\omega\eta} + I'' \right) \right] = 1$$

Мнимая часть этого выражения равна нулю. Подставив тогда выражения компонент комплексных величин через релаксационные спектры и рассмотрев предел соответствующих выражений при $\omega \to 0$, получим:

$$I_0 + \psi(\infty) - \frac{1}{\eta^2}\int_0^\infty \theta^2 F(\theta)\, d\theta = 0$$

или

$$\int_0^\infty \theta^2 F(\theta)\, d\theta = \eta^2 [I_0 + \psi(\infty)] = \eta^2 I_\infty \qquad (1.99)$$

Эта формула связывает второй момент релаксационного спектра с экспериментально измеряемыми величинами: вязкостью η и равновесной ползучестью I_∞, которая является мерой возможного накопления в среде обратимых деформаций. Таким образом, второй момент функции $F(\theta)$ определяет собой соотношение между вязкостными и эластическими свойствами материала.

Если вязкоупругое тело не способно к необратимому течению, т. е. является твердым, то $1/\eta = 0$. Тогда, рассматривая предел действительных величин, входящих в формулу $G^*I^* = 1$, при $t = 0$, можно получить следующее соотношение между константами среды:

$$\psi(\infty) = \frac{G_0 - G_\infty}{G_0 G_\infty} = \frac{\varphi(0)}{G_\infty [G_\infty + \varphi(0)]}$$

Это соотношение устанавливает связь между константами среды, характеризующими ее поведение при ползучести и релаксации.

Еще одно общее соотношение может быть установлено из рассмотрения формулы (1.81) в предельном случае $t = 0$. Тогда получаем:

$$G_\infty I_0 + \varphi(0)\, I_0 = G_0 I_0 = 1$$

или для жидких вязкоупругих сред, для которых $G_\infty = 0$:

$$\varphi(0)\, I_0 = 1$$

Полученный результат позволяет также обратить соотношение между значениями функций релаксации и ползучести при $t = 0$ и $t \to \infty$ и выразить равновесное остаточное значение модуля для вязкоупругого твердого тела через равновесную податливость:

$$G_\infty = \frac{1}{\psi(\infty) + I_0} = \frac{1}{I_\infty}$$

Полученные соотношения между константами, характеризующими свойства вязкоупругих сред, и интегралами по релаксационному спектру можно представить в виде таблицы (стр. 91), которая устанавливает, во-первых, какие из констант для вязкоупругой жидкости или вязкоупругого твердого тела должны быть равны нулю, а во-вторых, какие из возможных констант могут быть независимыми, а какие определяются через другие параметры материала и, следовательно, не могут рассматриваться как независимые свойства среды.

	При заданном напряжении			При заданной деформации		
	I_0	$\frac{1}{\eta}$	$I_\infty - I_0 = \psi(\infty)$	G_0	G_∞	$G_0 - G_\infty = \varphi(0)$
Вязкоупругое твердое тело	$\frac{1}{G_0} = \frac{1}{G_\infty + \varphi(0)}$	0	$\frac{1}{\eta^2}\int_0^\infty \theta^2 F(\theta)\, d\theta - I_0$	$\frac{1}{I_0}$	$\frac{1}{I_0 + \psi(\infty)} = \frac{1}{I_\infty}$	$\frac{\psi(\infty)}{I_0 [I_0 + \psi(\infty)]} = \frac{I_\infty - I_0}{I_\infty I_0}$
Вязкоупругая жидкость	$\frac{1}{G_0} = \frac{1}{\varphi(0)} = \frac{1}{\int_0^\infty F(\theta)\, d\theta}$	$\frac{1}{\int_0^\infty \varphi(t)\, dt} = \frac{1}{\int_0^\infty \theta F(\theta)\, d\theta}$	$\frac{\varphi(0)}{G_\infty [G_\infty + \varphi(0)]} = \frac{G_0 - G_\infty}{G_0 G_\infty}$	$\frac{1}{I_0}$	0	$\frac{1}{I_0}$

8.5. Простейшие модели вязкоупругих сред и их обобщения. Теория линейной вязкоупругости была изложена выше как феноменологическое обобщение качественных представлений о среде, способной к релаксации напряжений при деформировании или проявляющей задержанное развитие деформаций после приложения напряжений. Эти представления допускают простое модельное пояснение, основанное на идее о том, что всякое внешнее воздействие выводит систему из равновесия, к которому она стремится вернуться со скоростью, пропорциональной отклонению от равновесия. Пусть, например, среда подвергается деформированию с некоторой скоростью $\dot{\gamma}$. Тогда скорость изменения напряжения $\dot{\sigma}$ складывается из составляющей, пропорциональной скорости деформации, и составляющей, пропорциональной величине, которая характеризует степень отклонения от равновесия. При механических воздействиях отклонение от равновесия определяется напряжением. Поэтому изложенная качественная картина, впервые описанная Дж. Максвеллом, приводит к следующему уравнению:

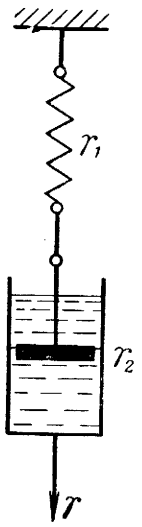


Рис. 1.16. Модель тела Максвелла.

$$\dot{\sigma} = G\dot{\gamma} - \frac{1}{\theta}\sigma$$

Здесь G и θ коэффициенты пропорциональности, определяемые свойствами материала. Это уравнение, которое может быть переписано в следующем виде:

$$\frac{\dot{\sigma}}{G} + \frac{\sigma}{\eta} = \dot{\gamma} \qquad (1.100)$$

(где $\eta = \theta G$), может также рассматриваться как реологическое уравнение состояния некоторой среды, поскольку оно дает соотношение между напряжением и скоростью деформации среды.

Уравнению (1.100) отвечает простая механическая модель, показанная на рис. 1.16, где предполагается, что закон деформации пружины γ_1 описывается линейным соотношением $\gamma_1 = \sigma/G$, а закон деформации поршня γ_2 в вязкой жидкости (демпфера) представляется уравнением $\dot{\gamma}_2 = \sigma/\eta$. Так как суммарная деформация γ является суммой деформаций пружины γ_1 и поршня γ_2, то $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$ или $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_1 + \dot{\gamma}_2$ и подстановка значений $\dot{\gamma}_1$ и $\dot{\gamma}_2$, выраженных через напряжения, приводит к уравнению (1.100). Механическую модель, представленную на рис. 1.16, называют моделью Максвелла, а реологическое уравнение состояния (1.100) — уравнением Максвелла; соответственно вязкоупругую среду, свойства которой описываются этим реологическим уравнением состояния, называют телом Максвелла.

Установим основные свойства тела Максвелла. Прежде всего найдем релаксационную функцию $\varphi(t)$ при постоянной деформации. Если $\gamma = \gamma_0 = \text{const}$, то решение уравнения (1.100) имеет вид

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\theta}$$

Константа интегрирования σ_0 равна $G\gamma_0$, где γ_0 заданная деформация, сохраняющаяся во время релаксации постоянной. Тогда видно, что релаксация в теле Максвелла происходит до нуля, т. е. это жидкость, и ее релаксационная функция имеет вид

$$\varphi(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} = Ge^{-t/\theta}$$

Очевидно, что отношение $\sigma(t)/\gamma_0$ не зависит от заданной деформации, поэтому согласно данному выше определению максвелловская жидкость является линейным вязкоупругим телом. Из рассмотрения функции релаксации вытекает физический смысл константы θ: эта величина характеризует скорость приближения к равновесию, когда напряжения исчезают, и поэтому может быть названа временем релаксации. Очевидно, что величина θ не равна времени перехода в равновесное состояние (которое для максвелловской жидкости теоретически равно бесконечности), а лишь характеризует скорость этого процесса. Численно θ равно такой длительности релаксации, за которую начальное напряжение уменьшается в e раз.

Из выражения для вязкости, определяемой через функцию релаксации, легко устанавливается, что вязкость максвелловской жидкости равна

$$\frac{1}{\int_0^\infty \psi(t)\,dt} = \frac{\theta}{G} = \eta$$

Этот же вывод может быть получен из решения уравнения (1.100) при условии $\dot{\gamma} = \text{const}$. Соответствующее решение при начальном условии ($t = 0$) отсутствия напряжений имеет вид

$$\sigma(t) = \eta\dot{\gamma}(1 - e^{-t/\theta})$$

Отсюда следует, что

$$\frac{\sigma(\infty)}{\dot{\gamma}} = \eta$$

Наконец, константа G имеет физический смысл мгновенного модуля упругости G_0, ибо $G_0 = \varphi(0) = G$ и $G_\infty = 0$.

Исходя из полученных выше формул (1.82), можно найти, как ведет себя максвелловская жидкость при гармонических колебаниях. Соответствующие формулы могут быть получены и непосредственно из реологического уравнения состояния (1.100) при задании гармонического закона изменения напряжений или деформаций. Решения этого уравнения для указанных режимов деформаций имеют следующий вид:

$$G'(\omega) = G\frac{(\omega\theta)^2}{1+(\omega\theta)^2}; \qquad G'' = G\frac{(\omega\theta)}{1+(\omega\theta)^2}; \qquad \eta' = \frac{\eta}{1+(\omega\theta)^2};$$

$$\operatorname{tg}\delta = (\omega\theta)^{-1}$$

Функция ползучести максвелловской жидкости находится из следующего соотношения:

$$\frac{\gamma(t)}{\sigma_0} = \frac{1}{G} + \frac{t}{\eta}$$

Отсюда следует, что при задании постоянного напряжения максвелловская жидкость обнаруживает мгновенный скачок деформации, определяемый величиной мгновенной податливости $I_0 = 1/G_0$. Одновременно с этим она начинает течь; ее сопротивление течению определяется коэффициентом η. Рассматриваемая среда не проявляет задержанных деформаций, т. е. для нее вязкоупругая компонента функции ползучести равна нулю.

В случае произвольного режима деформации, когда $\dot{\gamma}(t)$ — некоторая непрерывная функция, решение уравнения (1.100) имеет вид

$$\sigma(t) = G\int_0^t \dot{\gamma}(t')\, e^{-\frac{t-t'}{\theta}}\, dt'$$

Рассмотрим теперь функцию $F(\theta)$, определяющую релаксационный спектр максвелловской жидкости [см. формулу (1.86)]. Эта функция должна определяться из уравнения

$$\varphi(t) = Ge^{-t/\theta} = \int_0^\infty F(t')\, e^{-t/t'}dt'$$

где переменная интегрирования обозначена через t'. Решение этого уравнения относительно функции $F(\theta)$ имеет вид

$$F = G\delta'(t' - \theta)$$

где $\delta'(t' - \theta)$ — так называемая дельта-функция Дирака *.

* Дельта-функция Дирака $\delta(x - x_0)$ является весьма своеобразной функцией, которая определяется следующим образом: она равна нулю везде, за исключением одной точки $x = x_0$, а в этой точке она равна бесконечности; ее основным свойством является выполнение следующего условия: $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0)\, dx = 1$. Наглядно эту функцию можно представить себе как «всплеск» в окрестности точки $x = x_0$, причем ширина этого «всплеска» стягивается к точке x_0, а его высота неограниченно возрастает; в пределе эта картина дает дельта-функцию. Здесь и ниже используется более общее определение дельта-функции, под которой понимается функционал вида $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0)\, \varphi(x)\, dx = \varphi(x_0)$, который тем самым ставит в соответствие функции $\varphi(x)$ некоторое число — значение этой функции в точке существования дельта-функции, $\varphi(x_0)$ (см., например, Гельфанд И. М., Шилов Г. Е. Обобщенные функции и действия над ними. М., ГИФМЛ, 1958, с. 11—16). Исходя из данного определения дельта-функции, нетрудно видеть, что $\int_0^\infty G\delta(x - \theta)e^{-t/x}dx = Ge^{-t/\theta}$, т. е. действительно функция $G\delta(t' - \theta)$ является решением записанного уравнения.

Это решение можно трактовать как «точку», отвечающую значению аргумента $t' = 0$. Таким образом, релаксационный спектр максвелловской жидкости представляет собой значение аргумента θ и отвечающую ему ординату G. Отсюда вытекает физический смысл данного выше названия функции $F(\theta)$ как релаксационного спектра: в общем случае это есть совокупность времен релаксации θ и отвечающих им значений модулей G. Действительно, произвольную функцию релаксации можно с любой желаемой точностью представить в виде суммы экспоненциальных функций вида

$$\varphi(t) = \sum_k G_k e^{-t/\theta_k}$$

Каждой из них отвечает своя дельта-функция в релаксационном спектре, т. е. для релаксационной функции, выражаемой суммой экспонент со значениями времен релаксации θ_k и отвечающих им модулей G_k, релаксационный спектр представляется набором точек с аргументами θ_k и ординатами G_k. Именно отсюда и вытекает представление о релаксационном спектре как о функции, характеризующей релаксационные свойства материала.

Исходя из записанных выше выражений для компонент комплексного модуля упругости жидкости, характеризуемой не одним временем релаксации и модулем, а набором (спектром) времен релаксации θ_k и отвечающих им модулей G_k, получаем следующие выражения для функций $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$:

$$G'(\omega) = \sum_k G_k \frac{(\omega\theta_k)^2}{1 + (\omega\theta_k)^2}$$

$$G''(\omega) = \sum_k G_k \frac{(\omega\theta_k)}{1 + (\omega\theta_k)^2}$$

где число слагаемых определяется числом времен релаксации материала.

Поскольку вязкость и мгновенный модуль упругости жидкости определяются релаксационной функцией, эти величины могут быть найдены и для среды, для которой релаксационная функция описывается суммой экспонент, а релаксационный спектр — набором точек G_k при значениях аргумента θ_k. Вычисления дают следующие значения для вязкости и мгновенного модуля:

$$\eta = \sum_k \frac{\theta_k}{G_k} = \sum \eta_k$$

$$G = \sum_k G_k$$

Представление о явлениях, происходящих в жидкости, как о совокупности релаксационных процессов, каждый из которых определяется своими значениями времени релаксации θ_k и модуля G_k,

интерпретируется механической схемой, представляющей собой комбинацию параллельно соединенных максвелловских элементов, причем в каждом из них модуль упругости G_k и вязкость η_k различны (см. рис. 1.17). Можно представить себе случай, когда в одном из элементов вязкость η_1 неограниченно велика (см. рис. 1.17, *б*); это отвечает появлению равновесного значения модуля G_∞, после чего рассмотренная на рис. 1.17 модель (обобщенное тело Максвелла) перестает быть жидкостью и становится твердым телом, не способным к развитию неограниченно больших деформаций, ибо его деформация при $\dot{\gamma} = \text{const}$ приводит к неограниченному росту напряжения в ветви модели с пружиной G_∞ и, следовательно, к неограниченному росту напряжения в модели в целом.

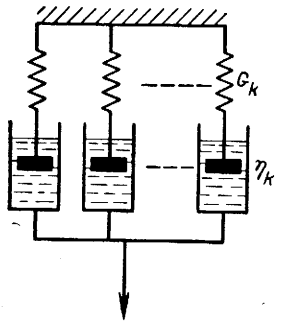


Рис. 1.17. Обобщенная модель Максвелла.

Рассмотрим свойства простейшего вязкоупругого твердого тела. Для этого предположим, что в модели обобщенного тела Максвелла имеются всего два элемента, причем модуль упругости во втором из них бесконечно велик. Эта вырожденная модель обобщенного тела Максвелла называется моделью Кельвина — Фойхта. Она показана на рис. 1.18. Ее физический смысл состоит в том, что развитие упругих деформаций происходит с запаздыванием, ибо оно тормозится вязкостью среды. Реологическое уравнение состояния вязкоупругого твердого тела, описываемого моделью Кельвина — Фойхта, устанавливается из рассмотрения рис. 1.18. Очевидно, что суммарное напряжение σ, приложенное к модели, складывается из напряжений в ее ветвях, т. е. $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$. Тогда, если $\sigma_1 = G\gamma$ и $\sigma_2 = \eta\dot{\gamma}$, то реологическое уравнение состояния принимает вид

$$\sigma = G\gamma + \eta\dot{\gamma} \qquad (1.101)$$

Здесь G и η — константы модели, отнюдь не равнозначные константам модели Максвелла. Соответственно и физический смысл этих констант различен, что видно из рассмотрения основных особенностей поведения тела Кельвина — Фойхта при простейших режимах нагружения.

Пусть, например, тело Кельвина — Фойхта подвергается действию постоянного напряжения σ_0, начиная с момента времени $t = 0$. Граничным условием является отсутствие деформаций при $t = 0$. Тогда решение уравнения (1.101) принимает вид

$$\gamma = \frac{\sigma_0}{G}\left(1 - e^{-t/\lambda}\right)$$

где $\lambda = \eta/G$; этот новый параметр называют временем запаздывания, поскольку он характеризует запаздывание реакции материала на приложенные напряжения. Очевидно, что при $t \to \infty$ решение

уравнения (1.101) переходит в $\gamma(\infty) = \sigma_0/G$. Отсюда находим функцию запаздывания для тела Кельвина — Фойхта:

$$\psi(t) = \frac{1}{G}\left(1 - e^{-t/\lambda}\right)$$

причем мгновенная податливость I_0 равна нулю, а равновесная податливость $I_\infty = \psi(\infty) = 1/G$. Таким образом, если для модели Максвелла модуль G имел смысл мгновенного модуля, а равновесный модель равнялся нулю, то для модели Кельвина — Фойхта величина G имеет смысл равновесного модуля, а мгновенный модуль бесконечно велик. Далее, вязкость максвелловской модели равна η, а вязкость модели Кельвина — Фойхта бесконечно велика, ибо это модель твердого тела. Время запаздывания тела Максвелла равно нулю, т. е. оно мгновенно реагирует на изменение нагрузки, а время релаксации равно η/G; у тела Кельвина — Фойхта время релаксации равно нулю [что непосредственно видно из анализа уравнения (1.101)], а время запаздывания равно $\lambda = \eta/G$.

Если при рассмотрении уравнения (1.101) в условиях $\sigma = 0$ за начальное условие принять, что при $t = 0$ деформация равна $\gamma(\infty) = \frac{\sigma_0}{G}$, то решение уравнения примет вид

$$\gamma(t) = \frac{\sigma_0}{G} e^{-t/\lambda}$$

Другими словами, после снятия внешней нагрузки происходит упругое восстановление тела Кельвина — Фойхта, причем во времени этот процесс является зеркальным отображением процесса развития деформации при $\sigma_0 = \text{const}$. Очевидно также, что вся деформация модели Кельвина — Фойхта полностью обратима, ибо $\lim\gamma$ при $t \to \infty$ в условиях упругого восстановления равен нулю.

Наконец, рассмотрим полное решение уравнения (1.101) при произвольном законе изменения напряжения во времени $\sigma(t)$. Это решение имеет вид

$$\gamma(t) = \frac{1}{\eta}\int_0^t \sigma(t')\, e^{-\frac{t-t'}{\lambda}}\, dt'$$

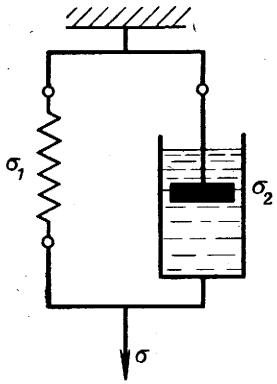


Рис. 1.18. Модель тела Кельвина — Фойхта.

Заканчивая рассмотрение модели Кельвина — Фойхта, приведем еще выражения для частотных зависимостей компонент динамических функций I' и I'':

$$I'(\omega) = \frac{1}{G}\,\frac{1}{1+(\omega\lambda)^2}; \qquad I''(\omega) = \frac{1}{G}\,\frac{(\omega\lambda)}{1+(\omega\lambda)^2}; \qquad \operatorname{tg}\delta = \omega\lambda$$

Переходя к представлению о спектре распределения времен запаздывания можно показать аналогично тому, как это было

проделано для максвелловской модели, что спектр запаздывания тела, свойства которого описываются моделью Кельвина — Фойхта, представляется точкой с аргументом λ. Все дальнейшие рассуждения, которые позволяют обобщить представление о вязкоупругом твердом теле, практически повторяют соответствующие рассуждения для вязкоупругой жидкости с той лишь разницей, что речь должна идти о спектре времен запаздывания, а не о релаксации. Соответственно может быть построена обобщенная модель Кельвина — Фойхта (рис. 1.19), обладающая спектром времен запаздывания, а вырождение этой модели для случая, когда модуль упругости в одном из элементов модели равен нулю, переводит данную модель вязкоупругого твердого тела в модель вязкоупругой жидкости. Простейший вариант последней модели отвечает модели Максвелла. Так замыкается круг механических моделей, и оказывается, что обобщенные модели Максвелла и Кельвина — Фойхта эквивалентны друг другу, если в каждой из них вырожден один из элементов: в модели Максвелла в одном из элементов становится бесконечно большой вязкость, а в модели Кельвина — Фойхта становится равным нулю модуль одного из элементов. Отсюда следует существование связи между спектрами распределения времен релаксации и запаздывания. Это отмечалось ранее при рассмотрении общей теории линейной вязкоупругости.

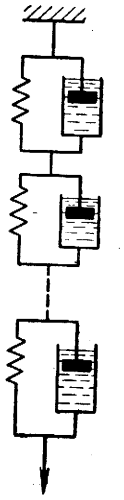


Рис. 1.19. Обобщенная модель Кельвина — Фойхта.

Как было показано при обсуждении простейшей вязкоупругой жидкости — максвелловского тела, одному значению времени релаксации в спектре отвечает отсутствие времен запаздывания. Но если в спектре содержится несколько времен релаксации, то появляется и спектр времен запаздывания. В частности, запаздывание обнаруживается в жидкости с двумя временами релаксации. Может быть доказана следующая теорема: если в спектре времен релаксации вязкоупругой среды содержится M их дискретных значений (точек), то спектр времен запаздывания будет состоять из $(M-1)$ дискретных значений.

Все рассмотренные выше спектры (тел Максвелла, Кельвина — Фойхта и их обобщений) были дискретными, или, как их иногда называют, линейчатыми. Это было связано с тем, что функция релаксации представлялась в виде конечной суммы экспонент, каждая из которых характеризовалась своими значениями констант η_k и G_k.

Этому отвечала совокупность дискретных точек в релаксационном спектре с различными значениями аргументов. Однако в общем случае любую релаксационную функцию можно представить в виде непрерывного распределения экспонент, так что каждому значению времени релаксации θ будет отвечать свое значение

модуля $F(\theta)d\theta$, а сумма экспонент в этом случае заменится интегралом:

$$\varphi(t)=\int_0^\infty F(\theta)\,e^{-t/\theta}\,d\theta$$

Очевидно, что это выражение для $\varphi(t)$ полностью совпадает с определением, данным выше для понятия релаксационного спектра, причем функция $F(\theta)$ здесь оказывается непрерывной. Таким образом, представление релаксационной функции в виде интеграла (1.86) эквивалентно разложению релаксационного процесса на непрерывную совокупность процессов с различными временами релаксации и отвечающими им значениями модулей. Тогда, заменяя значения модулей G_k в выражениях для $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ в модели со многими временами релаксации через $F(\theta)d\theta$, приходим к формулам

$$G'(\omega)=\int_0^\infty F(\theta)\frac{(\omega\theta)^2}{1+(\omega\theta)^2}\,d\theta; \qquad G''(\omega)=\int_0^\infty F(\theta)\frac{(\omega\theta)}{1+(\omega\theta)^2}\,d\theta$$

вполне тождественным полученным в линейной теории вязкоупругости для общего случая произвольных спектров [см. формулы (1.89) и (1.90)].

Рассматривая совокупность максвелловских элементов с непрерывным распределением времен релаксации при произвольном режиме деформации, $\dot\gamma(t)$, приходим к следующему интегралу:

$$\sigma(t)=\int_0^\infty F(\theta)\int_0^t \dot\gamma(t')\,e^{-\frac{t-t'}{\theta}}\,dt'\,d\theta \qquad (1.102)$$

который представляет собой не что иное, как выражение принципа суперпозиции Больцмана — Вольтерры через релаксационный спектр, в чем легко убедиться, если подставить выражение (1.86) для функции релаксации через релаксационный спектр в формулу (1.102) и учесть возможность существования равновесного напряжения. Тогда окончательно получим:

$$\sigma(t)=\int_0^t \dot\gamma(t')\,[G_0+\varphi(t-t')]\,dt'$$

причем при $t<0$ деформаций не было.

Совершенно аналогичные соображения могут быть высказаны и в отношении непрерывного распределения времен запаздывания, в результате чего оказывается возможным на основании моделей получить все те формулы, которые ранее рассматривались как феноменологические представления линейной теории вязкоупругости.

Таким образом, допущение существования непрерывного распределения времен релаксации или запаздывания при анализе совокупности моделей Максвелла или Кельвина — Фойхта приводит к формулировке общего принципа Больцмана — Вольтерры, из которого следуют все рассмотренные выше соотношения линейной теории

вязкоупругости. Конечно, не следует думать, что вывод уравнений Больцмана — Вольтерры путем анализа поведения совокупности моделей пружина — демпфер основан на иных представлениях, нежели использовавшиеся выше идеи о независимости последовательных воздействий на материал и о линейности его отклика на эти воздействия. В неявном виде принцип суперпозиции применяется и в модельном методе, ибо допущение о линейности свойств пружины и демпфера ничем не отличается от предположения о линейности отклика системы на внешние воздействия. Идея о том, что напряжения (или деформации) в каждом из элементов обобщенных моделей Максвелла или Кельвина — Фойхта развиваются независимо от всех остальных вследствие чего полное напряжение или деформация могут быть представлены соответственно как суммы напряжений или деформаций в отдельных элементах, означает применение принципа суперпозиции в модельном методе.

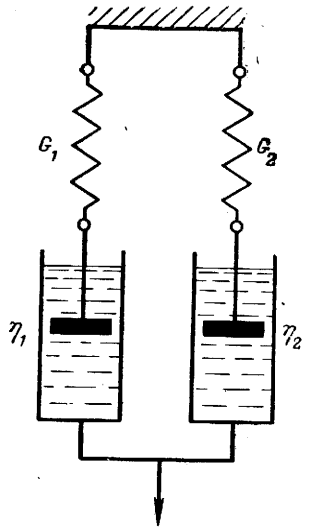


Рис. 1.20. Модель типа Максвелла с двумя временами релаксации.

Уравнения (1.79) и (1.80) можно рассматривать как интегральные реологические уравнения состояния вязкоупругих сред. Если же спектры распределения времен релаксации и запаздывания дискретные, то использование этих интегральных уравнений состояния, хотя и возможно, но неудобно из-за того, что при их практическом применении приходится оперировать с дельта-функциями. Поэтому если релаксационный спектр не непрерывный и состоит из отдельных точек («линий»), то обычно переходят от интегральных уравнений состояния к дифференциальным, для чего используют обобщенные модели Максвелла и Кельвина — Фойхта. Выше уже говорилось о том, что такие модели отвечают представлению о дискретном спектре времен релаксации (или запаздывания).

Рассмотрим, например, модель с двумя временами релаксации, что позволяет получить представление о способе построения дифференциальных реологических уравнений состояния для материала с дискретным распределением времен релаксации. Эта модель показана на рис. 1.20, где приведены также обозначения констант. Реологическое уравнение состояния каждой ветви модели имеет вид

$$\begin{cases} \dot{\gamma} = \dfrac{\dot{\sigma}_1}{G_1} + \dfrac{\sigma_1}{\eta_1} \\ \dot{\gamma} = \dfrac{\dot{\sigma}_2}{G_2} + \dfrac{\sigma_2}{\eta_2} \end{cases}$$

где σ_1 и σ_2 — напряжения в ветвях модели.

Чтобы получить соотношение между полным напряжением $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$ и деформацией γ, следует исключить σ_1 и σ_2. Выполнение соответствующих операций приводит к следующему дифференциальному уравнению:

$$A_2\ddot{\gamma} + A_1\dot{\gamma} = B_2\ddot{\sigma} + B_1\dot{\sigma} + \sigma \tag{1.103}$$

Здесь константы A_1, A_2, B_1 и B_2 выражаются через значения параметров модели следующим образом:

$$A_1 = \eta_1 + \eta_2; \quad A_2 = \frac{G_1 + G_2}{G_1 G_2}\eta_1\eta_2; \quad B_1 = \frac{\eta_1}{G_1} + \frac{\eta_2}{G_2}; \quad B_2 = \frac{\eta_1\eta_2}{G_1 G_2}$$

Очевидно, что времена релаксации этой модели равны $\theta_1 = \eta_1/G_1$ и $\theta_2 = \eta_2/G_2$, а время запаздывания находится из рассмотрения режима $\sigma = \text{const}$ и анализа реакции модели на постоянное напряжение. Оно равно

$$\lambda = \frac{A_2}{A_1} = \frac{\dfrac{1}{G_1} + \dfrac{1}{G_2}}{\dfrac{1}{\eta_1} + \dfrac{1}{\eta_2}}$$

Полученное дифференциальное уравнение (1.103) представляет собой линейное уравнение с постоянными коэффициентами. Его можно записать следующим образом:

$$\sum_{n=1}^{2} A_n \frac{d^n}{dt^n}\gamma = \sum_{n=0}^{2} B_n \frac{d^n}{dt^n}\sigma$$

где в левой и правой частях уравнения записаны суммы дифференциальных операций, или дифференциальные операторы. Существенно, что для вязкоупругой жидкости суммирование операций для деформации начинается с $n = 1$, а для напряжения с $n = 0$, т. е. младшим членом в левой части уравнения является $\dot{\gamma}$, а в правой σ. Коэффициент A_1 имеет смысл вязкости в установившемся течении (для двухэлементной модели вязкость $\eta = \eta_1 + \eta_2$).

Если теперь увеличивать число параллельно соединенных максвелловских элементов, то этому будет отвечать повышение порядков дифференциальных операторов. Тогда для вязкоупругой жидкости с произвольным числом дискретно распределенных времен релаксации реологическое уравнение состояния можно представить в следующем виде:

$$\sum_{n=1}^{M} A_n \frac{d^n}{dt^n}\gamma = \sum_{n=0}^{N} B_n \frac{d^n}{dt^n}\sigma \tag{1.104}$$

где A_n и B_n — константы, связанные с параметрами модели; через эти константы выражаются все характерные свойства материала: времена релаксации и запаздывания, вязкость и т. д.

Полученное уравнение (называемое иногда операторным) является линейным дифференциальным уравнением. Следствием этого

оказывается независимость функций релаксации и ползучести от задаваемых напряжений и деформаций, а сами эти функции имеют вид суммы экспонент. Операторное уравнение (1.104) является реологическим уравнением состояния среды с произвольным числом дискретно распределенных времен релаксации. Конечно, оно может рассматриваться как частный случай интегрального уравнения (1.79), в котором $\varphi(t) = \sum_k G_k e^{-t/\theta_k}$, и, следовательно, $F(\theta)$ в уравнении (1.86) можно рассматривать как сумму дельта-функций. Но во многих случаях гораздо удобнее пользоваться дифференциальными уравнениями состояния. На практике любую релаксационную функцию удается всегда представить в виде суммы конечного и притом обычно небольшого числа экспонент. Это приводит к возможности использования уравнения типа (1.104) с ограниченным числом констант, характеризующих свойства материала. Естественно, что использование ограниченного числа материальных постоянных для расчетов практически удобнее, чем применение непрерывной функции релаксационного спектра, согласно уравнениям (1.79) и (1.86), к тому же эта функция должна быть определена в неограниченно широком интервале изменения аргумента — от 0 до ∞.

Для теоретических расчетов и оценок обычно удобно пользоваться интегральным реологическим уравнением состояния, так как оперирование с непрерывными функциями облегчается применением многих хорошо известных результатов математического анализа.

Интегральные реологические уравнения состояния (1.79) и (1.80) являются наиболее общими формами линейных соотношений между напряжениями и деформациями, ибо при их выводе не делалось никаких предположений о характере функций релаксации и ползучести, а использовался лишь принцип суперпозиции линейных реакций среды на внешние воздействия.

Все возможные особенности свойств линейного вязкоупругого материала конкретизируются в рамках различных видов релаксационных спектров, т. е. функций $F(\theta)$ и $\Phi(\theta)$ или функций $\varphi(t)$ и $\psi(t)$. Это же можно сказать и об уравнении (1.104), так как при выборе достаточно высокого значения верхнего предела суммирования можно с желаемой точностью описать любые особенности свойств конкретной среды. Этот вывод не связан, по существу, с методом построения обобщенных моделей Максвелла и Кельвина — Фойхта, а обусловлен математической структурой получаемых уравнений состояния.

Мыслимы всевозможные комбинации и способы соединения вязких (демпферов) и упругих (пружин) элементов в произвольно сложные цепи и сети, что может использоваться для более или менее наглядного моделирования реального строения вещества, но при этом остается справедливым общее положение о том, что в любом случае реологическое уравнение состояния произвольной сети будет описываться реологическим уравнением состояния (1.104) или в более общем случае — уравнениями (1.79) и (1.80).

Линейная теория вязкоупругости позволяет описать поведение материалов при различных переходных режимах деформирования, т. е. когда решающую роль приобретает зависимость напряжений или деформаций от времени. В предельном случае больших времен соотношения этой теории приводят к простейшим зависимостям: линейной зависимости напряжений от скорости деформации для линейной вязкоупругой жидкости и линейной зависимости напряжений от деформаций для вязкоупругого твердого тела. Следовательно, в условиях применимости теории линейной вязкоупругости реологические свойства жидкости в установившемся течении подчиняются закону Ньютона, а твердого тела в условиях равновесной деформации — закону Гука.

Подытожим изложенное в последних разделах. Феноменологическое описание свойств реальных материалов — полимерных систем основано на представлении о трех идеализированных средах: вязких, при деформации которых вся внешняя работа диссипирует, упругих, у которых вся произведенная над ними работа внешних сил запасается, линейных вязкоупругих, когда работа внешних сил частично диссипирует и частично запасается; в зависимости от конкретных особенностей релаксационных свойств линейных вязкоупругих сред соотношения между диссипирующей и запасаемой работой могут быть различными, но соотношение между напряжениями и деформациями или скоростями деформации должно оставаться линейным.

Развитие количественных представлений о свойствах и поведении реальных материалов основано на идее о различных сочетаниях свойств, присущих рассмотренным выше идеализированным средам. Это позволяет построить реологические уравнения состояния, описывающие поведение нелинейных вязкоупругих материалов.

9. О построении нелинейных теорий вязкоупругости полимерных тел

Изложенные выше представления об упругих телах, вязких жидкостях и линейных вязкоупругих средах являются теоретическим фундаментом современных концепций реологических свойств полимеров. Они основаны на модельном описании поведения полимеров как сплошных сред в простейших условиях деформирования. Так, модель упругого тела описывает совокупность равновесных состояний среды, модель вязкой жидкости — поведение материала в установившемся сдвиговом течении, модель вязкоупругого тела с линейной зависимостью между напряжениями и деформациями — различные режимы деформирования при малых (стремящихся к нулю) напряжениях, деформациях и скоростях деформаций. Все эти случаи являются крайними из многообразия возможных процессов деформирования, но вместе с тем они являются важнейшими, так как любые сложные теории реологических свойств полимерных систем должны удовлетворять закономерностям их поведения в указанных простейших условиях.

Для полимерных систем характерны следующие три важнейшие особенности свойств, которые должны предсказываться реологическим уравнением состояния: аномалия вязкости при сдвиговом течении, возможность больших обратимых деформаций и вязкоупругая реакция на внешние воздействия — задержанное развитие деформации и процессы релаксации. Эти свойства обсуждались в разделах 6—8, но по отдельности. Ниже изложены общие принципы и методы совокупного описания этих фундаментальных особенностей реологических свойств полимерных систем, которые рассматриваются как нелинейные вязкоупругие среды.

Излагаемые теоретические результаты относятся к жидкостям, не именяющим своего объема при деформировании, поэтому везде речь будет идти о компонентах девиатора тензора напряжений.

9.1. Напряжения как функционал истории деформирования. Вязкоупругий характер реакции среды на внешнее воздействие означает, что напряжения, действующие в малой окрестности некоторой точки среды в данный момент времени, зависят от предыстории деформации соответствующего элементарного объема. Поэтому напряжения π'_{kl}, отнесенные к конвективной (перемещающейся) системе координат X_i, связанной с данной точкой, в общем случае выражаются как функционал f тензора деформации $\{\gamma\}$, зависящего от времени t:

$$\pi'_{kl} = f\left[\overset{t}{\underset{-\infty}{\{\gamma\}}}(t)\right] \qquad (1.105)$$

Это реологическое уравнение состояния описывает в общем виде свойства широкого класса жидкостей, при деформации которых напряжения в некоторой точке определяются предысторией деформирования только в ее окрестности. Этот класс жидкостей был назван В. Ноллом простыми жидкостями.

Компоненты тензора напряжений σ'_{ij}, отнесенные к неподвижной x_i системе координат, выражаются через π'_{kl} с помощью правила преобразования компонент тензоров:

$$\sigma'_{ij} = \frac{\partial x_i}{\partial X_k}\frac{\partial x_j}{\partial X_l}\pi'_{kl}$$

Это выражение представляет собой соотношение, обратное формуле (1.34), согласно которой осуществляется переход от компонент $\Gamma_{\alpha\beta}$ некоторого тензора, заданных в неподвижной системе координат, к компонентам этого тензора γ_{ij} в конвективной системе координат. Применяя указанный переход к формуле (1.105), получим:

$$\sigma'_{ij}(t) = \frac{\partial x_i}{\partial X_k}\frac{\partial x_j}{\partial X_l} f\left[\overset{t}{\underset{-\infty}{\{\gamma\}}}(t)\right]$$

Важнейшей априорной особенностью, которой должен обладать функционал, используемый для описания реологических свойств полимерных систем, является условие «затухающей памяти», т. е. влияние деформаций на напряжение должно быть тем меньше, чем больше времени прошло от момента деформирования до момента,

в который определяется напряжение. Соответствующие реологические уравнения могут быть названы наследственными функционалами.

Простейшим функционалом, обладающим таким свойством, является следующий линейный функционал:

$$\int_{-\infty}^{t} \varphi(t-\theta)\, d\gamma_{ij} = \int_{-\infty}^{t} \varphi(t-\theta)\, \dot{\gamma}_{ij}\, d\theta$$

где φ — убывающая функция релаксации.

Этот функционал является основой линейной теории вязкоупругости малых деформаций.

Деформации в записанном соотношении отнесены к точке среды (в конвективной системе координат). Поэтому реологическое уравнение состояния вязкоупругой среды с затухающей памятью, построенное на основании этого линейного функционала и отнесенное к пространственной системе координат, приобретает вид

$$\sigma'_{ij}(x_k, t) = 2\int_{-\infty}^{t} \varphi(t-\theta)\frac{\partial X_m}{\partial x_i}\frac{\partial X_n}{\partial x_j}\dot{\gamma}_{mn}(X_k, \theta)\, d\theta \qquad (1.106)$$

где $\dot{\gamma}_{mn}$ — компоненты тензора скоростей деформаций, определенные для текущего момента времени t в точке, фиксированные координаты которой в этот момент времени (X_k).

Это реологическое уравнение состояния представляет собой обобщение принципа Больцмана [см. уравнение (1.79)] на случай больших деформаций.

Дальнейшее обобщение реологических уравнений состояния требует введения нелинейных функционалов. В общем случае формула (1.105) может быть записана в виде разложения функционала f в ряд, аналогичный ряду Тейлора для разложения функции. Тогда реологическое уравнение состояния (1.105), записанное в виде суммы интегральных функционалов, принимает вид

$$\pi'_{mn}(X_k, t) = 2\int_{-\infty}^{t} \varphi_1(t-\theta)\,\dot{\gamma}_{mn}(\theta)\, d\theta + \int_{-\infty}^{t}\int_{-\infty}^{t} \varphi_2(t-\theta_1;\ t-\theta_2)\,\dot{\gamma}_{\alpha n}(\theta_1)\,\dot{\gamma}_{m\alpha}(\theta_2)\, d\theta_1\, d\theta_2 + \ldots \qquad (1.107)$$

Здесь функция $\varphi_1(t-\theta)$ представляет собой обычную функцию релаксации, входящую в уравнение линейной теории вязкоупругости, а $\varphi_2(t-\theta_1;\ t-\theta_2)$ — новая бинарная релаксационная функция, учитывающая наложение влияния различных компонент тензора $\{\dot{\gamma}\}$ на скорость релаксации напряжений. В последующие слагаемые входят новые релаксационные фунции еще более высоких порядков. Ряд (1.107) — неограниченный и в общем случае содержит интегралы сколь угодно высоких порядков. Он представляет собой

наиболее общее реологическое уравнение состояния, отнесенное к малой окрестности перемещающейся в пространстве точки. Поэтому формула (1.107) совместно с уравнением, определяющим способ перехода от компонент π'_{mn} к величинам σ'_{ij}, является наиболее общим реологическим уравнением состояния нелинейной вязкоупругой среды.

Если оборвать этот ряд на сумме первых двух членов, т. е. положить, что

$$\pi'_{mn} = 2\int_{-\infty}^{t} \varphi_1 \dot{\gamma}_{mn}\, d\theta + \int_{-\infty}^{t}\int_{-\infty}^{t} \varphi_2 \dot{\gamma}_{\alpha n}\dot{\gamma}_{m\alpha}\, d\theta_1\, d\theta_2 \qquad (1.108)$$

то получится интегральное реологическое уравнение состояния наследственной вязкоупругой среды, свойства которой определяются двумя релаксационными функциями φ_1 и φ_2.

Реологическое уравнение состояния (1.108) представляет собой аналог уравнения вязкой жидкости Ривлина [см. формулу (1.71)] и соотношения между компонентами тензоров напряжений и деформации упругого тела Рейнера [см. формулу (1.61)]. Таким образом, это уравнение состояния представляет собой обобщение для вязкоупругой среды потенциалов Рейнера и диссипативной функции Ривлина. Поэтому при малых временах воздействия поведение среды, реологические свойства которой описываются уравнением (1.108), такое же, как упругого тела Рейнера, а при больших — как вязкой жидкости Ривлина. Характер изменений напряжений во времени определяется видом релаксационных функций — линейной φ_1 и бинарной φ_2.

При малых скоростях деформации основной вклад в напряжение в уравнении (1.107) дает первое слагаемое, а второе и последующие, ответственные за эффекты второго и более высоких порядков, пренебрежимо малы по сравнению с первым. Поэтому для указанного ограничения режимов деформации формула (1.107) сводится к уравнению состояния линейной вязкоупругой среды.

Формула (1.108) с двумя слагаемыми не обеспечивает достаточную общность результатов применительно к равновесным и установившимся состояниям деформирования. Дальнейшее ее обобщение требует включения высших членов ряда, как это следует из общей формулы (1.107). Однако практически этот метод построения общих реологических уравнений состояния вязкоупругих сред не используется, поскольку неясно, как, исходя из экспериментальных результатов, находить бинарную и высшие релаксационные функции.

Другой способ обобщения интегрального реологического уравнения состояния наследственного типа заключается в использовании различных мер деформации. Этот подход основан на том, что в предельном случае, отвечающем равновесным условиям деформирования, напряжения зависят от тензоров деформации различного строения (см. раздел 6), а в переходных, неустановившихся режимах деформации временные эффекты зависят от вида релаксационной функции, которая может быть определена, исходя из измерений при малых деформациях.

В общем виде реологическое уравнение состояния такого типа может быть записано следующим образом:

$$\sigma_{ij} = \int_{-\infty}^{t} \varphi(t-\theta)\, f[\gamma_{ij}(\theta)]\, d\theta \qquad (1.109)$$

где вид функции $f(\gamma_{ij})$ заранее не определен.

В качестве частных случаев общего нелинейного соотношения (1.109) ниже приводятся два реологических уравнения состояния: Т. Сприггса с соавторами *

$$\sigma_{ij} = \int_{-\infty}^{t} \varphi(t-\theta)\left[\left(1+\frac{\varepsilon}{2}\right)\gamma^{F}_{ij} + \frac{\varepsilon}{2}\gamma^{G}_{ij}\right] d\theta \qquad (1.110)$$

и Бернстайна — Керсли — Запаса (сокращенно БКЗ) **:

$$\sigma_{ij} = \int_{-\infty}^{t} \left[\varphi_1(t-\theta)\gamma^{G}_{ij} + \varphi_2(t-\theta)\gamma^{F}_{ij}\right] d\theta \qquad (1.111)$$

где φ, φ_1, и φ_2 — релаксационные функции произвольного вида; ε — скалярный параметр; γ^{G}_{ij} и γ^{F}_{ij} — компоненты тензоров деформаций по Коши — Грину и по Фингеру соответственно.

В оригинальной теории БКЗ релаксационные функции φ_1 и φ_2 определялись через упругий потенциал среды и его зависимость от инвариантов тензора $\{\gamma\}^{F}$, а именно:

$$\varphi_1 = \frac{\partial W}{\partial E^{F}_{2}}; \qquad \varphi_2 = \frac{\partial W}{\partial E^{F}_{1}}$$

Поэтому реологические свойства среды, описываемой уравнением состояния БКЗ, определяются ее упругим потенциалом, причем деформацию следует относить к текущему (данному) моменту времени, отвечающему некоторому переменному состоянию среды.

Эти модели можно рассматривать применительно как к упругим телам, когда тензоры $\{\gamma\}^{G}$ и $\{\gamma\}^{F}$ выражаются через величины компонент обратимой деформации, так и к жидкостям.

В последнем случае, учитывая, что деформация относится к мгновенному состоянию среды, принимаемому за исходное, тензоры $\{\gamma\}^{G}$

---

* Spriggs T. W., Chem. Eng. Sci., 1965, v. 20, № 11, p. 931—940; Spriggs T. W., Huppler J. D., Bird R. B., Trans. Soc. Rheol., 1966, v. 10, pt. 1, p. 191—213.

** Berstein B., Kearsley E., Zapas L., Trans. Soc. Rheol., 1963, v. 7, p. 391—410; 1965, v. 9, pt. 1, p. 27—39; Zapas L., Craft T., J. Res. NBS, 1965, v. 69A, № 6, p. 541—546; Zapas L., J. Res. NBS, 1966, v. 70A, № 6, p. 525—532.

и $\{\gamma\}^F$ для простого сдвига, происходящего в режиме $\dot{\gamma} = \text{const}$, определяются следующим образом:

$$\{\gamma\}^G = \begin{vmatrix} 1 & -\dot{\gamma}t & 0 \\ -\dot{\gamma}t & 1+(\dot{\gamma}t)^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}; \qquad \{\gamma\}^F = \begin{vmatrix} 1+(\dot{\gamma}t)^2 & \dot{\gamma}t & 0 \\ \dot{\gamma}t & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Точный вид зависимости $\{\sigma\}$ от $\{\dot{\gamma}\}$ определяется выбором реологического уравнения состояния и релаксационных функций или выражением для упругого потенциала среды.

9.2. Реологические уравнения состояния систем со спектром, зависящим от режима деформирования. Использование различных мер деформации в интегральных реологических уравнениях состояния (1.109) может рассматриваться как следствие влияния внешнего воздействия на систему, приводящего в результате к изменению ее релаксационных свойств. Действительно, формулу (1.109) можно представить следующим образом:

$$\sigma_{ij} = \int_{-\infty}^{t} \frac{\varphi_0(t-\theta)}{F(\dot{\gamma}_{ij})} \dot{\gamma}_{ij}\, d\theta \qquad (1.112)$$

где

$$F(\dot{\gamma}_{ij}) = \frac{\dot{\gamma}_{ij}}{f(\dot{\gamma}_{ij})}$$

Отношение $\varphi_0(t-\theta)/F(\dot{\gamma}_{ij})$ можно рассматривать как релаксационную функцию, которая зависит от скорости деформации. Эта зависимость должна иметь форму, инвариантную относительно выбора координатных осей, поэтому влияние интенсивности воздействия на релаксационные свойства системы должно выражаться через инварианты тензора $\{\dot{\gamma}\}$ или, как это обычно предполагается для вязких жидкостей, — через второй инвариант T_2.

В общем случае характер влияния интенсивности воздействия на релаксационные свойства системы неопределен, и общее реологическое уравнение среды с релаксационными свойствами, зависящими от режима воздействия, представляется следующим образом:

$$\sigma'_{ij} = \int_{-\infty}^{t} [\varphi(t-\theta);\ \dot{\gamma}_{ij}]\, \dot{\gamma}_{ij}(\theta)\, d\theta \qquad (1.113)$$

Последовательная количественная теория реологических свойств жидкости с релаксационным спектром, зависящим от режима деформации, была развита в работах А. И. Леонова *. Согласно этой

* Леонов А. И., Виноградов Г. В., ДАН СССР, 1964, т. 155, № 2, с. 406—409; Леонов А. И., Ж. прикл. мех. и техн. физ., 1964, № 4, с. 78—90; Леонов А. И., Малкин А. Я., Ж. прикл. мех. и техн. физ., 1965, № 4, с. 107—110; Изв. АН СССР. Сер.: Мех. жидкости и газа, 1968, № 3, с. 184—189; Леонов А. И., Циприн М. Г., Файтельсон Л. А., «Механика полимеров», 1969, № 3, с. 519—527.

теории при возрастании интенсивности внешнего воздействия на полимерную систему происходит частичное разрушение структурных связей, что приводит к подавлению медленных релаксационных процессов, тем более глубокому, чем выше интенсивность воздействия на систему. Поскольку такой процесс обратим, теория связывает нелинейность вязкоупругих свойств полимерных систем с тиксотропными явлениями, наблюдаемыми при течении полимеров.

Распределение времен релаксации может быть непрерывным, как в рассматривавшихся выше интегральных реологических уравнениях состояния, и дискретным, подобно моделям, построенным из параллельно соединенных максвелловских элементов. Ради простоты рассмотрим течение в режиме простого сдвига для системы с непрерывным распределением частот релаксации. В некоторой дифференциально малой части спектра, релаксационная частота которого заключена в пределах от s до $(s + ds)$, эффективный модуль, характеризующий эту часть спектра $N(s)\,ds$, а вязкость $N(s)/s\,ds$. Упругая энергия $E(s)ds$, накапливаемая в процессе сдвигового течения структурными элементами, ответственными за релаксацию с частотой от s до $(s + ds)$, равна

$$E(s)\,ds = \frac{1}{2} N(s)\,ds \left[\int_{-\infty}^{t} \dot{\gamma}(\theta)\, e^{-(t-\theta)s}\, ds\right]^2$$

В тиксотропной теории вязкоупругости принимается, что если эта упругая энергия достигнет некоторого критического значения $E^*(s)ds$, то произойдет «разрушение» соответствующего структурного элемента, который в дальнейшем перестает участвовать в развитии напряжений. Тогда процесс развития касательных напряжений и изменения релаксационных свойств системы записывается следующим образом:

$$\tau = \int_{S(t)}^{\infty} N(s)\,ds \int_{-\infty}^{t} \dot{\gamma}(\theta)\, e^{-(t-\theta)s}\, d\theta \qquad (1.114)$$

$$\frac{1}{2} N[S(t)] \left[\int_{-\infty}^{t} \dot{\gamma}(\theta)\, e^{-(t-\theta)S(t)}\, d\theta\right]^2 = E^*\Big|_{s=S(t)} \qquad (1.115)$$

Уравнение (1.114) представляет собой обобщение принципа Больцмана — Вольтерры на случай тиксотропных вязкоупругих сред с непрерывным распределением времен релаксации. Уравнение (1.115) служит для определения вспомогательной функции $S(t)$, которая описывает изменение релаксационного спектра во времени.

Таким образом, в тиксотропной теории нелинейной вязкоупругости свойства системы описываются двумя функциями: релаксационным спектром недеформированной (неразрушенной) системы $N(s)$ и функцией, определяющей распределение критических энергий $E^*(s)$ по элементам структуры. Вместо функции $E^*(s)$ можно

ввести функцию тиксотропии $\varphi(s)$, определяемую следующим соотношением:

$$\varphi(s) = s\sqrt{\frac{2E^*(s)}{N(s)}}$$

В этом случае равенство (1.115) записывается следующим образом:

$$\varphi[S(t)] = S(t)\int_0^\infty |\dot\gamma(\theta)|\, e^{-S(t)(t-\theta)}\, d\theta \qquad (1.116)$$

Уравнения (1.114) и (1.116) занимают центральное место в этой теории.

Исходя из теории тиксотропной вязкоупругости, рассмотрим изменение касательных напряжений при течении, происходящем с постоянным градиентом скорости.

Для этого случая основные соотношения теории — формулы (1.114) и (1.116) принимают вид

$$\tau(t) = \dot\gamma\int_{S(t)}^\infty \frac{N(S)}{s}(1-e^{-st})\, ds$$

$$\varphi[S(t)] = \dot\gamma[1-e^{-S(t)\,t}]$$

Особый интерес представляет анализ полученных зависимостей при $t\to\infty$, т. е. при переходе к режиму установившегося течения. В этом случае

$$\eta(\dot\gamma) = \frac{\tau(\infty)}{\dot\gamma} = \int_{S(t\to\infty)}^\infty \frac{N(s)}{s}\, ds \qquad (1.117)$$

$$\varphi[S(t\to\infty)] = \dot\gamma \qquad (1.118)$$

Функция $S(t\to\infty)$ зависит от $\dot\gamma$. Введем обозначение $\omega_0 = \lim_{t\to\infty} S$.

Формулы (1.117) и (1.118) можно объединить:

$$\eta[\varphi(\omega_0)] = \int_{\omega_0}^\infty \frac{N(s)}{s}\, ds$$

или, так как $\varphi(\omega_0) = \dot\gamma$, то

$$\eta(\dot\gamma) = \int_{\omega_0(\dot\gamma)}^\infty \frac{N(s)}{s}\, ds \qquad (1.119)$$

Здесь $\omega_0(\dot\gamma)$ — функция, показывающая, до какой релаксационной частоты усекается спектр (т. е. до какого s-элемента происходит разрушение структурных связей, обусловливающих релаксационный спектр) при заданной скорости деформации $\dot\gamma$.

Аналитический вид функции $\omega_0(\dot\gamma)$ в теории не определяется; для качественного анализа различных режимов деформирования можно положить, что

$$\omega_0 = a\dot\gamma$$

Сопоставление теории с экспериментом, проведенное для ряда полимерных систем, показало, что коэффициент a слабо зависит от градиента скорости, возрастая от 1 до примерно 4 при увеличении $\dot\gamma$ в пределах нескольких десятичных порядков.

Использование указанной аппроксимации функции $\omega_0(\dot\gamma)$ означает, что в условиях перехода от покоя к установившемуся сдвиговому течению при $\dot\gamma = \text{const}$ в полимерных системах происходят такие изменения, при которых исчезают элементы структуры, ответственные за релаксационные процессы, совершающиеся с частотами по порядку величины меньшими, чем заданный градиент скорости.

Основная идея тиксотропной теории вязкоупругости относительно влияния режима деформирования на релаксационные свойства вязкоупругих сред может принимать различные количественные формы, что приводит к разным реологическим соотношениям. Их следует рассматривать как уравнения состояния сред с релаксационным спектром, зависящим от режима деформации. По сравнению с оригинальной моделью тиксотропной вязкоупругости дальнейшие уточнения касаются характера влияния скорости деформации на релаксационный спектр системы. Так, модель, согласно которой при частоте $s = \omega_0$ происходит ступенчатое усечение релаксационного спектра, представляет собой лишь первое приближение к реальной картине явлений. Следующее приближение может учитывать плавное изменение спектра в области частот порядка $\dot\gamma$. Этот подход реализуется, например *, в таком реологическом уравнении состояния (записанном в конвективной системе координат):

$$\sigma_{ij} = 2\int_{-\infty}^t \frac{\varphi_0(t-\theta)}{1+\left(\sqrt{\frac{1}{2}T_2'\theta}\right)^a}\dot\gamma_{ij}(\theta)\, d\theta \qquad (1.120)$$

Здесь a — эмпирический параметр. Он показывает влияние на релаксационный спектр интенсивности воздействия, определяемого вторым инвариантом тензора скоростей деформации T_2'. Релаксационная функция системы, зависящая от режима деформации $\varphi(t-\theta; T_2')$, выражается через исходную релаксационную функцию $\varphi_0(t-\theta)$ недеформированной системы так:

$$\varphi(t-\theta;\, T_2') = \frac{\varphi_0(t-\theta)}{1+\left(\sqrt{\frac{1}{2}T_2'\theta}\right)^a}$$

При очень малых временах $\theta \ll (T_2')^{-1/2}$ значение $\varphi \approx \varphi_0$, и система характеризуется практически неизменными релаксационными свойствами. При $\theta \gg (T_2')^{-1/2}$ функция φ практически

* См. обзор различных интегральных моделей: Bogue D. C., Doughty J. O., Ind. Eng. Chem. Fund., 1966, v. 5, № 2, p. 243—252.

равна нулю, и это означает, что соответствующие (медленные) релаксационные процессы полностью подавлены. В области $\theta \approx (T_2')^{-1/2}$ согласно (1.121) происходит постепенное подавление релаксационных процессов ($\varphi < \varphi_0$) тем более сильное, чем выше $(T_2')^{-1/2}$ по сравнению с θ.

При деформировании может происходить не только подавление релаксационного спектра, когда $\varphi \leqslant \varphi_0$ при любом значении θ, но могут усиливаться более быстрые релаксационные процессы, так что происходит наполнение некоторых областей релаксационного спектра. Это действительно наблюдается при деформировании определенных полимерных систем.

Модели с изменяющимся спектром могут сочетаться с другими особенностями свойств системы, обусловливающими нелинейность ее свойств. Так, следует учитывать, что реологическое уравнение состояния (1.113), равно как и формулы (1.119) и (1.120), относятся к элементу объема материала, т. е. записаны в конвективной системе координат. Для перехода к пространственной системе координат необходимо пользоваться описанными выше формулами, так как это сделано, например, при обобщении интегрального уравнения линейной теории вязкоупругости на случай больших деформаций [см. формулу (1.106)].

9.3. Дифференциальные нелинейные реологические уравнения состояния. Аналогично тому как реологическое уравнение состояния линейной вязкоупругой жидкости может быть представлено в виде интегрального соотношения (1.79) или в альтернативной форме — в виде дифференциального (операторного) уравнения (1.104), также и для нелинейной модели вязкоупругого тела возможно ее представление в виде интегральных операторов — наследственных функционалов или в виде нелинейных дифференциальных уравнений состояния с ограниченным числом констант. Основным условием, которое требуется учитывать при построении дифференциальных реологических уравнений состояния, является необходимость использования тензорных величин и их производных по времени, а также согласование систем координат, в которых устанавливаются реологические связи между компонентами тензоров напряжений и скоростей деформаций.

Для вязкой жидкости принимается, что компоненты тензора напряжений $\{\sigma\}$ линейно зависят от скорости деформации $\{\dot\gamma\}$. Обобщая эту модель, согласно Р. Ривлину и Дж. Эриксену, предположим, что $\{\sigma\}$ зависят не только от $\{\dot\gamma\}$, но и от высших производных тензора деформаций $\{\gamma\}$, так что эту зависимость можно представить в виде суммы ряда по производным тензора деформаций. Вместо тензора $\{\dot\gamma\}$ в модели Ривлина — Эриксена используется тензор $\{A\}^{(1)} = 2\{\dot\gamma\}$. Соответственно

$$A_{ij}^{(1)} = 2\dot\gamma_{ij}$$

Высшие производные тензора $\{A\}^{(n)}$ определяются с учетом перемещения координат при движении точки и вычисляются по правилам, полученным Дж. Олдройдом, так что

$$A_{ij}^{(n)} = \frac{\partial A_{ij}^{(n-1)}}{\partial t} + v_k \frac{\partial A_{ij}^{(n-1)}}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_j} A_{ik}^{(n-1)} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i} A_{kj}^{(n-1)} \qquad (1.121)$$

Тензор $\{A\}^{(n)}$ называют кинематическим тензором n-го порядка Ривлина — Эриксена.

Возможные формы связи между компонентами тензора $\{\sigma\}$ и производными тензора $\{A\}^{(1)}$ представляются суммой следующего ряда:

$$\sigma_{ij}' = \eta_0 A_{ij}^{(1)} + \beta A_{ik}^{(1)} A_{kj}^{(1)} + \gamma A_{ij}^{(2)} + \ldots \qquad (1.122)$$

Это выражение является обобщением операторного уравнения (1.104), если правая часть равенства ограничивается одним членом — нулевого порядка, а производные по времени понимаются в смысле Олдройда.

Реологическое уравнение состояния (1.121) описывает свойства вязкоупругой жидкости, специфика поведения которой определяется числом членов суммы ряда или его высшим членом. Если высший член образован тензором Ривлина — Эриксена n-го порядка, то такое реологическое уравнение состояния описывает жидкость n-го порядка. Как правило, в литературе рассматривают жидкости второго порядка, отличающиеся от ньютоновской жидкости наличием квадратичных членов. В общем случае коэффициенты η_0, β и γ могут быть не постоянными, а зависеть некоторым образом от инвариантов тензоров $\{A\}^{(1)}$ и $\{A\}^{(2)}$.

Для сдвигового течения с градиентом скорости $\dot\gamma$ производные тензора $\{A\}^{(1)}$ принимают особенно простую форму:

$$\{A\}^{(1)} = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \dot\gamma; \qquad \{A\}^{(2)} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} 2\dot\gamma^2$$

и все более высокие производные $\{A\}^{(n)}$ при $n > 2$ тождественно равны нулю. Поэтому при установившемся сдвиговом течении жидкость Ривлина — Эриксена любого порядка проявляет точно такие же свойства, как жидкость второго порядка.

Интегральное реологическое уравнение состояния наследственной жидкости с линейной и бинарной релаксационными функциями, обобщенное по Олдройду, для стационарных течений предсказывает такую же зависимость напряжений от скорости деформации, как и дифференциальное уравнение состояния жидкости второго порядка.

При этом коэффициенты η_0, β и γ оказываются интегральными характеристиками релаксационных свойств системы, а именно:

$$\eta_0 = \int_0^\infty \varphi_1(\theta)\, d\theta$$

$$\gamma = -\int_0^\infty \theta\varphi_1(\theta)\, d\theta \qquad (1.123)$$

$$\beta = \int_0^\infty \int_0^\infty \theta_1\theta_2\varphi_1(\theta_1)\,\varphi_2(\theta_2)\, d\theta_1\, d\theta_2$$

Рассмотрение $\{\sigma\}$ в виде суммы ряда производных тензора $\{A\}^{(1)}$ не является единственно возможным способом нелинейного обобщения дифференциальных уравнений состояния вязкоупругой жидкости. Используя в качестве исходного тензор $\{A\}^{(1)}$, высшие производные можно получать любым способом, обеспечивающим инвариантность уравнения состояния относительно перехода из конвективной системы координат в неподвижную. Так, Дж. Уайт * в ряде работ вместо тензоров $\{A\}^{(n)}$ применяет тензоры $\{B\}^{(n)}$, получаемые следующим образом:

$$\{B\}^{(1)} = \{A\}^{(1)}$$

$$B_{ij}^{(n)} = \frac{\partial B_{ij}^{(n-1)}}{\partial t} + v_k \frac{\partial B_{ij}^{(n-1)}}{\partial x_k} - \frac{\partial v_k}{\partial x_j} B_{ik}^{(n-1)} - \frac{\partial v_k}{\partial x_i} B_{kj}^{(n-1)} \qquad (1.124)$$

т. е. $\{B\}^{(n)}$ вычисляется также с помощью оператора Олдройда, но с отрицательными нелинейными (перекрестными) членами. Запись реологического уравнения состояния с помощью тензоров $\{B\}^{(n)}$ вполне аналогична формуле (1.121). Для простого сдвига

$$\{B\}^{(1)} = \{A\}^{(1)} = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \dot\gamma; \qquad \{B\}^{(2)} = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} 2\dot\gamma^2$$

$$\{B\}^{(n)} = 0 \qquad \text{при } n > 2$$

Дальнейшие возможности обобщений реологических уравнений дифференциального типа связаны, во-первых, с использованием полного операторного уравнения состояния (1.104) с произвольно большим числом слагаемых как в левой, так и в правой части и, во-вторых, с применением в этом уравнении состояния дифференциальных операторов сложного строения.

Кроме уже рассмотренных выше оператора Олдройда с положительными и отрицательными нелинейными членами и оператора

* White J. L., Metzner A. B., J. Appl. Polymer Sci., 1963, v. 7, № 5, p. 1867—1889; White J. L., J. Appl. Polymer Sci., 1964, v. 8, № 5, p. 2339—2357; White J. L., Tokita N., J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 3, p. 321—334; White J. L., Rubb. Chem. Techn., 1969, v. 42, № 1, p. 257—338.

Яуманна [см. формулу (1.37)] используют более сложные операторы — нелинейный оператор Олдройда $D_{O,n}$ и оператор Сприггса D_S, обобщающий ряд более простых операторов.

Нелинейный оператор Олдройда $D_{O,n}$, примененный к компонентам a_{ij} некоторого тензора $\{a\}$, записывается следующим образом:

$$D_{O,n} a_{ij} = D_O a_{ij} + \frac{1}{3} a_{mn}\dot\gamma_{mn}\delta_{ij} \qquad (1.125)$$

где D_O — обычный («линейный») оператор Олдройда.

Т. Сприггс предложил * использовать дифференциальный оператор следующего строения:

$$D_S a_{ij} = D_J a_{ij} + (1+\varepsilon)\left(a_{ik}\dot\gamma_{kj} + a_{kj}\dot\gamma_{ik} + \frac{1}{3} a_{mn}\dot\gamma_{mn}\delta_{ik}\right) \qquad (1.126)$$

где D_J — яумановская производная; ε — произвольный параметр.

При $\varepsilon = -1$ оператор Сприггса вырождается в производную Яуманна; при $\varepsilon = 0$ — в нелинейный оператор Олдройда. Поэтому оператор D_J является по отношению к рассмотренным выше обобщенным выражением преобразований, которые предположительно могут иметь место при переходе из конвективной в неподвижную систему координат.

Некоторые конкретные результаты использования операторов разного строения в дифференциальных моделях вязкоупругих сред будут получены в последующих главах и использованы для теоретического объяснения экспериментальных результатов, касающихся напряжений и соотношений между ними при простом сдвиге и одноосном растяжении. Здесь же ограничимся только указанием путей и способов построения нелинейных реологических уравнений дифференциального типа, обобщающих операторное уравнение состояния линейной вязкоупругой среды.

Использование нелинейных операторов различного строения в дифференциальном уравнении состояния вязкоупругой жидкости подразумевает наличие дискретного набора времен релаксации. При произвольном выборе констант A_n и B_n [см. уравнение (1.104)] различные времена релаксации системы не связаны между собой и являются независимыми параметрами среды. Число таких параметров, вообще говоря, может быть очень большим, что существенно затрудняет конкретное использование уравнений такого типа. В рамках этого подхода существенное упрощение может быть достигнуто, если предположить, что различные времена релаксации связаны между собой и весь релаксационный спектр определяется максимальным значением времени релаксации θ_m и фактором, характеризующим плотность расположения линий в дискретном спектре. В качестве конкретного примера такой модели рассмотрим четырехконстантную модель Т. Сприггса, которая представляет собой набор

* Spriggs T. W., Chem. Eng. Sci., 1965, v. 20, № 11, p. 931—940.

параллельно соединенных вязкоупругих элементов. Реологическое уравнение состояния каждого из них имеет вид

$$\sigma_{ij}^{p}+\theta_p D_S \sigma_{ij}^{p}=2\eta_p \dot{\gamma}_{ij} \qquad (1.127)$$

где σ_{ij}^{p} — напряжение в p-ой ветви модели; θ_p и η_p — ее параметры.

Полное напряжение

$$\sigma_{ij}=\sum_{p=1}^{\infty}\sigma_{ij}^{p}$$

Очевидно, что структура уравнения (1.127) вполне аналогична реологическому уравнению состояния максвелловской среды с заменой частной производной d/dt оператором D_S.

Времена релаксации θ_p выражаются через максимальное время релаксации θ_m формулой:

$$\theta_p=\frac{\theta_m}{p^{\alpha}} \qquad (1.128)$$

где α — параметр, характеризующий плотность распределения времен релаксации в спектре.

Значения η_p выражаются через наибольшую ньютоновскую вязкость η_0 так:

$$\eta_p=\eta_0\frac{\theta_p}{\sum_{p=1}^{\infty}\theta}=\eta_0\frac{1}{p^{\alpha}\zeta(\alpha)}$$

где $\zeta(\alpha)$ — так называемая дзета-функция Римана *.

При малых скоростях деформации $D_S^{\cdot}=\partial/\partial t$, и модель Сприггса переходит в обычную дискретную модель линейной вязкоупругой среды.

При больших интенсивностях воздействия существенную роль играют нелинейные члены оператора D_S [см. формулу (1.126)], в которые входит произвольный параметр ε. Таким образом, модель Сприггса содержит всего четыре параметра: θ_m, α, η_0, ε, — которые надлежит определять экспериментально. Как будет показано в последующих главах, эта модель позволяет правильно описать многие принципиальные особенности реологических свойств нелинейных вязкоупругих свойств полимерных систем.

---

* Дзета-функция Римана $\zeta(\alpha)$ определяется формулой $\zeta(\alpha)=\sum_{n=1}^{\infty}n^{-\alpha}$. Ее важное частное значение, используемое, например, при рассмотрении механических моделей полимера: $\zeta(2)=\sum_{n=1}^{\infty}n^{-2}=\pi^2/6$. Эта функция хорошо изучена и протабулирована (см., например, Янке Е., Эмде Ф. Таблицы функций. М.—Л., ГИТТЛ, 1948, с. 368—372).

В нелинейных теориях дифференциального типа, как общее правило, используется тензор скорости деформации $\{\dot{\gamma}\}$, представляющий собой производную по времени тензора больших деформаций $\{\dot{\gamma}\}$ (или тензора $\{\gamma\}^G$). Но в качестве кинематического тензора может использоваться и производная другой меры деформации аналогично тому, как в интегральных уравнениях состояния использовались тензоры $\{\gamma\}^G$ и $\{\gamma\}^F$ [см. уравнения (1.110) и (1.111)].

Пусть система характеризуется дискретным набором времен релаксации θ_α и отвечающих им модулей G_α, а напряжение представляет собой сумму напряжений, связанных со всеми релаксационными механизмами. Тогда при произвольном изменении во времени деформации (в области малых деформаций):

$$\sigma_{ij}=\sum_{\alpha}G_\alpha\int_0^t\dot{\gamma}_{ij}(t')\,e^{-\frac{t-t'}{\theta_\alpha}}\,dt'$$

что является обобщением зависимости σ_{ij} от $\dot{\gamma}_{ij}$ для совокупности параллельно соединенных максвелловских элементов [см. уравнение (1.100) и его решение]. Для больших деформаций форма реологического уравнения состояния сохранится, но, согласно И. Пао, вместо $\{\dot{\gamma}\}$ может использоваться производная по времени тензора $\{\gamma\}^F$, причем деформация вычисляется относительно текущего состояния среды. Тогда

$$\sigma'_{ij}(t)=\sum_{\alpha}G_\alpha\int_0^t\dot{\gamma}_{ij}^{F}e^{-\frac{t-t'}{\theta_\alpha}}\,dt' \qquad (1.129)$$

где при простом сдвиговом течении, которому отвечает обратимая деформация сдвига γ_e

$$\gamma_{ij}^{F}=\begin{vmatrix}1+\gamma_e^2 & \gamma_e & 0\\ \gamma_e & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{vmatrix}$$

и

$$\dot{\gamma}_{ij}^{F}=\begin{vmatrix}2\gamma_e\dot{\gamma} & \dot{\gamma} & 0\\ \dot{\gamma} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\end{vmatrix}$$

Этот подход во многом аналогичен используемому в интегральных теориях, в которых напряжение ставится в соответствие с различными мерами деформации. Однако уравнение состояния (1.129) существенно отличается от интегральных уравнений (1.110) и (1.111) тем, что в теории Пао используются не сами деформации, а их производная по времени. Это позволяет явным образом ввести величину обратимой деформации γ_e в соотношение между градиентом скорости при установившемся течении и компонентами тензора напряжений.

Уравнение (1.129) допускает естественное обобщение с заменой суммирования интегрированием, что дает возможность перейти от

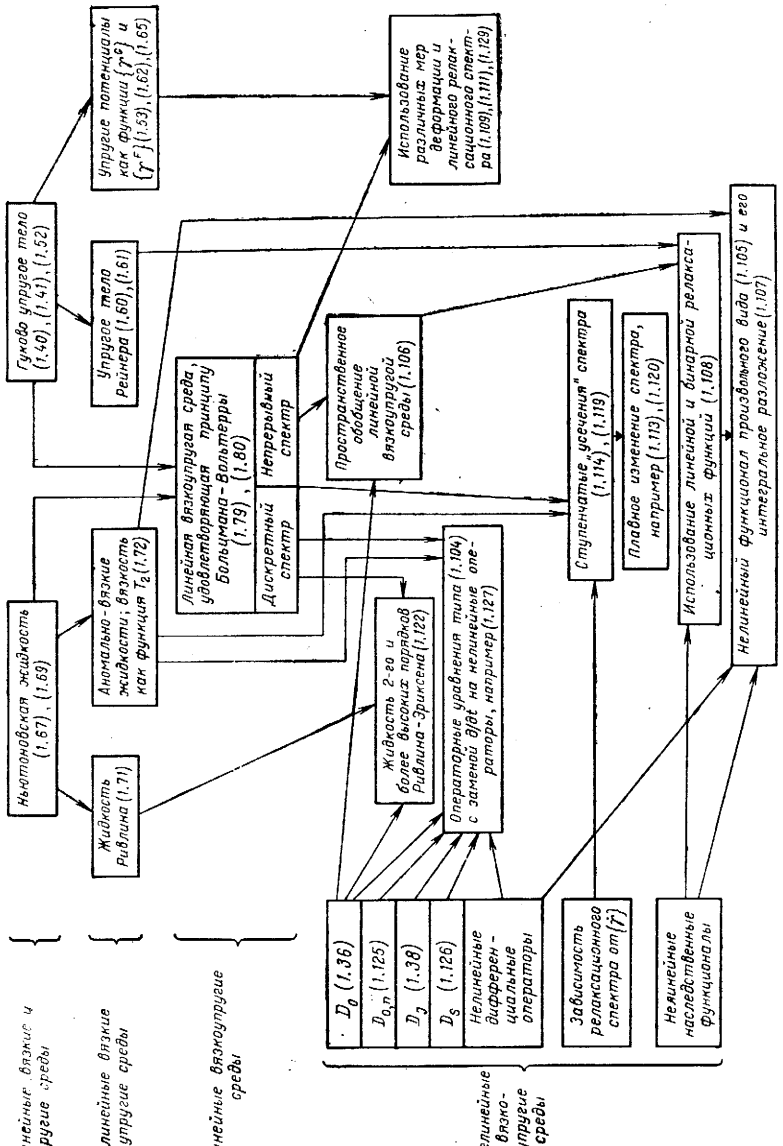


Схема 1.2. Связь между реологическими уравнениями состояния (в скобках) для сред с различными свойствами.

дискретного спектра распределения времен релаксации к непрерывному.

Некоторые выводы. Выше были рассмотрены основные методы построения нелинейных теорий вязкоупругости полимерных систем и приведены примеры реологических уравнений состояния, относящихся к различным группам теорий, причем эти примеры отнюдь не охватывают множество теорий, предлагавшихся в реологической литературе. Здесь не ставилась задача сколько-нибудь полного обсуждения теорий и их сопоставления с экспериментом. Для некоторых теорий это делается в последующих главах книги при сопоставлении экспериментальных результатов с теоретическими предсказаниями. Многие теории с этой точки зрения были рассмотрены Т. Сприггсом, Дж. Хапплером и Р. Бёрдом, а также Д. Богом и Дж. Доухти (см. ссылки на с. 107 и 111).

Основная цель настоящего раздела заключалась в указании современного направления теоретических исследований, посвященных описанию реологических свойств полимерных систем.

На схеме 1.2 представлены связи между реологическими уравнениями состояния, описывающими среды с различными свойствами, а также соотношения между теориями, используемыми для количественного описания особенностей вязкоупругих свойств полимеров.

Более детальное рассмотрение основ теоретической реологии, а также освещение отдельных вопросов можно найти в следующих монографиях:

Бленд Д. Теория линейной вязкоупругости. Пер. с англ. Под ред. Э. И. Григолюка. М., «Мир», 1965, с. 7—77.

Грин А., Адкинс Дж. Большие упругие деформации и нелинейная механика сплошной среды. Пер. с англ. Под ред. Ю. Н. Работнова. М., «Мир», 1965, с. 352—386.

Лодж А. Эластичные жидкости. Пер. с англ. М., «Наука», 1969, с. 32—237.

Мидлман С. Течение полимеров. Пер. с англ. Под ред. А. Я. Малкина. М., «Мир», 1971, с. 95—146.

Новожилов В. В. Теория упругости. Л., Судпромгиз, 1958, с. 15—235.

Рейнер М. Реология. Пер. с англ. Под ред. Э. И. Григолюка. М., «Наука», 1965, с. 7—157.

Ривлин Р. С. В кн.: Реология. Теория и приложения. Под ред. Ф. Эйриха. Пер. с англ. Под ред. Ю. Н. Работнова, П. А. Ребиндера. М., Издатинлит, 1962, с. 421—458.

Седов Л. И. Введение в механику сплошной среды. М., Физматгиз, 1962. 284 с.; Механика сплошной среды. Т. I. М., «Наука», 1970, с. 9—188.

Astarita G., Marrucci G.. Principles of Non-Newtonian Fluid Mechanics, London, McGraw Hill, 1975. 290 p.

Ferry J. D. Viscoelastic Properties of Polymers. 2nd ed. N. Y., J. Wiley, 1970.

Fredrickson A. F. Principles and Application of Rheology. Englrwood Cliffs, N. Y., Prentice — Hall Inc., 1962, p. 1—188.

Gross B. Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity. Paris, Hermann, 1953. 74 p.

Lockett F. J. Nonlinear Viscoelastic Solids. London, Acad. Press, 1972. 195 p.

ГЛАВА 2

ВЯЗКОСТЬ ПРИ СДВИГОВОМ ТЕЧЕНИИ

• • •

1. Введение

Среди различных механических свойств полимерных систем, находящихся в текучем состоянии, наиболее важным в практическом отношении и легче всего поддающимся экспериментальному изучению является вязкость, измеряемая при сдвиговом течении. Обычно вязкостью называют коэффициент пропорциональности между касательным напряжением τ и градиентом скорости $\dot{\gamma}$ при простом сдвиге:

$$\eta = \tau/\dot{\gamma}$$

В классической литературе, посвященной вязкости низкомолекулярных жидкостей, коэффициент η называют динамической вязкостью в отличие от кинематической вязкости ν, равной η/ρ, где ρ — плотность жидкости. Однако, учитывая важное значение динамических методов исследования полимерных систем, коэффициент η следует называть просто вязкостью, оставляя наименование динамической вязкости за величиной η', рассматриваемой в теории вязкоупругости (см. гл. 1).

Для многих жидкостей, называемых в реологии ньютоновскими, коэффициент η является константой вещества, зависящей от температуры и давления, но не от условий измерений. В то же время для полимерных систем отношение $\tau/\dot{\gamma}$ может зависеть от скорости и напряжения сдвига и механической предыстории систем. В этих случаях отношение $\tau/\dot{\gamma}$ называют эффективной вязкостью. В зарубежной литературе обычно пользуются термином «кажущаяся вязкость». Среды, у которых вязкость зависит от режимов деформирования, называют аномально-вязкими или неньютоновскими. К ним относятся многие полимерные системы.

Так как эффективная вязкость зависит от скорости и напряжения сдвига, важными являются ее предельные значения, соответствующие условиям $\dot{\gamma} \to 0$ и $\dot{\gamma} \to \infty$. Зависимость $\eta(\dot{\gamma})$ обычно является убывающей, поэтому величину $\eta_0 = \lim\limits_{\dot{\gamma}\to 0} \eta$ называют наибольшей ньютоновской вязкостью, а $\eta_\infty = \lim\limits_{\dot{\gamma}\to\infty} \eta$ наименьшей ньютоновской вязкостью. Поскольку измерение вязкости чаще всего начинают

с низких значений $\dot{\gamma}$ и τ, постепенно их повышая, то величину η при $\dot{\gamma}$ и τ, стремящихся к нулю, можно именовать начальной вязкостью ($\eta_{in} = \eta_0$). Этот термин обладает тем преимуществом, что при пользовании им единообразно именуются и другие коэффициенты пропорциональности, связывающие различные переменные, например касательное напряжение с обратимой деформацией и разность нормальных напряжений с квадратом скорости сдвига.

Для полимерных систем, проявляющих свойства неньютоновских жидкостей, понятие вязкости имеет однозначный смысл при их установившемся течении, когда вся нарастающая деформация оказывается необратимой. При неустановившихся режимах течения, даже если инерционным фактором можно пренебречь, необходимо считаться с тем, что скорость деформации $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_f + \dot{\gamma}_e$, где $\dot{\gamma}_f$ и $\dot{\gamma}_e$ — соответственно скорости необратимой и обратимой деформации. Рассматривая вязкость как параметр, определяющий способность среды к диссипации работы при простом сдвиге, его следует определять как $\tau/\dot{\gamma}_f$. Это подразумевает разделение полной деформации на необратимую и обратимую составляющие. Следует, однако, иметь в виду, что в литературе вязкость иногда определяют как отношение напряжения к скорости полной деформации.

Совокупность зависимостей вязкости полимерных систем от температуры, давления, режимов деформирования определяет их вязкостные свойства, которые обусловлены природой и составом систем. Рассмотрение этих зависимостей — предмет настоящей главы.

2. Температурная зависимость вязкости

Изучение температурной зависимости вязкости полимеров имеет важнейшее значение для понимания механизма процесса их течения и для выяснения связи между структурой макромолекул и их поведением при деформировании. Температурная зависимость вязкости полимеров существенно влияет на их технологические свойства, поскольку чувствительность вязкости к изменению температуры определяет не только выбор режима переработки, но зачастую качество изделий и требования к контрольно-регулирующей аппаратуре.

В настоящее время сложились два подхода к рассмотрению температурной зависимости вязкости. Они связаны с теориями абсолютных скоростей реакции и свободного объема. Оба эти подхода во многом по-разному рассматривают механизм течения. Поэтому окончательные выводы о форме температурной зависимости вязкости получаются в них различными.

Согласно современным представлениям элементарный акт процесса течения состоит в том, что молекулярно-кинетическая единица преодолевает потенциальный барьер при переходе из одного положения в другое. Для этого она должна обладать достаточной энергией и, кроме того, вблизи исходного положения равновесия должно существовать свободное пространство — «дырка», которой может

отвечать новое равновесное положение молекулярно-кинетической единицы. Второе требование может быть связано с условием одновременного изменения равновесных положений нескольких структурно-кинетических единиц. В таком случае течение становится кооперативным процессом.

Если вероятность накопления энергии, требуемой для преодоления потенциального барьера (по аналогии с химическими реакциями она называется энергией активации), равна P_E, а вероятность того, что вблизи исходного положения равновесия могут образоваться дырки равна P_v, то общая вероятность совершения перехода — элементарного акта течения P составляет:

$$P = P_E P_v \tag{2.1}$$

Общим для течения и химических реакций является переход тех или иных кинетических единиц (на молекулярном уровне) из одного равновесного состояния в другое, причем в обоих случаях в элементарных актах процессов преодолевается потенциальный барьер. Г. Эйринг, разработавший теорию абсолютных скоростей реакции и перенесший ее основные представления на диффузионные процессы и течение жидкостей, широко пользовался понятиями свободного объема и дырок в жидкостях, но фактически за величину P в уравнении (2.1) им принималась величина P_E. Соответственно в этой теории нахождение температурной зависимости вязкости сводится к определению числа возможных переходов молекулярно-кинетических единиц через потенциальный барьер при различных температурах.

Общие методы теории абсолютных скоростей реакции приводят к следующему выражению для вязкости жидкости:

$$\eta = \left[\frac{hN}{V}\exp\left(-\Delta S^*/R\right)\right]\exp\left(\Delta H^*/RT\right) \tag{2.2}$$

где h — постоянная Планка; N — число Авогадро; V — мольный объем; ΔS^*, ΔH^* — соответственно энтропия и теплота активации процесса вязкого течения; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Поскольку мольный объем изменяется с температурой слабо, а величину ΔS^* принимают независящей от температуры, уравнение (2.2) можно переписать в виде

$$\eta = B\exp\left(E/RT\right) \tag{2.3}$$

где E — энергия активации процесса течения; B — постоянная.

Уравнение типа (2.3) неоднократно обсуждалось в литературе. Оно было получено эмпирически Де Гусманом в 1913 г. и Аррениусом в 1916 г., затем выведено теоретически Я. И. Френкелем в его кинетической теории жидкостей (1925 г.) и позднее Да Андраде (1934 г.). Будем называть (2.3) формулой Аррениуса — Френкеля — Эйринга (сокращенно — формулой АФЭ).

Как показывает более детальное рассмотрение вопроса, величина B в формуле (2.3) хотя и слабо, но все же зависит от температуры.

Уточненные расчеты приводят к следующему выражению для описания температурной зависимости вязкости:

$$\eta = B'T^{3/2}\exp\left(E/RT\right) \tag{2.4}$$

где B' — постоянная.

Учет влияния сомножителя $T^{3/2}$ дает незначительное уточнение по сравнению с экспоненциальным членом формулы (2.4).

Другой подход к теории температурной зависимости вязкости связан с концепцией свободного объема. Идея о том, что текучесть жидкостей обусловлена наличием в них свободного объема, была впервые высказана А. И. Бачинским, который предложил замечательно простую формулу:

$$\eta^{-1} \sim (v - v_0) = v_f \tag{2.5}$$

Следовательно, текучесть, равная $1/\eta$, прямо пропорциональна разности между удельным объемом жидкости v и удельным объемом v_0, занятым молекулами вещества, или вязкость обратно пропорциональна свободному объему v_f.

Формула Бачинского качественно правильно описывает температурную зависимость вязкости и имеет глубокий физический смысл. Однако для многих систем, в особенности это относится к полимерам в текучем состоянии, формула Бачинского оказывается не более чем грубым приближением.

Теория свободного объема в современном понимании основывается на наблюдениях А. Дулитла, экспериментально изучавшего вязкость *н*-алканов. Он установил, что зависимость вязкости от свободного объема выражается следующим уравнением:

$$\eta = A'\exp\left(B_0 v_0/v_f\right) \tag{2.6}$$

где A' и B_0 — постоянные.

Аналогичное по форме уравнение используется Т. Фоксом с соавторами с той лишь разницей, что v_0 в (2.6) заменяется на v, поскольку $v_f \ll v$ (ниже это будет показано количественно).

Для явного введения температуры в формулу (2.6) требуется использовать температурную зависимость свободного объема. Естественно принять наиболее простую форму этой зависимости. Так, М. Вильямс, Р. Лэндел и Дж. Ферри * предположили, что

$$v_f = v_{f,g}\left[1 + \alpha_0\left(T - T_g\right)\right] \tag{2.7}$$

где T_g — температура стеклования; $v_{f,g}$ — значение v_f при $T = T_g$; α_0 — коэффициент термического расширения свободного объема.

Это уравнение справедливо при $T \geqslant T_g$. Обычно допускается, что при $T < T_g$ свободный объем остается неизменным и равным $v_{f,g}$, что обусловлено замораживанием конформационной структуры полимерных цепей в области температур, лежащих ниже температуры стеклования, и поэтому если $T < T_g$, то изменение объема происходит только в результате изменений объема, занятого молекулами.

* Williams M. L., Landel R. F., Ferry J. D., J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 14, p. 3701—3707.

Удельный объем жидкости изменяется с температурой линейно:

$$v = v_g\,[1+\alpha_l\,(T-T_g)] \tag{2.8}$$

где α_l — коэффициент термического расширения жидкости; v_g — удельный объем жидкости при температуре стеклования.

Подставляя (2.7) и (2.8) в (2.6), получаем:

$$\lg\left(\frac{\eta}{\eta_g}\right)=\lg a_T=\frac{B_0}{2{,}3}\left(\frac{\alpha_l}{\alpha_0}-1\right)\left(\frac{v_g}{v_{f,\,g}}\right)\frac{T-T_g}{\alpha_0^{-1}+(T-T_g)} \tag{2.9}$$

где η_g — вязкость полимера при температуре стеклования; $a_T = \eta/\eta_g$.

Входящие в формулу (2.9) постоянные можно объединить:

$$C_{1,\,g}=\frac{B_0}{2{,}3}\left(\frac{\alpha_l}{\alpha_0}-1\right)\left(\frac{v_g}{v_{f,\,g}}\right);\quad C_{2,\,g}=\alpha_0^{-1}$$

Тогда (2.9) преобразуется в формулу, обычно называемую формулой Вильямса — Лэндела — Ферри (сокращенно — формула ВЛФ):

$$\lg\left(\frac{\eta}{\eta_g}\right)=\lg a_T=\frac{C_{1,\,g}\,(T-T_g)}{C_{2,\,g}+(T-T_g)} \tag{2.10}$$

Обычно принимается, что формула ВЛФ применима от температуры стеклования до $(T_g + 100\ ^\circ\mathrm{C})$.

В формуле (2.10) вязкость отнесена к величине η_g, т. е. к значению вязкости при температуре стеклования, и температура сравнивается с температурой стеклования, поскольку аргументом в уравнении (2.10) является разность $(T-T_g)$. Константы $C_{1,\,g}$ и $C_{2,\,g}$ также выражены через коэффициенты термического расширения (α_l и α_0) и значения параметров при температуре стеклования (v_g и $v_{f,\,g}$). Таким образом, температура стеклования выступает в качестве естественного начала отсчета температур. Однако поскольку трудно измерить вязкость при $T = T_g$, за начало отсчета удобнее выбрать некоторую температуру $T_s > T_g$.

Пусть

$$T_s = T_g + \delta \tag{2.11}$$

Если теперь в (2.10) вместо T_g ввести T_s и соответственно заменить η_g на η_s, то формула ВЛФ приобретет следующий вид:

$$\lg\left(\frac{\eta}{\eta_s}\right)=\frac{C_{1,\,s}\,(T-T_s)}{C_{2,\,s}+(T-T_s)} \tag{2.12}$$

Новые константы $C_{1,\,s}$ и $C_{2,\,s}$ выражаются через $C_{1,\,g}$, $C_{2,\,g}$ и δ так:

$$C_{1,\,s}=\frac{C_{1,\,g}\,C_{2,\,g}}{C_{2,\,g}+\delta};\qquad C_{2,\,s}=C_{2,\,g}+\delta$$

Температуру T_s можно выбрать произвольно. Часто принимают $T_s \approx T_g + 50\ ^\circ\mathrm{C}$.

Условие постоянства v_f, когда $T < T_g$ при выводе уравнения (2.10), необязательно, поскольку для этого вывода не требуется знания $v_f\,(T)$ при $T < T_g$. Интересно предположение о том, что зависимость $v_f\,(T)$ линейна в области температур $T > T_0$, где $T_0 < T_g$, причем $v_f = 0$ при $T = T_0$. Хотя при таком предположении теряются качественные особенности температуры стеклования, но зато удается получить важную формулу. Если допустить, что при $T > T_0$ изменение удельного объема полностью обусловлено изменением свободного объема, тогда

$$\Delta v = v_f = \alpha_0'\,(T-T_0) \tag{2.13}$$

где α_0' — постоянная.

В этом случае из (2.6) получается:

$$\lg\eta=\lg A'+(B_0v_0/2{,}3\alpha_0')\,(T-T_0)^{-1}$$

или

$$\eta = A\exp\,[B/(T-T_0)] \tag{2.14}$$

где

$$B = B_0v_0/2{,}3\alpha_0'$$

Соотношение (2.14) представляет известную формулу, предложенную Г. Фалчером для расплавов неорганических стекол, Г. Тамманом и В. Хессе — для переохлажденных органических жидкостей. Таким образом, эта формула, называемая часто формулой Фалчера — Таммана, может рассматриваться как следствие одной из модификаций теории свободного объема. Действительно, нетрудно перейти от формулы (2.10) к формуле (2.14). Это выполняется путем следующих преобразований:

$$\lg\eta=\frac{C_{1,\,g}\,(T-T_g)}{C_{2,\,g}+(T-T_g)}+\lg\eta_g=(\lg\eta_g+C_{1,\,g})-\frac{C_{1,\,g}C_{2,\,g}}{T-(T_g-C_{2,\,g})}=$$

$$=\lg A'+\frac{B}{2{,}3\,(T-T_0)}$$

Отсюда непосредственно видно, что константы A' и B выражаются через коэффициенты $C_{1,\,g}$ и $C_{2,\,g}$, а величина $C_{2,\,g}$ связана с разностью температур:

$$C_{2,\,g}=T_g-T_0$$

Справедлив и обратный переход от формулы (2.14) к формуле типа ВЛФ, что в общем случае дает:

$$\lg\eta=\lg A+\frac{B\,(T-T_g)}{C+(T-T_g)} \tag{2.15}$$

Рассмотренные варианты теории свободного объема, давая идентичные выражения для функции $\eta\,(T)$, расходятся в отношении предсказываемой ими температурной зависимости занятого объема. По Фалчеру — Тамману при $T > T_0$ значение $v_0 = \mathrm{const}$, тогда как согласно формулам (2.7) и (2.8)

$$v_0 = v - v_f = (v_g - v_{f,\,g}) + (v_g\alpha_l - v_{f,\,g}\alpha_0)\,(T-T_g)$$

Изложенные выше представления об изменении с температурой удельного объема полимера и его удельного свободного объема наглядно поясняются рис. 2.1. Здесь жирной сплошной линией показано наблюдаемое экспериментально изменение с температурой удельного объема v. При $T < T_g$ изменение объема происходит пропорционально коэффициенту термического расширения стекла α_g, при

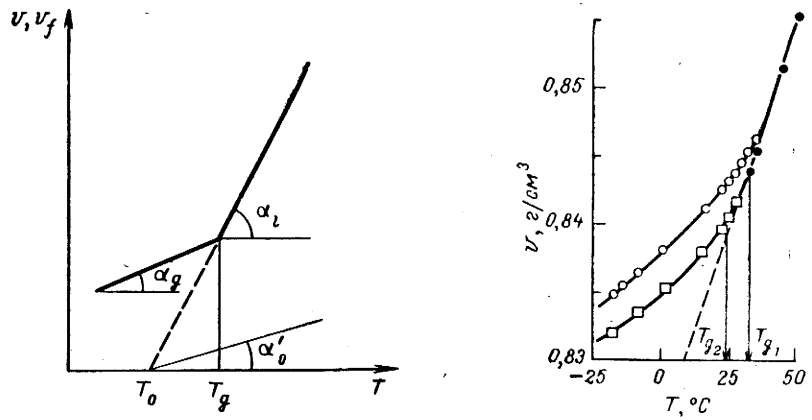


Рис. 2.1. Схема, иллюстрирующая изменение удельного объема и удельного свободного объема полимеров в зависимости от температуры.

Рис. 2.2. Зависимость температуры стеклования поливинилацетата от режима охлаждения

$T > T_g$ — пропорционально коэффициенту термического расширения жидкости α_l. Тонкой сплошной линией показано изменение свободного объема v_f.

Особого обсуждения заслуживает несовпадение пунктирной линии с жирной при температурах ниже T_g. Изменению удельного объема вдоль пунктирной линии отвечает гипотетический случай бесконечно медленного охлаждения, когда каждой температуре соответствует свое равновесное значение объема. В действительности же при конечной скорости охлаждения из-за очень высокой вязкости полимера в области температур порядка T_g объем не успевает достигать равновесного значения и его изменение происходит так, как показано сплошной линией. Поэтому в интервале температур от T_g до T_0 значение свободного объема может оказаться выше равновесного. Следовательно, зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения обусловлена отличием свободного объема от его равновесного значения. Поэтому точка перелома на жирной сплошной линии рис. 2.1 может отвечать различным значениям температуры, принимаемой экспериментально за температуру стеклования. Важным следствием рис. 2.1 является существование такой температуры T_0, которая служит нижним гипотетическим пределом температуры стеклования, поскольку при равновесном охлаждении полимера до T_0 полностью исчезает неравновесная (замораживаемая) часть свободного объема.

Как было показано выше, формула (2.14) близка по смыслу к уравнению ВЛФ. Если принять, что $T_0 = 0$, то формула (2.14) переходит в простейшее экспоненциальное уравнение АФЭ. Поэтому формула (2.14) занимает промежуточное положение между двумя крайними случаями, каждому из которых отвечает предельное значение температуры T_0, а именно $T_0 = 0$ и $T_0 = T_g$. Введение температуры T_0 позволяет удачно описать известные многочисленные экспериментальные данные по температурной зависимости вязкости различных полимерных систем. Однако даже и это уточнение оказывается недостаточным при рассмотрении опытных данных в очень широком интервале температур. Это было показано для некоторых низкомолекулярных переохлаждающихся жидкостей, например глюкозы и 1,3,5-три-α-нафтилбензола.

Хорошо известно, что экспериментально измеряемые значения температуры стеклования определяются кинетикой охлаждения полимера. Чем медленнее производится изменение его состояния, тем ниже наблюдаемое значение температуры стеклования. Этот факт является основой рассмотрения процесса стеклования как кинетического перехода. Типичные экспериментальные данные, иллюстрирующие эту закономерность, представлены на рис. 2.2 для поливинилацетата *. Наблюдаемый ход температурной зависимости удельного объема в этих экспериментах оказывается функцией длительности термостатирования образца при различных температурах. Температуры стеклования на этом рисунке отвечают пересечению продолжений участков зависимостей для областей низких и высоких температур, как это показано на рисунке.

Неравновесность процесса стеклования, отражающаяся в зависимости наблюдаемого экспериментального значения T_g от кинетического фактора, тем не менее не отрицает возможности термодинамического обсуждения этого явления. Возможность этого заложена, во-первых, в существовании равновесной температуры перехода T_0. Во-вторых, можно ввести ** дополнительный структурный параметр Z, который при $T > T_g$ однозначно определяется термодинамическими переменными — температурой T и давлением p, а при $T < T_g$ в общем случае играет самостоятельную роль, характеризуя степень отклонения системы от равновесного состояния. Тогда при условии сравнения $Z = \text{const}$ возможен термодинамический подход к описанию стеклования и, в частности, выполняется формула, описывающая смещение температуры перехода в зависимости от гидростатического давления:

$$(dT_g/dp)_{Z=\text{const}} = \Delta\beta/\Delta\alpha$$

где $\Delta\beta$ и $\Delta\alpha$ — скачки, соответственно изотермической сжимаемости и теплоемкости при переходе.

---

* Kovacs A., Fortschr. Hochpolymeren Forsch., 1964, Bd. 3, № 3, S. 394—508.

** Gee G., «Polymer» (Engl.), 1966, v. 7, № 4, p. 177—191; Ishihara S. e. a., Polymer J., 1971, v. 2, № 4, p. 530—534.

Если же условие $Z = \text{const}$ не выполняется, то в общем случае $dT_g/dp \neq \Delta\beta/\Delta\alpha$. Достижение предельной температуры перехода T_0 согласно излагаемой точке зрения связывается с условием экстремальности дополнительного (скрытого) параметра Z, поскольку Z зависит от скорости охлаждения, предопределяя тем самым хорошо известный эффект влияния предыстории застеклованного полимера на его физико-механические свойства.

Значения таких термодинамических параметров жидкости, как энтропия, превышают соответствующие значения для находящейся с ней в равновесии кристаллической фазы. При этом разность указанных величин убывает с уменьшением температуры. Существует такая характерная температура T_2 (причем $T_2 < T_g$), при которой эта разность становится равной нулю. Конкретные оценки, выполненные А. Миллером * по известным экспериментальным данным для различных стеклующихся низкомолекулярных жидкостей и полимеров, показали, что избыточная энтропия ΔS исчезает при температуре T_2, близкой к величине T_0, входящей в формулу (2.14) для температурной зависимости вязкости. Интересным исключением является полистирол, для которого $T_0 = 323$ К, а $T_2 = 281(\pm 15)$К. Это связано с предположением о том, что при T_0 должна исчезать не полная избыточная энтропия ΔS, а лишь ее конформационная составляющая $\Delta S_c < \Delta S$, связанная с изомерными переходами при вращении групп, образующих полимерную цепь относительно связей в этой цепи. Для полиэтилена и полипропилена различие между ΔS_c и ΔS пренебрежимо мало, но в полистироле вращение массивной фенильной группы относительно собственной оси дает существенный вклад в теплоемкость и, следовательно, в ΔS, но не в ΔS_c. Поэтому для полимеров с массивными боковыми группами в цепи $T_0 > T_2$. Вязкость должна становиться бесконечно большой, когда исчезает конформационная составляющая избыточной энтропии $\Delta S_c = 0$, т. е. при $T = T_0$, однако из сказанного выше следует, что отсутствие сегментальных движений в цепи макромолекулы может быть не связано с требованием $\Delta S = 0$, которое удовлетворяется при более низкой температуре T_2.

Общим выводом из изложенного является то, что характерной температуре T_0, определяющей функцию $\eta\ (T)$, действительно может быть придан определенный термодинамический смысл, связанный с понятием избыточной конформационной энтропии.

Интересная интерпретация также может быть дана константе B в формуле (2.14). Так, для гомологического ряда полиэтиленов $(T_g - T_0)/2{,}3\ B = 0{,}027$, и поэтому $B = 640$ К. Если теперь рассмотреть область очень высоких температур, когда $T \gg T_0$, то предельное значение энергии активации определяется как $E_\infty = 2{,}3RB = 12{,}1$ кДж/моль. При $T \gg T_0$ свободный объем настолько возрастает, что лимитирующим элементарным актом вязкого течения оказывается изменение конформаций макромолекулярной цепи, что связано с *транс-гош*-переходами. Тогда этим переходам должно отвечать полученное выше значение энергии активации для области очень высоких температур. Действительно, величина E_∞, рассчитанная для полиэтилена, хорошо согласуется с известной из независимых измерений величиной потенциального барьера указанного изомерного перехода для метильных групп в этане.

Рассмотренная термодинамическая и кинематическая интерпретация констант T_0 и B из уравнения Фалчера — Таммана представляет большой теоретический и практический интерес, хотя нуждается в дальнейшем более широком подтверждении экспериментальными данными для различных полимеров.

Заканчивая обсуждения вопроса о физическом смысле величины температуры T_0, укажем, что в аморфных полимерах ниже температуры стеклования различными методами, в частности динамическим методом, обнаруживается существование низкотемпературного перехода, который Р. Бойер * называет переходом из одного стеклообразного состояния в другое. Экспериментально этот переход часто проявляется как граница между вынужденно-эластическим и хрупким состояниями полимера (температура хрупкости). Не исключено, что по своему физическому смыслу этот низкотемпературный переход имеет отношение к характерной температуре T_0, хотя этот вопрос нельзя пока считать выясненным. Согласно ряду литературных данных $T_g/T_\beta \approx 1{,}15$—$1{,}33$, где T_β — температура перехода, определяемая по положению максимума потерь на температурной зависимости динамических свойств полимера. Например, для полиэтилена $T_g/T_0 = 1{,}25$; это значение находится в пределах указанного интервала значений для T_g/T_β, что свидетельствует в пользу отождествления T_0 и T_β.

Формула ВЛФ первоначально считалась эмпирической, однако несомненный успех ее применения в очень большом числе случаев заставил предположить, что она может быть обоснована, исходя из физических представлений о строении полимеров. Одно из таких обоснований — достаточно простое и наглядное — было предложено М. Кохеном и Д. Тернбуллом **. Они вывели формулу (2.6), рассматривавшуюся как эмпирическую, исходя из молекулярно-кинетических представлений.

Теория Кохена — Тернбулла использует модель жидкости как совокупности сферических частиц — молекул. Свободный объем, приходящийся на одну частицу, составляет v_f'. Предполагается, что распределение свободных объемов $P\ (v_f')$ удовлетворяет следующему требованию: число перестановок частиц и дырок должно быть

* Miller A. A., J. Polymer Sci., 1966, A-2, v. 4, № 3, p. 415—422; J. Chem. Phys., 1968, v. 49, № 3, p. 1393—1397; «Macromolecules», 1969, v. 2, № 4, p. 355—358; 1970, v. 3, № 5, p. 674—677.

* Boyer R. B., J. Polymer Sci., 1966, C, № 14, p. 3—14; Polymer Eng. Sci., 1968, v. 8, № 3, p. 161—185.

** Cohen M. H., Turnbull D., J. Chem. Phys., 1959, v. 31, № 5, p. 1164—1169.

максимально возможным, т. е. должна быть максимальной энтропия системы. Из этого вполне естественного термодинамического условия вытекает следующий вид распределения свободных объемов:

$$P(v_f') = (c/\bar{v}_f') \exp(-cv^*/\bar{v}_f')$$

где $\bar{v}_f$ — средняя величина свободного объема, приходящегося на одну частицу; c — числовой коэффициент ($1 \geqslant c \geqslant 1/2$), введенный для учета возможного перекрывания соседних свободных объемов.

Для элементарного акта перескока необходимо, чтобы образовалась дырка размером v^*, причем $v^* \approx 10\, v_f'$. Это соотношение для теории в общем виде несущественно, но представляет интерес при сопоставлении масштабов рассматриваемых величин. Вероятность существования дырок, у которых $v_f' > v^*$, можно подсчитать следующим образом:

$$P(v_f' > v^*) = \int_{v^*}^{\infty} P(v_f')\, dv_f' = \exp(-cv^*/\bar{v}_f')$$

Естественно предположить, что текучесть прямо пропорциональна $P(v_f' > v^*)$, а вязкость обратно пропорциональна этой величине. Тогда

$$\eta = A \exp(cv^*/\bar{v}_f') \qquad (2.16)$$

где A — константа.

Величина v^* по смыслу близка к собственному объему молекул. Тогда тождественность формул (2.6) и (2.16) становится очевидной.

Другой теоретический подход к выводу уравнения ВЛФ был предложен Ф. Бики * на основании представления о необходимости согласованного перемещения молекулярно-кинетических единиц при течении линейных полимеров. Основная идея теории Бики сводится к тому, что при элементарном акте течения свободный объем, приходящийся на одну молекулярно-кинетическую единицу, должен превышать некоторое критическое значение. Это полностью совпадает с теорией Кохена — Тернбулла. Существенным шагом вперед в теории Бики явился отказ от модели жидкости, построенной из частиц сферической формы; рассматриваемая им модель жидкости, в которой совершаются кооперированные перемещения длинных нитеподобных частиц, конечно, гораздо реалистичнее отражает истинную структуру полимерной системы.

Две независимые теории — активационная теория и теория свободного объема приводят к существенно различным выводам относительно характера зависимости вязкости от температуры.

Попытка связать две основные теории была предпринята П. Маседо и Т. Литовитцем **. Она основана на формуле (2.1), согласно которой вероятность элементарного акта течения P определяется вероятностью P_v образования дырки и вероятностью P_E накопления

* Bueche F., J. Chem. Phys., 1956, v. 24, № 2, p. 418—420.

** Macedo P. B., Litovitz T. A., J. Chem. Phys., 1965, v. 42, № 1, p. 245—256.

энергии, необходимой для преодоления потенциального барьера перехода частиц из одного равновесного положения в другое. Величина P_v определена в теории Кохена — Тернбулла:

$$P_v = \exp(-cv^*/v_f') \qquad (2.17)$$

Величина P_E рассчитана в активационной теории. Основной результат этих расчетов можно в несколько упрощенной форме представить в виде

$$P_E \approx \exp(-E_v^*/RT) \qquad (2.18)$$

где E_v^* — энергия активации при постоянном объеме.

Поскольку $\eta = A/(P_v \cdot P_E)$, то

$$\eta = A \exp\left(\frac{cv^*}{v_f'} + \frac{E_v^*}{RT}\right). \qquad (2.19)$$

Величина A несколько изменяется с температурой, так как равенство (2.18) приближенное [подробнее см. формулу (2.4)].

Формула (2.19) является естественным обобщением активационной теории и теории свободного объема.

Если, как это делалось выше, принять, что расширение полимера происходит только за счет увеличения свободного объема, тогда как объем, занятый молекулами, при этом не меняется, то из (2.19) получается формула, являющаяся естественным обобщением уравнений Фалчера — Таммана и Аррениуса — Френкеля — Эйринга:

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T - T_0} + \frac{E_v^*}{RT}\right) \qquad (2.20)$$

Если $T \gg T_0$, то формула (2.20) переходит в простейшую экспоненциальную зависимость, т. е. жидкость ведет себя как эйринговская. При $E_v^*/RT \ll v^*/v_f'$ формула (2.20) переходит в формулу Фалчера — Таммана. Очевидно, что, учитывая исходную формулу (2.19) и условие $E_v^*/RT \ll v^*/v_f' \approx v_0/v_f'$, можно получить уравнение ВЛФ. В крайних случаях доминирующую роль играет фактор P_E или P_v. В общем случае следует учитывать оба фактора.

Таким образом, из проведенного рассмотрения следует общее заключение. В области температур, близких к температуре стеклования, определяющее значение имеет свободный объем и его изменение с температурой. При достаточно высоких температурах важное значение приобретает скорость активационных процессов. Поэтому в области температур, близких к T_g, вязкостные свойства полимерных систем хорошо описываются универсальным уравнением ВЛФ, а при повышении температуры более точным оказывается уравнение АФЭ, учитывающее активационный характер процесса течения.

Интересно сопоставление теоретических уравнений для температурной зависимости вязкости с экспериментальными данными. Типичные примеры зависимостей вязкости от температуры для ряда полимеров различной химической природы представлены на рис. 2.3, а для серии растворов полистирола в дибензиловом эфире — на рис. 2.4. Эти данные имеют иллюстративный характер, поскольку

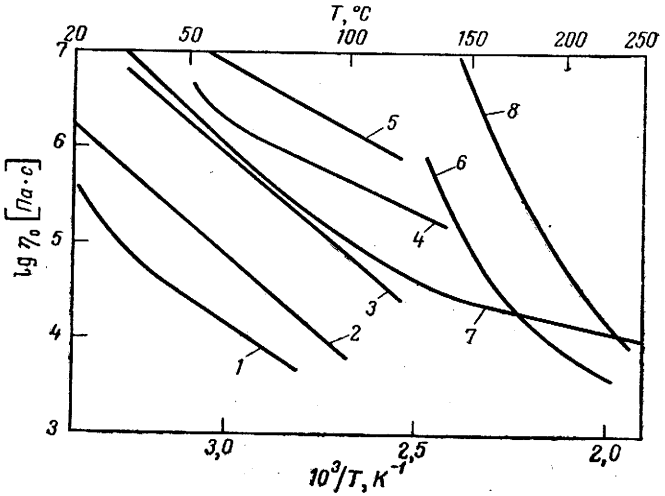


Рис. 2.3. Типичные температурные зависимости вязкости некоторых полимеров:

1 — полиизобутилен, молекулярная масса $\bar{M}_v \approx 8 \cdot 10^4$; *2* — то же, молекулярная масса $1 \cdot 10^5$; *3* — бутилкаучук (молекулярная масса $1 \cdot 10^5$), пластифицированный 15% минерального масла; *4* — натуральный каучук; *5* — бутадиен-стирольный каучук (87 : 23) — юропрен 1500, молекулярная масса $3 \cdot 10^5$; *6* — полиэтилен высокого давления — алкатин 2; *7* — сополимер этилена с пропиленом при 25 °С; *8* — полистирол, молекулярная масса $3{,}6 \cdot 10^5$

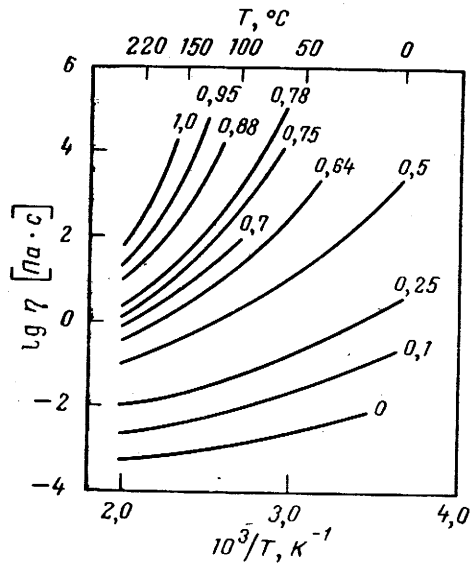


Рис. 2.4. Температурная зависимость вязкости растворов полистирола в дибензиловом эфире. Числа у кривых — массовые доли полимера (см.: Фокса Т. и др. В кн.: Реология. Теория и приложения. Пер. с англ. М., Издатинлит, 1962, с. 541).

зависимость от температуры определяется не только природой полимерной цепи, но и такими факторами, как, например, наличие или отсутствие боковых разветвлений и т. д. Однако данные, приведенные на рис. 2.3 и 2.4, позволяют сразу высказать два соображения: во-первых, зависимость $\eta\ (T)$ в широком диапазоне изменения температуры не описывается уравнением АФЭ; во-вторых, если рассматриваются узкие интервалы изменения температуры, то любой участок зависимости может быть спрямлен и для его характеристики удобно пользоваться понятием «эффективной» энергии активации, вычисленной как $d \ln \eta / d\,(T^{-1})$.

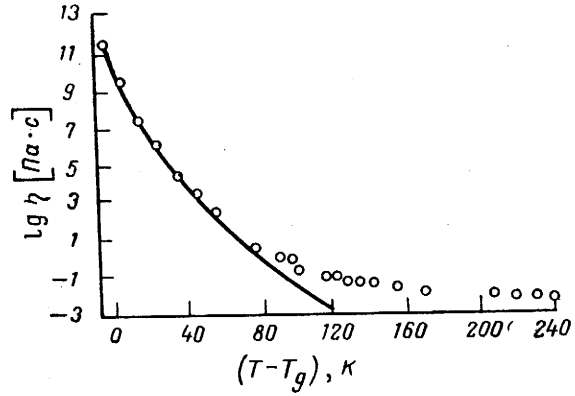


Рис. 2.5. Температурная зависимость вязкости 1,3,5-тринафтилбензола (по данным Т. Фокса с соавторами). Сплошная линия отвечает уравнению (2.14) со значениями параметров: $T_g = 343$ К; $T_0 = 193$ К; $B = 1{,}05 \cdot 10^4$.

Что касается сопоставления экспериментальных данных по температурной зависимости вязкости полимеров с формулой Фалчера — Таммана или ее аналогом — уравнением ВЛФ, то в диапазоне температур порядка 100 °С всегда можно подобрать константу T_0 так, чтобы с помощью этих уравнений удалось описать экспериментальные данные. Однако уже для низкомолекулярных жидкостей, вязкость которых исследуется в очень широком диапазоне температур, формула Фалчера — Таммана оказывается неудовлетворительной, что видно из рис. 2.5, на котором сплошной линией показана зависимость $\lg \eta$ от $(T - T_g)$ для 1,3,5-три-α-нафтилбензола, причем константы указанного уравнения были найдены для области температур $(T - T_g) < 50$ °С.

В заключение следует отметить, что использование уравнения ВЛФ для полимеров оказалось весьма плодотворным и практически удобным приемом обработки экспериментальных данных, поэтому ниже будет подробно рассмотрен вопрос о числовых значениях констант этого уравнения для различных полимеров.

3. Энергия активации течения

3.1. Ньютоновская вязкость. Понятие об энергии активации течения имеет фундаментальное значение для активационной теории течения жидкостей. Большой интерес представляет ее экспериментальное определение и связь между энергией активации, строением полимеров и составом полимерных систем.

Исходя из уравнения (2.3), энергию активации течения определяют как угловой коэффициент прямой, которая представляет зависимость вязкости от температуры в координатах $\ln \eta - T^{-1}$. Положение осложняется, если эта зависимость нелинейная. В таком случае приходится находить зависимость от температуры так называемой «эффективной» (кажущейся) энергии активации. Для каждого заданного значения температуры ее определяют как $d \ln \eta / d(T^{-1})$, по тангенсу угла наклона касательной к кривой, выражающей зависимость $\eta(T)$ в координатах $\lg \eta - 1/T^{-1}$.

Н. И. Шишкин * показал, что во многих случаях величина $d \ln \eta / d(T^{-1})$ линейно зависит от T^{-1}. Тогда функция $\eta(T)$ имеет вид

$$\eta = \eta^0 \exp(-a/b) \exp[(c/b) \exp(b/T)] \qquad (2.21)$$

где a, b и c — эмпирические постоянные; η^0 — размерный множитель, равный 1 Па·с.

Таким образом, энергия активации (в эйринговском смысле) является функцией температуры:

$$E(T) = (RT)(c/b) \exp(b/T) \qquad (2.22)$$

Приведенная формула отражает тот факт, что с понижением температуры энергетические барьеры, которые преодолеваются в элементарном акте течения, повышаются. Это можно объяснить либо образованием новых межмолекулярных связей, либо увеличением числа связей, которые требуется преодолеть при элементарном акте течения.

Уравнение ВЛФ также показывает, что энергия активации течения, определенная согласно уравнению (2.3), должна зависеть от температуры. Действительно, согласно уравнению (2.12)

$$-R \frac{d \ln \eta}{d(T^{-1})} = 2{,}3 C_{1,s} C_{2,s} \frac{RT^2}{(C_{2,s} + T - T_s)^2} \qquad (2.23)$$

т. е. энергия активации непостоянна. Это является следствием того факта, что использование понятия энергии активации и зависимостей, в которые она входит, оправдано лишь достаточно далеко от температуры стеклования.

По смыслу теории Эйринга энергия активации течения должна быть того же порядка, что и теплота испарения $E_{исп}$. Действительно, оказалось, что для многих низкомолекулярных соединений энергия активации вязкого течения составляет примерно $^1/_4$ теплоты их испарения. Очень важная закономерность была установлена для гомологического ряда n-алканов. Для первых членов такого ряда $E = {}^1/_4 E_{исп}$. Однако при увеличении длины цепи величина E начинает постепенно отставать от $^1/_4 E_{исп}$, стремясь к некоторому пределу. Эта закономерность хорошо видна из левой части рис. 2.6.

* Шишкин Н. И., ЖТФ, 1956, т. 26, вып. 7, с. 1461—1481.

В. Каузман и Г. Эйринг, установившие указанную закономерность, предположили, что по мере удлинения молекулы размеры молекулярно-кинетической единицы становятся меньше полной длины молекулы: течение приобретает сегментный характер. Если допустить, что работа, необходимая для образования дырки, в которую

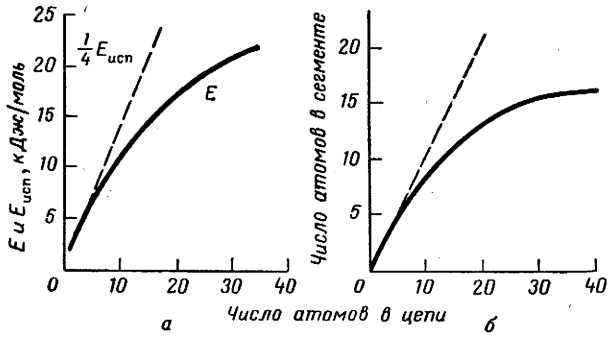


Рис. 2.6. Зависимости энергии активации вязкого течения E и одной четвертой части теплоты испарения $E_{исп}$ ($а$), а также длины сегмента — молекулярно-кинетической единицы течения от числа атомов углерода в молекулах n-алканов ($б$). Пунктирная линия на правом рисунке отвечает равенству числа атомов углерода в сегменте и молекуле n-алканов.

перемещается сегмент, равна по-прежнему четвертой части теплоты испарения частицы, размер которой определяется длиной сегмента, то, пользуясь данными рис. 2.6,*а*, можно найти его длину. Результаты соответствующих расчетов приведены на рис. 2.6,*б*. Пунктирная линия на рис. 2.6,*б* соответствует гипотетическому случаю равенства длин сегмента и молекулы.

На рис. 2.7 приведены результаты экспериментального определения энергии активации течения для гомологических рядов полидиметилсилоксанов и полибутадиенов, содержащих 80% *цис*-звеньев.

Из сказанного выше и данных, показанных на рис. 2.7, следует, что с увеличением длины макромолекулы сегмент составляет все меньшую долю от ее размера. В очень длинных молекулах достигается предельное значение длины сегмента, который для линейных углеводородов включает примерно 20—50 углеродных атомов. Энергия активации вязкого течения углеводорода такой длины составляет 25—29 кДж/моль. Действительно, у высокомолекулярных линейных полиэтиленов (низкого давления) энергия активации — величина порядка 25—29 кДж/моль. Таким образом, можно говорить об энергии активации течения того или иного полимера, не указывая его молекулярной массы, поскольку для полимеров с достаточно большими молекулярными массами энергия активации перестает зависеть от молекулярной массы. Отсюда следует очень важный вывод о том, что энергия активации течения полимеров не зависит от их молекулярно-массового распределения, во всяком случае если они не содержат заметных количеств низкомолекулярных компонентов.

Величины энергии активации течения простых жидкостей выражаются в кДж/моль. Такая же единица измерения используется и для полимеров. В случае высокомолекулярных соединений значение E надлежит относить к молю сегментов. Энергии активации течения некоторых полимеров по числовым значениям могут быть

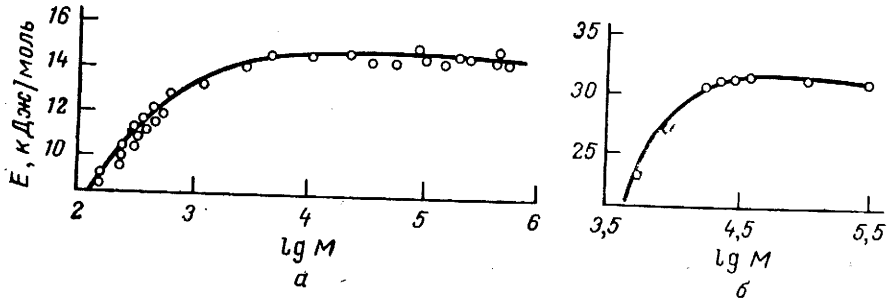


Рис. 2.7. Зависимость энергии активации от молекулярной массы вязкого течения полидиметилсилоксанов (*а*) (Kataoka T., Ueda S., J. Polymer Sci., 1966, B, v. 4, № 5, p. 317—322) и *цис*-полибутадиенов (*б*) (Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Куличихин В. Г., Высокомол. соед., 1968, т. А10, № 11, с. 2522—2530).

соизмеримы с энергиями химических связей в макромолекулах. Это иногда дает повод к высказыванию мнения о том, что течение полимеров в такого рода случаях должно иметь механохимическую природу, т. е. происходить вследствие распада макромолекул, перемещения и рекомбинации радикалов. Хотя механохимические процессы могут действительно сопровождать течение полимеров, но к указанной точке зрения нужно относиться с большой осторожностью, так как возможно осуществление чисто физического механизма течения.

Наименьшей энергией активации течения отличаются высокомолекулярные соединения с высокой гибкостью цепи и слабым межмолекулярным взаимодействием. Сюда относятся полидиметилсилоксаны (15 кДж/моль), *цис*-полибутадиены (17 кДж/моль), линейные полиэтилены (25—29 кДж/моль). Введение боковых заместителей в полимерную цепь увеличивает размеры сегмента и вызывает повышение величины E. Так, переход от полибутадиенов к полиизопренам увеличивает E до 55 кДж/моль. Примерно к этому же приводит статистическая сополимеризация полибутадиена со стиролом. У полипропилена E возрастает по сравнению с линейным полиэтиленом примерно до 46 кДж/моль, при переходе к полиизобутилену она увеличивается до 54—59 кДж/моль. Замена метильного радикала в полипропилене фенильным (в полистироле) удваивает энергию активации течения полимера. Еще выше энергия активации течения фторированных производных полиолефинов и поливинилхлорида. Так, для сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом и поливинилхлорида E оценивается значениями 125 и 145 кДж/моль. Очень высокими значениями энергий активации течения отличаются

производные целлюлозы, которые характеризуются особенно большой жесткостью макромолекулярных цепей.

Из сказанного выше следует, что на величину E оказывают влияние факторы, определяющие гибкость и взаимодействие макромолекул, прежде всего микроструктура цепи, содержание полярных

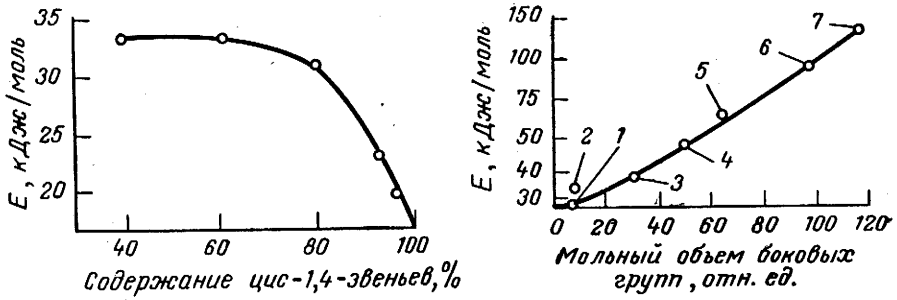


Рис. 2.8. Зависимость энергии активации вязкого течения от содержания *цис*-звеньев в полибутадиене.

Рис. 2.9. Зависимость энергии активации вязкого течения (логарифмическая шкала) линейных полимеров от объема боковых групп:

1 — полиэтилен; *2* — сополимер этилена с бутеном-1; *3* — полипропилен; *4* — полиизобутилен; *5* — поливинилацетат; *6* — полистирол; *7* — поли-α-метилстирол.

групп, распределенные регулярно или случайным образом боковые ответвления и качество растворителя в концентрированных растворах.

Что касается первого из этих факторов, то можно сослаться на значительное повышение энергии активации течения полибутадиенов при увеличении содержания в макромолекулярной цепи *цис*-звеньев * (рис. 2.8).

Величина E весьма чувствительна к наличию разветвлений в цепях линейных полимеров. Так, при переходе от линейных полиэтиленов к полиэтиленам высокого давления, у которых на 100 атомов основной цепи приходится по 5—10 боковых ответвлений, значение E повышается от 25—29 до 38—50 кДж/моль.

Интересная эмпирическая корреляция величины E и объема боковых групп в макромолекулярных цепях линейных полимеров была дана Р. Портером и Дж. Джонсоном ** (рис. 2.9).

Более общий подход к корреляции величин E и характеристик линейных полимеров основан на использовании параметра σ, определяющего термодинамическую гибкость макромолекулярной цепи и вычисляемого из соотношения $\sigma^2 = \overline{L}_0^2/\overline{L}_f^2$ (где $\overline{L}_0^2$ — средне-

* Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Куличихин В. Г., Высокомол. соед., 1968, т. А10, № 11, с. 2522—2530; J. Polymer Sci., 1970, A-2, v. 8, № 3, p. 333—353.

** Porter R. S., Johnson J. F., J. Polymer Sci., 1966, C, № 15, p. 365—371; 373—380.

квадратичное расстояние между концами невозмущенной макромолекулы в тэта-растворителе, $\overline{L_f^2}$ — то же для свободно-сочлененной цепи при фиксированных валентных углах). Указанная корреляция показана на рис. 2.10. Она свидетельствует о том, что определяющее влияние на энергию активации течения полимеров оказывает

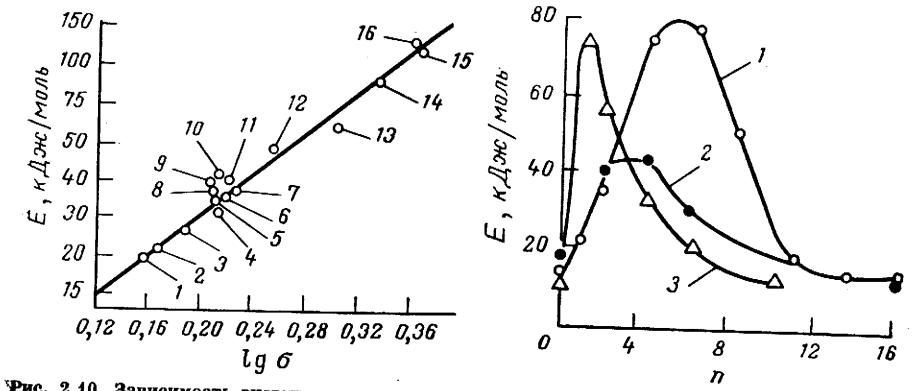


Рис. 2.10. Зависимость энергии активации вязкого течения (логарифмическая шкала) полимеров от фактора, определяющего термодинамическую гибкость их макромолекул:
1 — полидиметилсилоксан; *2* — полибутадиен; *3* — полиэтиленгликолевый эфир; *4* — линейный полиэтилен; *5, 6* — сополимеры этилена с бутеном-1; *7* — полидекаметиленсебацинат; *8* — бутадиен-стирольный каучук; *9* — полипропилен; *10* — поли-ε-капроамид; *11* — натуральный каучук; *12* — полиизобутилен; *13* — поливинилацетат; *14* — полистирол; *15* — поли-4-метилпентен-1; *16* — поли-α-метилстирол.

Рис. 2.11. Зависимость энергии активации вязкого течения поли-α-олефинов от числа атомов углерода n в боковых ветвях:
1 — Porter R. S., Wang I., Knox I. R., J. Polymer Sci., 1970, B, v. 8, № 10, p. 671—675; *2* — Shirayama K., Matsuda T., Kita S., Makromol. Chem., 1971, Bd. 147, S. 155—174; *3* — Combs R. L., Slonaker D. F., Coover H. W., J. Appl. Polymer Sci., 1969, v. 13, № 3, p. 519—534.

гибкость полимерной цепи, ограничивающая ее стерические препятствия вращению и взаимодействие групп атомов.

В связи с тем что низшие полиолефины (полиэтилены и полипропилены) имеют важное практическое значение, было обращено внимание на сопоставление их вязкостно-температурной характеристики с характеристиками других представителей гомологического ряда поли-α-олефинов. Данные ряда авторов, относящиеся к этому вопросу, приведены на рис. 2.11. К сожалению, для высших полиолефинов значения параметра σ неизвестны, и поэтому затруднительно количественно объяснить экстремальный характер зависимости E от длины бокового алкильного радикала. Такой же характер влияния боковых групп в гребнеобразных полимерах на энергию активации течения свойствен также для полиалкилметакрилатов и полиалкилакрилатов *. Значения E полиолефинов при больших длинах боковых радикалов приближаются к значению E, типичному для линейного полиэтилена, а у полиакрилатов—

* Платэ Н. А. и др., Высокомол. соед., 1974, т. А16, № 2, с. 437—444.

для разветвленного полиэтилена; в последнем, по-видимому, сказывается наличие в полиакрилатах карбоксильной группы.

Что касается влияния природы растворителя на энергию активации вязкого течения, то, согласно данным А. А. Тагер с соавторами *, величина E концентрированных растворов оказывается

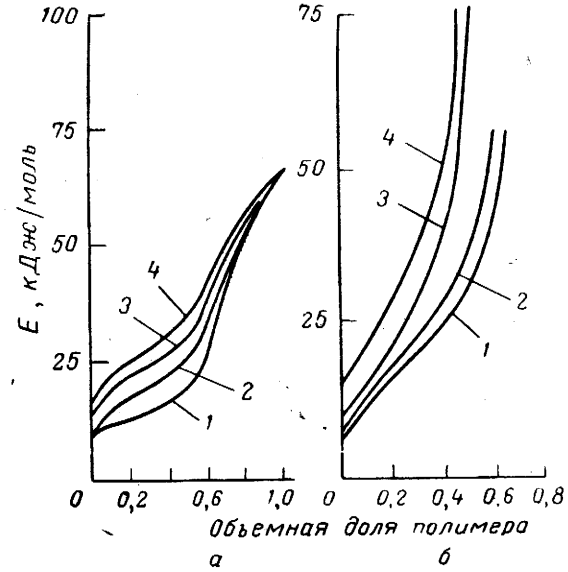


Рис. 2.12. Энергия активации вязкого течения растворов полимеров:
а — полиизобутилен в толуоле (*1*), изооктане (*2*), четыреххлористом углероде (*3*), циклогексане (*4*); *б* — полистирол в этилацетате (*1*), этилбензоле (*2*), четыреххлористом углероде (*3*), декалине (*4*).

большей в тех (плохих) растворителях, в которых проявляется сильное взаимодействие полимерных цепей (рис. 2.12).

3.2. Неньютоновская (эффективная) вязкость. Проведенное обсуждение вопроса о температурной зависимости вязкости относилось к начальной (наибольшей) вязкости, т. е. существование режимов неньютоновского течения никак не учитывалось. Эффективная вязкость является функцией не только температуры, но также напряжения и скорости сдвига. Зависимость вязкости от температуры можно рассматривать, принимая условие $\tau = \text{const}$ или $\dot{\gamma} = \text{const}$; вообще говоря, можно сравнивать значения эффективной вязкости и при других условиях. Величина E_τ может зависеть от того напряжения, при котором она вычисляется, а величина $E_{\dot{\gamma}}$ соответственно —

* Тагер А. А. и др., Высокомол. соед., 1963, т. 5, № 3, с. 432—439; № 5, с. 1404—1410; «Успехи химии», 1967, т. 36, вып. 5, с. 888—910; J. Polymer Sci., 1968, C, № 23, p. 181—192.

от значения скорости сдвига. Обе величины заведомо совпадают в области ньютоновского течения, где энергия активации течения не зависит от напряжения или скорости сдвига.

В самом общем виде связь между E_τ и $E_{\dot\gamma}$ была установлена А. Бестулом и Г. Белчером *. Полный дифференциал $d\eta$ функции $\eta(\tau, T)$ равен

$$d\eta = \left(\frac{\partial\eta}{\partial\tau}\right)_T d\tau + \left(\frac{\partial\eta}{\partial T}\right)_\tau dT$$

Если это равенство разделить на dT и рассмотреть полученное соотношение при условии $\dot\gamma = \text{const}$, то

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial T}\right)_{\dot\gamma} = \left(\frac{\partial\eta}{\partial\tau}\right)_T \left(\frac{\partial\tau}{\partial T}\right)_{\dot\gamma} + \left(\frac{\partial\eta}{\partial T}\right)_\tau$$

После преобразований, учитывая, что $\left(\frac{\partial\tau}{\partial\eta}\right)_{\dot\gamma} = \dot\gamma$, получаем:

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial T}\right)_\tau \Big/ \left(\frac{\partial\eta}{\partial T}\right)_{\dot\gamma} = 1 - \dot\gamma\left(\frac{\partial\eta}{\partial\tau}\right)_T \qquad (2.24)$$

Эта формула Бестула — Белчера легко преобразуется в выражение

$$\frac{E_\tau}{E_{\dot\gamma}} = 1 - \dot\gamma\left(\frac{\partial\eta}{\partial\tau}\right)_T \qquad (2.25)$$

где

$$E_\tau = \frac{\partial \ln\eta}{\partial(T^{-1})}\Big|_{\tau=\text{const}}; \qquad E_{\dot\gamma} = \frac{\partial \ln\eta}{\partial(T^{-1})}\Big|_{\dot\gamma=\text{const}}$$

Формулы (2.24) или (2.25) дают искомую связь между E_τ и $E_{\dot\gamma}$.

При постоянной температуре с ростом напряжения вязкость полимерных систем обычно уменьшается. Это означает, что $(\partial\eta/\partial\tau)_T < 0$ и соответственно из формулы (2.25) следует условие: $E_\tau > E_{\dot\gamma}$.

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что у полимеров в конденсированном состоянии E_τ с погрешностью около 4 кДж/моль является постоянной величиной, не зависящей от τ. Это связано с возможностью построения температурно-инвариантной характеристики вязкости. Во многих практически важных случаях, например для оценки влияния температуры на стабильность технологического процесса переработки полимера, важна, однако, величина $E_{\dot\gamma}$, так как некоторые технологические процессы проводятся при постоянных скоростях сдвига. В этом случае $E_{\dot\gamma}$ передает температурную зависимость вязкости, но ей не следует приписывать какой-либо особый физический смысл.

Формула (2.24) позволяет найти величину $E_\tau/E_{\dot\gamma}$, если известен вид функции $\eta(\tau)$. В сравнительно узком интервале значений τ, притом на достаточном удалении от области режимов течения

* Bestul A. B., Belcher H. V., J. Appl. Phys., 1953, v. 24, № 6, p. 696—702.

для которых вязкость может быть принята равной ее начальному значению, широко используется так называемый степенной закон (см. раздел 7.3 гл. 1 и 5.11 настоящей главы):

$$\eta = K'\tau^{(n-1)/n}$$

где K' и n — постоянные.

Тогда

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial\tau}\right)_T = \left(\frac{n-1}{n}\right)\frac{\eta}{\tau}; \quad \frac{E_\tau}{E_{\dot\gamma}} = \frac{1}{n}$$

У многих полимеров в конденсированном состоянии при высоких скоростях сдвига $n^{-1} \approx 3{,}5$. Следовательно, в этих случаях отношение $E_\tau/E_{\dot\gamma}$ возрастает от значения, равного единице в области ньютоновского течения, до ~3,5. Если полимерная система, например растворы полимеров, обладает областью наименьшей ньютоновской вязкости, то с повышением $\dot\gamma$ отношение $E_\tau/E_{\dot\gamma}$ проходит через максимум и затем снова становится равным единице.

4. Числовые значения констант уравнения ВЛФ; параметры, характеризующие полимерные системы при температуре стеклования

Уравнение ВЛФ и входящие в него константы имеют большое значение, так как определяют не только температурную зависимость вязкости, но и другие характеристики вязкоупругих свойств полимеров, прежде всего времена релаксации. При этом следует помнить, что применение уравнения ВЛФ для описания температурной зависимости времен релаксации предполагает возможность описания вязкоупругих свойств полимерных систем одним характерным временем релаксации.

Многочисленные экспериментальные данные по температурной зависимости вязкости и времен релаксации, обобщенные Дж. Ферри, показывают, что в первом приближении справедлив следующий очень важный вывод: константы уравнения (2.10) универсальны по отношению к большой группе полимеров. А именно при выборе в качестве температуры приведения (отсчета) температуры стеклования T_g эти константы равны $C_{1,g} = -17{,}44$ и $C_{2,g} = 51{,}6$. Если температура начала отсчета лежит на 50 °С выше T_g [т. е. δ в формуле (2.11) равно 50 °С], то $C_{1,s} = -8{,}86$ и $C_{2,s} = 101{,}6$.

В работах школы А. Тобольского в качестве температуры приведения используется температура T_d, определяемая по максимуму производной зависимости характерного времени релаксации от температуры. Обычно T_d отличается от T_g не более чем на 5 °С. При использовании в качестве температуры приведения T_d константы этого уравнения принимают следующие значения: $C_{1,d} = -16{,}1$ и $C_{2,d} = 56$. Таким образом, единственным параметром, определя-

ющим индивидуальные свойства полимера, служит характерная температура приведения T_g, T_s или T_d. В табл. 2.1 приведены значения характерных температур некоторых полимерных систем.

Зависимость $\lg(\eta/\eta_g)$ от $(T-T_g)$, построенная по универсальным значениям констант уравнения (2.10), показана на рис. 2.13. Следует, однако, заметить, что этот график можно использовать только для оценочных, полуколичественных расчетов вязкости в зависимости от температуры. Это определяется влиянием на результаты расчета выбора значения температуры стеклования, а также тем, что константы уравнения (2.10) для конкретных полимерных систем могут отличаться от их универсальных (осредненных) значений.

Неточность в оценке температуры приведения в ± 5 °С приводит к изменению значения (η/η_g) до 3 раз. Общий диапазон показанного на рис. 2.14 изменения (η/η_g) отвечает области применимости уравнения ВЛФ, которая распространяется от T_g до приблизительно $(T_g + 100$ °С). В этой области температур указанное соотношение изменяется примерно в 10^{12} раз. По сравнению с диапазоном изменения вязкости в 10^{12} раз ошибка в 3 раза несущественна, но для конкретных расчетов эта погрешность, конечно, очень велика.

Таблица 2.1. **Значения характерных температур различных полимеров** (по Дж. Ферри, А. Тобольскому и др.)

Полимер	T_g, °С	T_d, °С	T_s, °С
Цис-полибутадиен	—	—106	—
Натуральный каучук	—72	—68	—30
Полиизобутилен	—70	—66	—30
Сополимер этилена с пропиленом (2 : 1)	—59	—56	—
Полипропилен (атактический)	—20	—17	—
Поливинилацетат	—	—	18
Сополимеры бутадиена со стиролом			
75 : 25	—	—	—5
60 : 40	—	—	10
50 : 50	—	—	23
30 : 70	—	—	55
Полистирол (изотактический)	95—100	94	—
Полистирол (атактический)	100	103	135
Полистирол + 62% декалина	—	—	18
Полиметилметакрилат	105	110—113	160
Полиметилакрилат	3—8	15	51
Полибутилметакрилат	22	25	—
Поливинилхлорид	81	77,6	—
Поливинилхлорид + 9,1% диоктилфталата	52	53	—
То же 16,7% »	35	37	—
» 28,6% »	15	15	—
» 37,5% »	—14,2	—10	—
» 44,4% »	—33	—30	—
» 16% этилгексилфосфата	42,6	45	—

Для различных полимеров значения $C_{1,g}$ и $C_{2,g}$ могут значительно отличаться от универсальных. Так, Дж. Ферри приводит такие крайние значения $C_{1,g}$: для поливинилацетата и полиуретана $C_{1,g} = -15{,}6$, для раствора нитрата целлюлозы $C_{1,g} = -26{,}2$; аналогичен порядок разброса значений величины $C_{2,g}$: для поли-*н*-гексилметакрилата $C_{2,g} = 130$, для полигексена-1 $C_{2,g} = 20{,}2$.

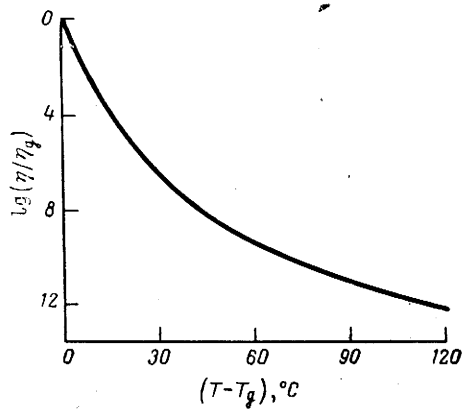


Рис. 2.13. Обобщенная вязкостно-температурная характеристика полимерных систем согласно уравнению ВЛФ.

Таким образом, уравнение типа ВЛФ удовлетворительно описывает экспериментальные данные по температурным зависимостям вязкостных и релаксационных свойств различных полимерных систем. Однако, если требуется получить достаточно точное соответствие эксперимента с расчетной формулой, необходимо принимать значения констант уравнения ВЛФ, отличные от усредненных, универсальных величин, т. е. свои для каждой системы. Хотя проведение количественных расчетов на основе «универсального» уравнения ВЛФ может быть иногда рискованным, представляется важным его использование для полуколичественной оценки некоторых характеристик полимерных систем.

Для проведения таких оценок используются формулы, связывающие $C_{1,g}$ и $C_{2,g}$ с удельным объемом полимера при различных температурах и значениями коэффициентов термического расширения. Прежде всего, пусть в формуле Дулитла $B_0 = 1$. Затем принимается, что расширение полимера выше температуры стеклования происходит полностью за счет увеличения свободного объема, т. е. $v - v_g = v_f - v_{f,g}$. Тогда из формул (2.7) и (2.8) следует, что

$$v_g \alpha_l = v_{f,g} \alpha_0$$

или

$$\alpha_l / \alpha_0 = v_{f,g} / v_g$$

Отношение $(v_{f,g}/v_g)$, обозначаемое через f_g, представляет собой относительную долю свободного объема в полимере при температуре стеклования. Из формулы (2.9) и следующего из нее выражения для коэффициента $C_{1,g}$ вытекает, что

$$C_{1,g} = 0{,}435\,(f_g - 1)\,f_g^{-1}$$

или

$$f_g \approx -0{,}435 C_{1,g}^{-1}$$

Отсюда, принимая универсальное значение константы $C_{1,g}$, можно оценить, какую долю полного объема при температуре стеклования составляет свободный объем. Соответствующий расчет показывает, что $f_g \approx 0{,}025$, т. е. для различных полимеров переходу в стеклообразное состояние отвечает одно и то же значение f_g.

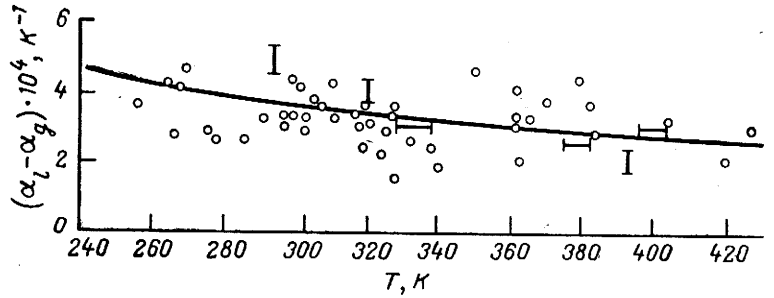


Рис. 2.14. График, иллюстрирующий правило Симхи — Бойера (сплошная кривая) и разброс опытных данных.

Из условия, что расширение жидкости осуществляется только путем увеличения свободного объема, следует, что $\alpha_0 = \alpha_l/f_g$. Пользуясь указанным выше универсальным значением f_g, легко найти универсальное значение коэффициентов теплового расширения: $\alpha_l - \alpha_g \approx \alpha_l \approx 4{,}8 \cdot 10^{-4}$ К$^{-1}$.

Возможны и другие подходы к оценке величины f_g. Так, расчет свободного объема может основываться на определении разности удельного объема системы и наиболее плотной упаковки находящихся в нем молекул, причем наиболее плотная упаковка соответствует удельному объему вещества в кристаллическом состоянии при О К. Р. Хоуард с соавторами * предлагают оценивать как наиболее плотную такую упаковку, при которой внутреннее давление $p_i = (\partial U/\partial v) = 0$ (где U — внутренняя энергия, v — удельный объем).

Условие $p_i = 0$ может быть представлено в форме

$$T(\alpha/\beta) - p = 0$$

где p — внешнее давление; α и β — коэффициенты теплового расширения и изотермической сжимаемости соответственно.

Вычисления, проведенные для *н*-парафинов типа C_5—C_9, показали, что рассчитанный таким образом свободный объем хорошо согласуется со значением свободного объема, полученного по температурной зависимости их вязкости. Аналогичный расчет был выполнен для полистирола, для которого известны результаты детального исследования связи между плотностью, давлением и температурой. Это позволило найти p_i, вычислить наиболее плотную упаковку молекул и отсюда определить f_g. По данным Р. Хоуарда с соавторами, величина f_g полистирола составляет 0,13—0,17. Это существенно выше универсального значения $f_g = 0{,}025$, близкого к значению f_g, вычисленному исходя из температурной зависимости релаксационных свойств полистирола. Значительное расхождение значений f_g, находимых из измерений вязкости и релаксационных характеристик, с одной стороны, и термических характеристик, с другой, ставит общий вопрос о соответствии этих свойств вблизи температуры стеклования полимеров, хотя возможна другая причина указанного расхождения — занятый молекулами объем при температуре стеклования превосходит их объем, отвечающий наиболее плотной упаковке.

Р. Симха и Р. Бойер * предложили оценивать f_g следующим образом. Они приняли, что занятый объем при 0 К может быть найден экстраполяцией удельного объема так, что принимается его линейная зависимость от температуры, а коэффициент расширения равен α_l. Тогда $v_0^* = v_g - \alpha_l T_g$. Здесь v_0^* — объем, занятый молекулами при 0 К. Занятый объем $v_{0,g}$ при температуре стеклования T_g определяется как $v_{0,g} = v_0^*(1 + \alpha_g T_g)$. Отсюда свободный объем $v_{f,g}$ при температуре стеклования равен

$$v_{f,g} = v_g - v_{0,g} = v_g - v_0^*(1+\alpha_g T) = v_g \frac{(\alpha_l - \alpha_g) T_g}{1 + \alpha_l T_g}$$

Таким образом, если принять, что $\alpha_l T_g \ll 1$, то

$$f_g = \frac{v_{f,g}}{v_g} = \frac{\alpha_l - \alpha_g}{1 + \alpha_l T_g} T_g \approx (\alpha_l - \alpha_g) T_g$$

Отсюда следует «правило Симхи — Бойера», основанное на том, что при температуре стеклования $f_g = \text{const}$. Оценка значений $\alpha_l - \alpha_g$ и T_g для ряда полимеров дает в среднем следующее числовое значение этой постоянной:

$$(\alpha_l - \alpha_g) T_g \approx 0{,}113 \qquad (2.26)$$

С. Крауз с соавторами ** сопоставили многочисленные экспериментальные данные для большого числа полимеров и показали (рис. 2.14), что правило Симхи — Бойера является важным приближением. Оно лучше передает действительные связи между константами материала, чем универсальное значение разности $(\alpha_l - \alpha_g)$, вычисляемой из констант уравнения ВЛФ. Универсальное значение $(\alpha_l - \alpha_g)$ равно $4{,}8 \cdot 10^{-4}$ К$^{-1}$, в то время как для различных полимеров значение $(\alpha_l - \alpha_g)$ колеблется в пределах от $2{,}45 \cdot 10^{-4}$ до $9{,}3 \cdot 10^{-4}$ К$^{-1}$.

Правило Симхи — Бойера наиболее хорошо выполняется для гибкоцепных полимеров без объемных боковых заместителей. Введение таких заместителей приводит к систематическим отклонениям

* Haward R. N., Breuer H., Rehage G., J. Polymer Sci., 1966, B, v. 4, № 6, p. 375—378.

* Simha R., Boyer R. F., J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 5, p. 1003—1007.

** Krause S. e. a., J. Polymer Sci., 1965, A, v. 3, № 10, p. 3573—3586.

от правила постоянства величины $(\alpha_l - \alpha_g)T_g$. Согласно Р. Симхе и К. Вайлю *, этот эффект связан с нелинейным характером изменения объема при $T < T_g$. Поэтому величина относительного свободного объема может определяться по-разному в зависимости от способа описания зависимостей α_l и α_g ниже T_g. В этом случае условие стеклования наиболее точно определяется постоянством отношения $(v - v_{l,0})/v$, лежащим в пределах от 0,085 до 0,114. Предельное значение объема $v_{0,l}$ получается экстраполяцией зависимости $v(T)$ из области $T > T_g$ к $T = 0$. Однако проблема корректности способа экстраполяции в области $0 < T < T_g$ остается открытой, хотя согласно Симхе — Вайлю экстраполяция должна основываться на представлении зависимости $v(T)$ в форме $\ln v \sim T^{1/2}$ и соответственно $\alpha_l = \alpha_{l,g}(T/T_g)^{0,5}$, где $\alpha_{l,g}$ — значение α_l при температуре стеклования. Интегрирование последнего соотношения от $T = 0$ до $T = T_g$ дает значение произведения $(\alpha_l T)$ при T_g, равное для некоторых рядов полимеров различного строения одной и той же величине: 0,18.

Таким образом, концепция свободного объема в ее простейшей форме позволяет дать ряд полезных полуколичественных оценок, связывающих температуру стеклования с измеряемыми параметрами материала.

Кроме $C_{1,g}$ и $C_{2,g}$ в формулу ВЛФ входит еще одна константа — это величина вязкости при температуре стеклования η_g. В старых работах принималось, что η_g имеет значение порядка 10^{12} Па·с. Больше того, само понятие температуры стеклования связывалось с представлениями о том, что вязкость жидкости достигает указанного значения. Однако в настоящее время эта точка зрения не может считаться правомочной. Действительно, для полимеров достаточно больших молекулярных масс T_g не зависит от молекулярной массы. Однако вязкость в сильной степени зависит от молекулярной массы M, изменяясь пропорционально $M^{3,5}$ (см. раздел 6 настоящей главы). Отсюда следует, что область температур стеклования не является областью «изовязких» состояний полимеров различных молекулярных масс **.

По-видимому, основой для определения условий достижения температуры стеклования должна быть релаксационная характеристика полимера — значения характерных времен релаксации или отвечающих им модулей упругости, определяемых при выбранном временном режиме нагружения, но не величины вязкости.

5. Аномалия вязкости при установившемся течении

5.1. Введение. Явление аномалии вязкости было обнаружено уже в первых исследованиях полимерных систем. Оно заключается в том, что отношение $\tau/\dot{\gamma} = \eta$, называемое эффективной вязкостью,

* Simha R., Weil C. E., J. Macromol. Sci., 1970, B, v. 4, № 1, p. 215—226.

** Miller A. A., J. Polymer Sci., 1968, A-2, v. 6, № 6, p. 1161—1175.

зависит от напряжения и скорости сдвига, притом так, что с увеличением τ и $\dot{\gamma}$ величина η обычно снижается. Это явление представляет огромный практический интерес, как основная характеристика гидродинамического поведения полимерных систем в реальных условиях их течения. Не меньшее значение явление аномалии вязкости имеет для теории, поскольку оно тесно связано с особенностями структуры этих систем. Поэтому аномалия вязкости изучалась всесторонне — и как механический эффект, и как явление, связанное с составом и строением полимерных систем. Основное внимание в настоящем разделе уделено описанию самого эффекта аномалии вязкости и его внешних проявлений. Проблемы, относящиеся к влиянию молекулярных параметров и состава полимерных систем на это явление, обсуждаются ниже.

В условиях проявления аномалии вязкости режимы установившегося сдвигового течения описываются функцией $f(\tau, \dot{\gamma}) = 0$. Ее графическое изображение называют «кривой течения». Довольно часто опытные данные представляют также в виде зависимостей $\eta(\dot{\gamma})$ или $\eta(\tau)$. Так как при аномалии вязкости $\dot{\gamma}$ изменяется сильнее, чем τ, то зависимость $\eta(\dot{\gamma})$ оказывается более слабой, нежели $\eta(\tau)$.

Рассматриваемые здесь зависимости являются важной физической характеристикой полимерных систем. Они определяются их природой, температурой и давлением. Использование различных типов вискозиметров легко позволяет охватить диапазон изменения $\dot{\gamma}$ в 10^6—10^8 раз, но неоднократно удавалось проводить измерения, когда $\dot{\gamma}$ изменялось в 10^{10}—10^{12} раз. При этом функция течения всегда должна быть инвариантной относительно способа измерения.

В общем случае зависимости $\dot{\gamma}(\tau)$, $\eta(\dot{\gamma})$ или $\eta(\tau)$ имеют S-образный вид, охватывая граничные значения $\eta = \eta_0\big|_{\substack{\tau \to 0 \\ \dot{\gamma} \to 0}}$ и $\eta = \eta_\infty\big|_{\substack{\tau \to \infty \\ \dot{\gamma} \to \infty}}$, что соответствует линейным режимам ньютоновского течения, когда, с одной стороны, при $\dot{\gamma} \to 0$ и $\tau \to 0$, с другой — при $\tau \to \infty$ и $\dot{\gamma} \to \infty$ удовлетворяются условия $\dot{\gamma} \sim \tau$. Необходимо подчеркнуть, что пропорциональность τ и $\dot{\gamma}$, независимость эффективной вязкости от $\dot{\gamma}$ и τ отвечают предельным условиям, рассматриваемых здесь зависимостей. Следовательно, пропорциональность величин τ и $\dot{\gamma}$ и постоянство η в определенных диапазонах значений $\dot{\gamma}$ и τ — это всегда приближенные соотношения, которые строго удовлетворяются только в указанных пределах.

Функции течения и соответственно кривые течения, удовлетворяющие с тем или иным приближением условию достижения постоянных значений η_0 и η_∞, принято называть полными. Для полимерных систем полные кривые течения удается получать только в специальных случаях. Сюда относятся: линейные полимеры в ограниченном диапазоне молекулярных масс; растворы жесткоцепных полимеров (производные целлюлозы и т. п.), гибкоцепных полимеров в хороших

растворителях при невысоких концентрациях, полимеров с пониженной гибкостью цепи (полистирол и т. п.) в относительно плохих растворителях.

Для расплавов полимеров обычно получают только ограниченный участок полной кривой течения. При пользовании линейными шка-

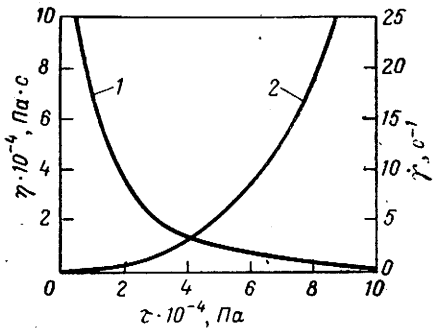


Рис. 2.15. Зависимости эффективной вязкости (*1*) и скорости сдвига (*2*) от напряжения сдвига для типичного образца полипропилена (в линейных координатах).

лами на осях координат зависимости $\eta(\dot{\gamma})$ и $\tau(\dot{\gamma})$ выглядят так, как это показано на рис. 2.15. Поскольку измерения могут охватывать широкий интервал значений переменных, линейные шкалы на осях координат дают круто падающие (поднимающиеся) кривые. Поэтому предпочитают пользоваться двойными логарифмическими координатами. В таких координатах на рис. 2.16 показаны данные, которые использовались для построения рис. 2.15. Тонкие прямые, проведенные под углом 45° к осям координат, представляют собой линии постоянных значений τ или η (рис. 2.16).

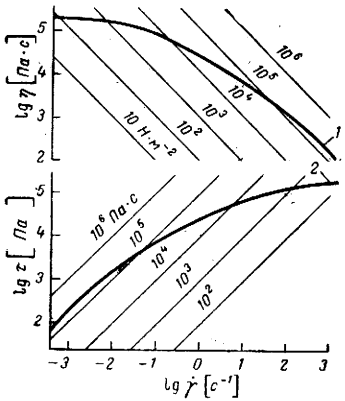


Рис. 2.16. Зависимость эффективной вязкости (*1*) и напряжения сдвига (*2*) от скорости сдвига для типичного образца полипропилена в логарифмических координатах.

Типичные полные кривые течения полимеров и растворов полимеров показаны на рис. 2.17.

В узком интервале изменения переменных кривые течения в двойных логарифмических координатах могут быть аппроксимированы прямой с угловым коэффициентом n, который называют индексом

течения. Иногда пользуются более общим понятием индекса течения, понимая под этим величину $n = d\lg\tau/d\lg\dot{\gamma}$, безотносительно того, является она постоянной или нет.

Явление аномалии вязкости полимерных систем представляет настолько большой теоретический и практический интерес, что неудивительно появление многочисленных теорий, основанных на разных механических и физических гипотезах и представлениях, в которых явление аномалии вязкости связывалось с механизмом вязкого

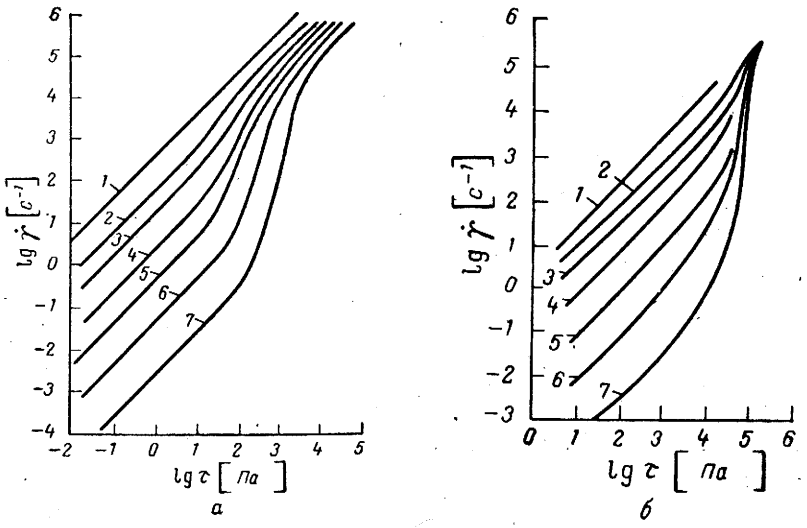


Рис. 2.17. Кривые течения:
а — растворов полиизобутилена в декалине с различным содержанием полимера в растворе, %: *1* — 0; *2* — 0,5; *3* — 11; *4* — 2; *5* — 3; *6* — 5; *7* — 9 (Brodnyan J. G., Gaskins F. H., Philippoff W., Trans. Soc. Rheol., 1957, v. 1, p. 109—118); *б* — полидиметилсилоксанов с молекулярной массой: *1* — 10 300; *2* — 22 000; *3* — 33 400; *4* — 57 000; *5* — 105 000; *6* — 206 000; *7* — 482 000 (Kataoka T., Ueda S., J. Polymer Sci., 1965, A, v. 3, № 8, p. 2947—2954).

течения полимеров. В этих теориях были получены аналитические выражения, описывающие зависимость эффективной вязкости от скорости и напряжения сдвига, а также от молекулярных параметров систем.

Все известные теории аномалии вязкости в полимерных системах можно условно разделить на следующие большие группы, различающиеся по физическому подходу к обсуждаемому эффекту. Это — теории Г. Эйринга и его последователей, связывающие явление аномалии вязкости с влиянием напряжения или скорости сдвига на высоту потенциального барьера, препятствующего переходу молекулярно-кинетических единиц из одного равновесного положения в другое; структурные теории аномалии вязкости, рассматривающие зависимость эффективной вязкости от режима течения как процесс

обратимого (тиксотропного) разрушения — восстановления надмолекулярной структуры полимера; гидродинамические теории, в которых уменьшение эффективной вязкости полимерной системы при повышении скорости сдвига объясняется изменением формы и соответственно сопротивления перемещению макромолекул; ряд теорий

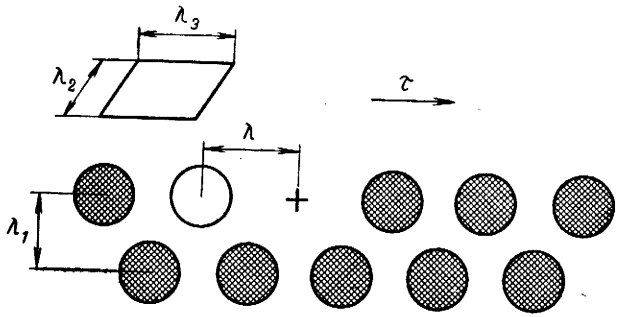


Рис. 2.18. Схема, иллюстрирующая переход через потенциальный барьер молекулярно-кинетической единицы в жидкости (по Г. Эйрингу).

можно назвать формальными, поскольку в них ограничиваются математическим описанием аномалии вязкости вне связи с физической природой этого явления.

Отдавая предпочтение той или иной теории, не следует отбрасывать идеи, лежащие в основе других теорий.

5.2. Теория Эйринга и ее обобщение. Зависимость эффективной вязкости от скорости деформации рассматривается Г. Эйрингом и его сотрудниками в рамках общей теории абсолютных скоростей реакций. Согласно представлениям этой теории элементарный акт течения в жидкости, трактуемой как квазикристаллическое тело, происходит путем перехода через энергетический барьер молекулярно-кинетической единицы, обладающей достаточной для этого энергией. Эти переходы осуществляются постоянно во всех направлениях с равной вероятностью, так что направленное течение отсутствует. Частота переходов, когда нет внешнего силового поля, зависит от высоты потенциального барьера, размеров молекулярно-кинетических единиц и определяется особенностями строения жидкости и температурой. Согласно представлениям теории абсолютных скоростей реакций частота перескоков может быть выражена следующим образом:

$$\nu_0 \sim \exp(-E/kT) \qquad (2.27)$$

где E — энергия активации течения, определяемая высотой потенциального барьера; T — абсолютная температура; k — постоянная Больцмана.

Схема процесса перехода через потенциальный барьер в модельной системе, представляющей собой набор сферических частиц, показана на рис. 2.18. Выбор в качестве модели молекулярно-кинетической единицы сферической частицы несуществен, поскольку форма частиц нигде не учитывается при расчете, и сделано это лишь для наглядности.

Приложение внешнего напряжения τ создает усилие, действующее на каждую молекулярно-кинетическую единицу, равное $\tau(\lambda_2\lambda_3)$, так как $(\lambda_2\lambda_3)$ — это средняя величина площадки, приходящейся на каждую единицу. Пусть расстояние между двумя соседними равновесными положениями λ, тогда сила $\tau(\lambda_2,\lambda_3)$ совершает работу на расстоянии $\lambda/2$, т. е. при перемещении до вершины симметричного потенциального барьера. Эта работа $A = 0{,}5\,\tau(\lambda\lambda_2\lambda_3)$. Таким образом, действие внешней силы эквивалентно снижению высоты потенциального барьера в направлении действия силы на величину A. Нетрудно видеть, что при перемещении молекулярно-кинетической единицы в направлении, обратном направлению действия силы приходится затрачивать дополнительную энергию, также равную A, т. е. высота потенциального барьера повышается на величину $0{,}5\,\tau(\lambda\lambda_2\lambda_3)$. Сказанное поясняется рис. 2.19.

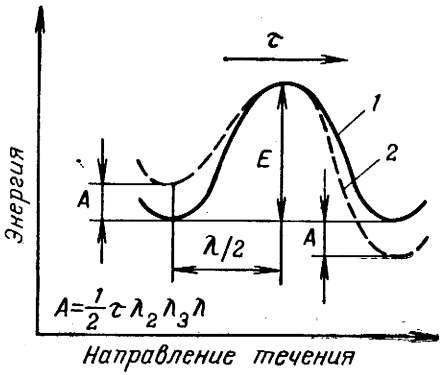


Рис. 2.19. Схема, показывающая деформацию потенциального барьера под влиянием сдвига в жидкости (по Г. Эйрингу):
1 — в отсутствие внешней силы; *2* — под действием внешней силы.

Из-за изменения высоты потенциальных барьеров изменяется частота переходов как в направлении действия силы, так и в противоположном направлении. Это вызывает сдвиг динамического равновесия между переходами в разных направлениях и приводит к возникновению направленного течения.

Частоту переходов в направлении действия силы и в противоположном направлении (соответственно ν_+ и ν_-) легко подсчитать:

$$\nu_+ \sim \exp[-(E-A)/kT]$$

$$\nu_- \sim \exp[-(E+A)/kT]$$

или

$$\nu_+ \sim \nu_0 \exp(A/kT)$$

$$\nu_- \sim \nu_0 \exp(-A/kT)$$

При каждом переходе молекулярно-кинетическая единица проходит расстояние λ, так что суммарное перемещение в единицу времени составляет:

$$\Delta u = \lambda\nu_0[\exp(A/kT) - \exp(-A/kT)] = 2\lambda\nu_0 \operatorname{sh}(\tau\lambda\lambda_2\lambda_3/2kT) \qquad (2.28)$$

где ν_0 — число переходов в единицу времени в жидкости, когда отсутствует действие внешней силы.

Величина Δu, определяемая формулой (2.28), представляет собой, по существу, разность скоростей двух соседних слоев, так как под действием напряжений τ происходит не что иное, как взаимное

перемещение соседних слоев жидкости. Если теперь определить величину эффективной вязкости следующим очевидным равенством:

$$\eta = \frac{\tau}{\Delta u/\lambda_1},$$

то легко видеть, что

$$\eta = \frac{\tau\lambda_1}{2\lambda\nu_0 \operatorname{sh}(\tau\lambda\lambda_2\lambda_3/2kT)} \qquad (2.29)$$

В этом выражении явно заложена зависимость эффективной вязкости от режима деформирования, т. е. от приложенного напряжения, так как $\eta = \eta(\tau)$.

Величина λ_1 не равна строго $\lambda/2$, но во всяком случае это величины одного порядка, поэтому в первом приближении можно положить, что $\lambda_1 = \lambda/2$, и тогда произведение $\omega = \lambda_1\lambda_2\lambda_3$ представит собой эффективный объем молекулярно-кинетической единицы. Поэтому уравнение (2.29) можно записать в виде

$$\eta = \eta_0 [z/\operatorname{sh} z] \qquad (2.30)$$

где $z = \tau\omega/kT$; $\eta_0 = kT/4\nu_0\omega$ — постоянная представляющая собой начальную вязкость.

Формула (2.30) получена в предположении, что процесс перехода молекулярно-кинетических единиц из одного равновесного положения в другое можно рассматривать как одномерное движение, т. е. что под действием напряжения τ изменяется только частота переходов «вперед» и «назад». Между тем учет возможности переходов в направлениях, составляющих некоторый угол с направлением действия силы, приводит к уточнению формулы (2.30). Соответствующие расчеты, выполненные Г. М. Бартеневым *, позволили получить следующую формулу:

$$\eta = \eta_0 \left[\frac{1}{3} z^3/(z \operatorname{ch} z - \operatorname{sh} z)\right] \qquad (2.31)$$

где

$$z = \omega\tau/kT$$

На рис. 2.20 кривые *1* и *2* соответствуют формулам (2.30) и (2.31), а кривая *3* представляет экспоненциальную зависимость

$$\eta(z) = \eta_0 \exp(-z)$$

иногда используемую для описания аномалии вязкости полимерных систем.

Особый интерес представляет исследование поведения функций $\eta(z)$ при $z \to 0$, или, что то же самое, при $\tau \to 0$.

В этом случае из обеих формул (2.30) и (2.31) следует, что при достаточно малых τ удовлетворяется условие $\eta = \eta_0 = \text{const}$, т. е. $\eta_0 = \lim_{\tau \to 0} \eta$ и действительно η_0 — начальная вязкость.

* Бартенев Г. М., ЖФХ, 1955, т. 29, вып. 11, с. 1007—1017.

Значения z, при которых начинаются заметные отклонения от режима ньютоновского течения, можно оценить по (2.30) или по (2.31). По формуле Эйринга $\eta \approx \eta_0$, если $z \ll \sqrt{6}$, а по формуле Бартенева это имеет место при $z \ll \sqrt{10}$. Практически жидкость ведет себя как ньютоновская, согласно представлениям теории Эйринга — Бартенева, при $z < 0{,}3$, что хорошо видно из рис. 2.20.

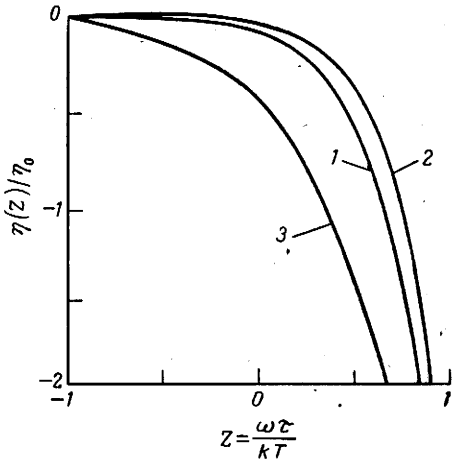


Рис. 2.20. Сопоставление графиков функций, описывающих аномалию вязкости по теории Эйринга (*1*) и по теории Эйринга — Бартенева (*2*), с экспоненциальной зависимостью (*3*).

Формулы (2.30) или (2.31) можно рассматривать как однопараметрические зависимости (η/η_0) от z или τ. Параметром является величина (ω/kT), где ω — объем кинетической единицы, который поддается, по крайней мере, ориентировочной оценке.

Если принять, что длина молекулярно-кинетической единицы соответствует длине кинетического сегмента течения, то для карбоцепных полимеров это соответствует не более чем 30—40 углеродным атомам основной цепи, или 35—40 Å. Расстояние между цепями в полимере составляет примерно 5 Å. Отсюда получается, что $\omega \approx \approx 10^{-21}$ см^3. Следовательно, даже при τ порядка 10^6 Па, что близко к границам экспериментальных возможностей при измерении вязкости, величина z остается достаточно малой для того, чтобы еще не обнаруживалась аномалия вязкости. Однако явление аномалии вязкости часто наблюдается при неизмеримо меньших напряжениях сдвига. Объяснение этому противоречию, предложенное Г. М. Бартеневым *, состоит в том, что теория Эйринга относится к системам с неизменным строением, тогда как при течении полимерных систем могут происходить существенные изменения их структуры, т. е. он предложил перейти к структурной (тиксотропной) теории аномалии вязкости.

Независимо от теоретического обоснования уравнение (2.29) можно использовать для обработки экспериментальных данных, представив его в виде

$$\eta/\eta_0 = B\tau \operatorname{arsh}(B\tau) \qquad (2.32)$$

$$\eta = A\tau \operatorname{arsh}(B\tau) \qquad (2.32a)$$

Здесь B эмпирическая постоянная, которая может и не быть связанной со строением исследуемой системы и теми физическими идеями,

* Бартенев Г. М., Высокомол. соед., 1964, т. 6, № 12, с. 2155—2162.

которые были заложены в активационной теории при выводе уравнения (2.29). Тогда формула (2.32) должна рассматриваться как чисто эмпирическая.

Выражения типа (2.32) довольно часто применяются в литературе для количественного описания экспериментальных данных по вязкости полимерных систем. Как было показано выше, жидкость, вязкостные свойства которой описываются формулой типа (2.32), характеризуется начальной вязкостью $\eta_0 = A/B$. Но при $\tau \to \infty$ значение $\eta = 0$, что нереально.

Уравнение (2.32) может быть записано различным образом. Так, для расчетов иногда удобнее иметь зависимость вязкости не от напряжения, а от скорости сдвига. Тогда

$$\eta = (B\dot{\gamma})^{-1} \ln\left[A\dot{\gamma} + \sqrt{(A\dot{\gamma})^2 + 1}\right] = (A/B)\,(A\dot{\gamma})^{-1}\ \mathrm{arsh}\ (A\dot{\gamma}) = \eta_0\,(A\dot{\gamma})^{-1}\ \mathrm{arsh}\ (A\dot{\gamma}) \qquad (2.32б)$$

Можно получить зависимость напряжений от скоростей сдвига, т. е. функцию $\tau(\dot{\gamma})$:

$$\tau = B^{-1} \ln\left[(A\dot{\gamma}) + \sqrt{(A\dot{\gamma})^2 + 1}\right] = B^{-1}\ \mathrm{arsh}\ (A\dot{\gamma}) \qquad (2.32в)$$

Или, наоборот, зависимость скорости сдвига от напряжения:

$$\dot{\gamma} = A^{-1}\,\mathrm{sh}\,(B\tau) \qquad (2.32г)$$

Формулы типа (2.32) качественно правильно передают особенности аномалии вязкости полимерных систем. Поэтому, подбирая значение параметра B, нередко удавалось с помощью формул (2.32) описывать экспериментальные данные, полученные в не слишком широком диапазоне изменения условий деформирования.

Однако во многих случаях, подбирая только один параметр, не удается правильно представить ход кривых течения. Это становится особенно наглядным при расширении диапазона скоростей сдвига. Поэтому были предприняты попытки обобщения формулы Эйринга *. Идея такого обобщения состоит в том, что предполагается наличие различных типов молекулярно-кинетических единиц, каждая из которых обладает характерными размером x_i и значением времени релаксации θ_i. При этом существуют также молекулярно-кинетические единицы, совокупность которых ведет себя как ньютоновская жидкость. Тогда получается следующее выражение:

$$\eta = \sum_{i=1}^{N} \frac{x_i\theta_i}{B_i} \frac{\mathrm{arsh}\,(\dot{\gamma}\theta_i)}{(\dot{\gamma}\theta_i)} \qquad (2.33)$$

При $N = 1$ формула (2.33) вырождается в исходную формулу Эйринга.

* Reed T., Eyring H., J. Appl. Phys., 1955, v. 26, № 7, p. 793—800; 800—809.

В обобщении уравнения Эйринга, известном под названием формулы Пауэлла — Эйринга, принимается, что полимер состоит из частиц, которые при любых напряжениях ведут себя как ньютоновская жидкость, и из частиц, обусловливающих неньютоновское поведение системы:

$$\eta = \frac{x_1\theta_1}{B_1} + \frac{x_2\theta_2}{B_2} \frac{\mathrm{arsh}\,(\dot{\gamma}\theta_2)}{(\dot{\gamma}\theta_2)} \qquad (2.34)$$

или

$$\eta = \eta_\infty + \eta_1\,[\mathrm{arsh}\,(\dot{\gamma}\theta_2)]/(\dot{\gamma}\theta_2)$$

где η_∞, η_1 и θ_2 следует рассматривать как три экспериментально определяемые константы.

Существенно, что при $\dot{\gamma} \to 0$ удовлетворяется условие $\eta = \eta_0 = \eta_\infty + \eta_1 = \mathrm{const}$ и так как $\eta_\infty \ll \eta_1$, то $\eta_0 = \eta_1$, т. е. величина η_1 имеет смысл начальной вязкости. При $\dot{\gamma} \to \infty$ значение $\eta = \eta_\infty = \mathrm{const}$, где η_∞ — наименьшая ньютоновская вязкость. Отсюда следует, что формула Пауэлла — Эйринга качественно описывает поведение аномально-вязких жидкостей. Поэтому уравнение (2.34) в принципе может применяться для описания вязкостных свойств многих практически важных систем, в частности растворов полимеров, в которых наблюдаются обе ньютоновские вязкости. В качестве следующего обобщения формулы (2.32) предложено уравнение Ри — Эйринга, в котором рассматриваются уже три вида «текущих групп», и т. д. Наконец, обобщение идей Ри и Эйринга было доведено * до логического конца допущением, что существует непрерывное распределение молекулярно-кинетических единиц по временам релаксации, и, следовательно, сумма в формуле (2.33) должна заменяться интегралом:

$$\eta = \dot{\gamma}^{-1} \int_0^\infty F(\theta)\ \mathrm{arsh}\,(\dot{\gamma}\theta)\,d\theta$$

Таким образом, явление аномалии вязкости связывается с существованием непрерывного набора (спектра) молекулярно-кинетических единиц с различными характерными временами релаксации.

Многопараметрические уравнения типа Пауэлла — Ри — Эйринга, а тем более записанная формула, в которую входит непрерывное распределение параметров, могут описывать практически любые экспериментальные данные по зависимости эффективной вязкости от напряжений и скоростей сдвига. Это достигается соответствующим подбором числовых значений параметров. В ряде экспериментальных работ можно найти примеры успешного применения формул (2.32)—(2.34) для описания вязкостных свойств различных полимерных систем.

Уравнение (2.29) основано на серьезных теоретических соображениях, но уже уравнение (2.32) практически применяется как чисто

* Fauchier J. A., J. Appl. Phys., 1961, v. 32, № 11, p. 2336—2338.

эмпирическое. Это тем более относится к формулам Пауэлла — Ри — Эйринга. Уравнения, содержащие три, а тем более шесть-семь параметров, подлежащих экспериментальному определению, нельзя рассматривать как имеющие молекулярно-кинетическое обоснование. Однако основное принципиальное ограничение применимости к полимерным системам теории Эйринга и различных ее обобщений связано с тем, что все они относятся к описанию свойств чистовязкой жидкости. В этой группе теорий вязкостные свойства не связываются с другими фундаментальными свойствами полимеров, с их вязкоупругостью и высокоэластичностью. Поэтому обсуждавшиеся выше уравнения не ставятся в соответствие и даже не предполагается возможности сопоставления аномалии вязкости с другими характеристиками полимерных систем. Это лишает теоретический подход, развиваемый в активационной теории, желаемой физической общности описания всего комплекса механических свойств полимеров, как следствия особенностей их строения.

В заключение следует все же отметить значение, если не самой теории, то подхода, связанного с концепцией Эйринга. Эта была первая попытка объяснить аномалию вязкости, как следствие особенностей строения вещества и физических процессов, происходящих в нем при приложении нагрузки. Идеи этого подхода широко используются в самых различных теориях аномалии вязкости полимерных систем.

5.3. Структурные теории вязкости. Представления о том, что понижение эффективной вязкости с увеличением скорости сдвига обусловлено постепенно углубляющимся разрушением структуры полимерной (или вообще любой аномально-вязкой) системы, развивались начиная с первых работ, в которых был описан этот эффект. Более того, один из первых исследователей явления аномалии вязкости — В. Оствальд (1925 г.) нелинейную часть кривой течения назвал «структурной ветвью», а эффективную вязкость, зависящую от скорости сдвига — «структурной вязкостью». Эти термины сохранились и до настоящего времени.

В ранних работах явление аномалии вязкости обычно наблюдалось и изучалось на примере двухфазных систем. Поэтому представление о том, что твердая фаза образует пространственную структуру в жидкой фазе и что эта структура может разрушаться под действием внешних нагрузок (напряжений), казалось вполне естественным. Для таких систем под разрушением структуры следует понимать прежде всего распад коагуляционных структур, образованных взаимодействующими частицами дисперсной фазы.

В полимерных системах наличие пространственной структуры обусловлено прежде всего формой макромолекул. Их огромная длина в сочетании с гибкостью, наличием внутри- и межмолекулярных взаимодействий — все это приводит к образованию разнообразных элементов структуры: зацеплений, узлов, обусловленных межмолекулярным взаимодействием, и образований типа зародышей кристаллической фазы.

Явление аномалии вязкости можно рассматривать как эффект, связанный с изменением структуры системы под влиянием деформирования без учета природы взаимодействия частиц, образующих эту структуру. Важно только наличие определенного числа специфических контактов и связей частиц, вследствие чего система в целом представляет пространственную сетку. Деформирование разрушает некоторые из этих связей, что делает возможным установившееся течение системы.

Согласно концепции, развивавшейся П. А. Ребиндером и его школой, эффективная вязкость определяется равновесной степенью разрушения структуры системы, достигаемой по завершении предстационарной стадии деформирования. Эта равновесная степень разрушения структуры определяется в функции напряжения так:

$$\alpha = [\eta_0 - \eta(\tau)]/(\eta_0 - \eta_\infty)$$

где $\eta(\tau)$ — эффективная вязкость при заданном напряжении; η_0 — наибольшая ньютоновская вязкость, отвечающая начальной (неразрушенной) структуре; η_∞ — наименьшая ньютоновская вязкость, которая достигается при предельном разрушении структуры.

В этой концепции остается открытым вопрос о форме зависимости вязкости от напряжения сдвига. Он не может быть решен на основании общей схемы рассуждений без конкретизации природы связей. Поэтому зависимость η/τ обычно используется в форме, предлагаемой активационной теорией Эйринга, т. е. структурный подход при объяснении аномалии вязкости сближается с активационной теорией Эйринга и эффект изменения структуры с физической точки зрения трактуется как искажение формы потенциальных барьеров в соответствии с оригинальной концепцией Эйринга.

Последовательное развитие представлений о течении как о процессе, аналогичном химической реакции, протекающей в прямом (разрушение связей) и обратном (восстановление связей) направлениях, приводит к возможности формулировки соответствующего кинетического уравнения. Принимается, что приложение внешней нагрузки сдвигает равновесие процесса. Такая трактовка процесса течения в духе идей Г. Эйринга и П. А. Ребиндера связывает эффект аномалии вязкости с тиксотропными превращениями в системе и позволяет дать кинетическую интерпретацию не только режиму установившегося течения, но и предстационарной стадии деформирования.

5.4. Теория Денни — Бродки *. В этой теории принимается, что деформирование влияет на динамическое равновесие в структурированных тиксотропных системах так, что оно увеличивает скорость разрушения связей, не влияя на скорость их восстановления.

* Denny D. A., Brodkey R. S., J. Appl. Phys., 1962, v. 33, № 7, p. 2269—2274; Kim H. T., Brodkey R. S., A. I. Ch. E. Journal, 1968, v. 14, № 1, p. 61—68.

Процесс самопроизвольного тиксотропного разрушения — восстановления связей в структурированной системе в отсутствие внешнего воздействия — можно описать так:

$$-\frac{dN_t}{dt}=k_1N_+^n-k_2N_-^m \qquad (2.35)$$

где N_+ и N_- — концентрация неразрушенных и разрушенных связей; k_1 и k_2 — константы скоростей процессов разрушения и восстановления связей; n и m — константы, которые по аналогии с химическими реакциями определяют порядок реакций процессов разрушения и восстановления связей; t — время.

Вязкость системы определяется числом связей, сохраняющихся в системе в данный момент времени. Естественно предположить, что концентрация неразрушенных связей определяет удаленность состояния системы от состояния предельного разрушения, которое характеризуется величиной η_∞. Тогда

$$N_t=[\eta(t)-\eta_\infty]/(\eta_0-\eta_\infty)$$

и соответственно

$$N_-=[\eta_0-\eta(t)]/(\eta_0-\eta_\infty)$$

где $\eta(t)$ — вязкость в момент времени t.

Под влиянием деформирования происходит сдвиг динамического равновесия процессов разрушения и восстановления связей, степень разрушения структуры увеличивается. При течении со скоростью сдвига $\dot\gamma$ уравнение (2.35) принимает следующий вид:

$$\frac{1}{\eta_0-\eta_\infty}\left(-\frac{d\eta}{dt}\right)=k_1\left(\frac{\eta-\eta_\infty}{\eta_0-\eta_\infty}\right)^n\dot\gamma^p-k_2\left(\frac{\eta_0-\eta}{\eta_0-\eta_\infty}\right)^m \qquad (2.36)$$

где p — константа, определяющая влияние скорости сдвига на процесс разрушения молекулярных связей в системе.

По достижении установившегося течения должно существовать равновесие между процессами разрушения и восстановления связей в системе. Этому отвечает условие: $(d\eta/dt) = 0$. Тогда вязкость в установившемся режиме течения определяется из уравнения

$$k_1\left(\frac{\eta-\eta_\infty}{\eta_0-\eta_\infty}\right)^n\dot\gamma^p=k_2\left(\frac{\eta_0-\eta}{\eta_0-\eta_\infty}\right)^m \qquad (2.37)$$

Таким образом, зная константы k_1, k_2, n, m, p, η_0, η_∞, можно оценить зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига.

Наличие большого числа констант, не поддающихся теоретической оценке, является существенным недостатком рассматриваемой теории. Их определение должно проводиться по результатам эксперимента. Более того, одни и те же экспериментальные данные могут удовлетворительно описываться, если принимать для констант m и n различные значения. Величина константы p, судя по расчетам, проведенным авторами теории, может изменяться в довольно широ-

ком диапазоне и возможность ее теоретической оценки вообще крайне сомнительна.

Наконец, слабой стороной теории является допущение, что все связи в структурированной системе одинаковы, что противоречит реальной картине.

5.5. Теория Бартенева — Ермиловой *. В этой теории, развитой для дисперсных систем, принимается активационный механизм течения. Однако параметры этого процесса зависят от изменения структуры систем под влиянием деформирования. Сказанное можно пояснить следующим образом. Аномалия вязкости определяется двумя безразмерными характеристиками (η/η_0) и $(\dot\gamma\theta)$, где θ — некоторое характерное время релаксации элементов структуры, причем поведение системы может описываться набором независящих друг от друга времен релаксации. Существенно то, что θ есть функция $\dot\gamma$. Это определяется тиксотропным механизмом влияния процесса деформирования на структуру и свойства дисперсных систем. Тогда

$$\eta/\eta_0=f[\dot\gamma\theta(\dot\gamma)] \qquad (2.38)$$

В рассматриваемой теории используется экспоненциальная зависимость θ от $\dot\gamma$. Что касается функции f, то она определяется согласно активационной теории [см., например, формулу (2.33)].

Подбором соответствующих констант, входящих в выражения для функции $f(\dot\gamma\theta)$, можно описать различные наблюдаемые кривые течения и тем самым придать количественную определенность активационно-структурной теории. Открытым пока остается вопрос о зависимости этих констант от реальной структуры дисперсных систем и характера протекающих в них процессов тиксотропного структурообразования.

Следует отметить, что идеи, заложенные в теориях Денни — Бродки и Бартенева — Ермиловой, применимы и к полимерным системам, поскольку в этих теориях не конкретизируется природа структурных связей, разрушающихся при течении. Однако, как уже отмечалось выше, подход с позиций активационной теории не учитывает специфику вязкоупругих свойств этих систем.

5.6. Теория Леонова **. Интегральной феноменологической характеристикой систем, проявляющих вязкоупругость, является их релаксационный спектр. Рассматриваемая теория исходит из предположения, что изменения вязкости при деформировании тиксотропных систем, обусловленные обратимыми структурными превращениями в них, отражают изменения релаксационных спектров.

---

* Бартенев Г. М., Ермилова Н. В., Коллоид. ж., 1967, т. 29, № 6, с. 771—778; 1968, т. 30, № 5, с. 662—668; 1969, т. 31, № 2, с. 169—175.

** Леонов А. И., Виноградов Г. В., ДАН СССР, 1964, т. 155, № 2, с. 406—409; Леонов А. И., Ж. прикл. мех. и техн. физ., 1964, № 4, с. 78—90.

В линейной теории вязкоупругости [см. формулу (1.98)] вязкость выражается интегралом вида $\int_0^\infty \theta F(\theta) d\theta$, не зависящим от режима деформирования. Если в результате внешнего воздействия релаксационные свойства системы изменяются, то, обобщая формулу (1.98), вязкость можно выразить следующим образом:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \int_0^\infty \theta F(\theta, \dot{\gamma})\, d\theta \qquad (2.39)$$

Здесь $F(\theta, \dot{\gamma})$ — измененный эффективный релаксационный спектр, зависящий от скорости сдвига и характеризующийся тем, что при $\dot{\gamma} \to 0$ спектр $F(\theta, \dot{\gamma})$ переходит в начальный спектр $F_0(\theta) = F(\theta, 0)$, соответствующий начальному — недеформированному состоянию системы. Этому состоянию отвечает $\eta = \eta_0 = \int_0^\infty \theta F_0(\theta) d\theta$.

Формула, аналогичная (2.39), может быть записана также через спектр распределения частот релаксации:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \int_0^\infty s^{-1} N(s, \dot{\gamma})\, ds \qquad (2.39а)$$

В теории Леонова делается предположение, что в простейшем случае спектр $F(\theta, \dot{\gamma})$ имеет вид

$$F(\theta, \dot{\gamma}) = \begin{cases} F_0(\theta) & \text{при } \theta < \theta_m(\dot{\gamma}) \\ 0 & \text{при } \theta \geqslant \theta_m(\dot{\gamma}) \end{cases} \qquad (2.40)$$

Здесь $\theta_m(\dot{\gamma})$ — функция тиксотропии. Она определяет условия ступенчатого усечения начального релаксационного спектра под действием деформирования при времени релаксации θ_m.

Используя понятие функции тиксотропии, можно записать следующее выражение для вязкости:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \int_0^{\theta_m(\dot{\gamma})} \theta F_0(\theta)\, d\theta$$

В первом приближении можно принять, что $\theta_m = \dot{\gamma}^{-1}$, т. е. при установившемся течении вязкоупругих полимерных систем осуществляется разрушение тех структурных элементов в системе, которые ответственны за релаксационные процессы, происходящие с частотами, численно меньшими заданной скорости сдвига $\dot{\gamma}$.

Теория лучше согласуется с опытными данными, если принять * $\theta_m^{-1} = a(\dot{\gamma})/\dot{\gamma}$. Здесь $a(\dot{\gamma})$ функция скорости сдвига, изменяющаяся от 1 до ≈ 5 при изменении $\dot{\gamma}$ на несколько десятичных порядков.

* Леонов А. И., Малкин А. Я., Ж. прикл. мех. и техн. физ., 1965, № 4, с. 107—110; Изв. АН СССР. Сер.: Мех. жидкости и газа, 1968, № 3, с. 184—189.

Более точное количественное рассмотрение показывает *, что изменение начального релаксационного спектра под влиянием деформирования полимерных систем происходит путем параллельного смещения длинновременной границы спектра, как это схематически показано на рис. 2.21 (для частотного спектра — на рис. 2.21, *б*).

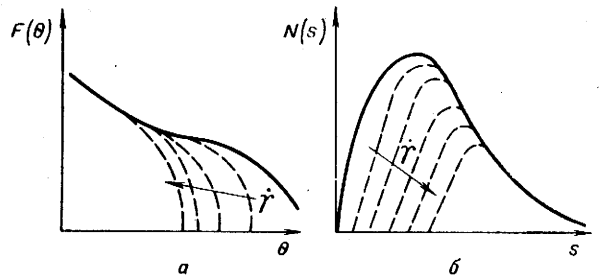


Рис. 2.21. Изменение спектров распределения времен (*а*) и частот (*б*) релаксации под влиянием сдвига. Сплошные линии — начальные спектры; пунктирные линии — эффективные спектры, измененные под влиянием увеличения скорости сдвига.

5.7. Теория Грессли **. Эта теория основана на феноменологической концепции сеточного строения полимерных систем. Узлы пространственной сетки возникают в результате контакта длинных гибких макромолекул. У. Грессли не рассматривает природу узлов. В полимерных системах в покое они образуются и разрушаются под действием теплового движения, так что при постоянной температуре устанавливается динамическое равновесие.

У. Грессли принимает, что процесс образования узлов при контактировании макромолекул характеризуется индукционным периодом, после завершения которого наступает очень быстрое увеличение числа узлов, и затем происходит асимптотическое приближение к состоянию равновесия. Важным упрощающим допущением является предположение, что скорость увеличения числа узлов за пределом индукционного периода столь велика, что асимптотической частью процесса можно пренебречь. Соответственно в теории вводится характерное для данной полимерной системы время θ, которое зависит от скорости деформации.

Каждый макромолекулярный клубок характеризуется определенным эквивалентным объемом. Когда клубки перемещаются друг относительно друга, то их объемы могут перекрываться. Узлы пространственной сетки образуются, когда продолжительность этого перекрытия больше θ. Длительность контакта макромолекул

* Малкин А. Я. В кн.: Успехи релогии полимеров. Под ред. Г. В. Виноградова. М., «Химия», 1970, с. 171—180; Виноградов Г. В. и др., Инж.-физ. ж., 1970, т. 19, № 3, с. 377—397; J. Polymer Sci., 1970, A-2, v. 8, № 8, p. 1239—1259; Intern. J. Polymer. Mater., 1971, v. 1, № 1, p. 17—30.

** Graessley W. W., J. Chem. Phys., 1965, v. 43, № 8, p. 2696—2703; 1967, v. 47, № 6, p. 1942—1953; J. Polymer Sci., 1968, A-2, v. 6, № 11, p. 1887—1902; «Macromolecules», 1969, v. 2, № 1, p. 49—57.

заданного размера определяется скоростью сдвига. Следовательно, $\dot{\gamma}$ является вторым параметром, определяющим состояние динамического равновесия системы. В теории показано, что оно однозначно характеризуется произведением θ на $\dot{\gamma}$, точнее, величиной $x = \dot{\gamma}\theta/2$. Наконец, используется еще предположение, что вязкость пропорциональна плотности узлов в полимерной системе. Тогда для монодисперсного полимера зависимость $\eta(\dot{\gamma})$ выражается формулой

$$\eta/\eta_0 = h(x)\,[g(x)]^{3/2} \qquad (2.41)$$

где функции $h(x)$ и $g(x)$ имеют вид

$$h(x) = \frac{2}{\pi}\left[\operatorname{arcctg} x + \frac{x(1-x^2)}{(1+x^2)^2}\right]$$

$$g(x) = \frac{2}{\pi}\left(\operatorname{arcctg} x + \frac{x}{1+x^2}\right)$$

причем $x = \dot{\gamma}\theta/2 = (\eta/\eta_0)(\dot{\gamma}\theta_0/2)$, где θ_0 — «начальное» характерное значение временной константы, отвечающее условию $\dot{\gamma} \to 0$. С помощью функции (2.41) и записанных соотношений может быть построена единая зависимость (η/η_0) от $(\dot{\gamma}\theta_0/2)$. Основные особенности функции $\eta(\dot{\gamma})$, найденной У. Грессли, таковы: при низких $\dot{\gamma}$ существует предельное значение начальной вязкости η_0; при высоких $\dot{\gamma}$ зависимость $\eta(\dot{\gamma})$ представляется степенной функцией с показателем, равным — 9/11 (т. е. $\eta \sim \dot{\gamma}^{-0{,}818}$).

Эти результаты были обобщены У. Грессли для полидисперсных полимеров, для которых θ становится зависящей не только от $\dot{\gamma}$, но и от особенностей молекулярно-массового распределения (ММР) полимера. Это приводит к тому, что исчезает однозначность представления кривых течения при использовании координат (η/η_0) и $(\dot{\gamma}\theta_0/2)$, так что форма кривых течения оказывается зависящей от вида и ширины ММР. Аналитическая форма, выражающая влияние ММР на функцию $\eta(\dot{\gamma})$, весьма сложна, но в работах У. Грессли содержатся соответствующие формулы и даны таблицы значений рассматриваемой функции для полимеров, у которых ММР представляется функцией Шульца — Зимма с различными значениями параметра полидисперсности. Конкретные вычисления, выполненные по теории Грессли, для различных реальных полимеров *, а также для серии объектов с произвольными модельными ММР, показали **, что теория правильно отражает наблюдаемую форму зависимостей $\eta(\dot{\gamma})$, а также основные факты, относящиеся к влиянию ММР на зависимость $\eta(\dot{\gamma})$, такие как значительное изменение формы кривой течения при переходе от моно- к полидисперсным полимерам даже при

* Saeda S., J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 8 p. 1465—1475.

** Cote J. A., Shida M., J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, № 6, p. 1639—1650.

слабом расширении ММР, резкое изменение начала области аномально-вязкого течения в зависимости от содержания даже малых количеств высокомолекулярных фракций и т. п.

Успехи, достигнутые в отношении описания зависимостей $\eta(\dot{\gamma})$ моно- и полидисперсных полимеров с помощью теории вязкости Грессли, побудили поставить более общий вопрос о связи $\eta(\dot{\gamma})$ с релаксационными свойствами материала. Ответом здесь явилось предположение *, согласно которому выполняется соотношение

$$\eta(\dot{\gamma}) = \int_0^\infty \theta F(\theta)\, h(x)\, [g(x)]^{3/2}\, d\theta \qquad (2.42)$$

При $\dot{\gamma} \to 0$ $h(x)[g(x)]^{3/2} = 1$, и поэтому, как обычно, $\eta(\dot{\gamma} \to 0) = \eta_0 = \int_0^\infty \theta F(\theta) d\theta$. Распространение записанной формулы на область высоких $\dot{\gamma}$ является предположением, которое неплохо согласуется с экспериментальными данными. Поэтому формула (2.42), как и сама теория Грессли, может иметь важное значение в дальнейшем развитии теорий аномалии вязкости полимеров различного строения и установлении связей между разнородными проявлениями реологических свойств вязкоупругих систем, такими, как аномалия вязкости, представляемая функцией $\eta(\dot{\gamma})$, и релаксационными характеристиками, выражаемыми спектральной функцией $F(\theta)$.

5.8. Теория Уильямса **. В этой молекулярно-кинетической теории предпринята попытка, исходя из предполагаемой зависимости молекулярных сил от расстояния между взаимодействующими частицами, найти влияние скорости сдвига и молекулярных параметров на вязкость полимерных систем. При этом М. Уильямс рассматривает макромолекулярную цепь как статистическую совокупность сегментов, погруженных в ньютоновскую жидкость (подробнее о таком подходе см. гл. 3).

При наложении сдвига происходит искажение функции распределения положений сегментов относительно центра масс макромолекулы. Зависимость этой функции от скорости сдвига разлагается в степенной ряд по скорости сдвига, и сохраняется только линейный член разложения. Дальнейшие расчеты приводят к потенциальной функции экспоненциального вида, причем из-за наличия деформации — пространственно несимметричной. Конечным результатом теории является выражение для зависимости вязкости от скорости сдвига в виде

$$(\eta - \eta_\infty)/(\eta_0 - \eta_\infty) = f(\dot{\gamma}\theta_W) \qquad (2.43)$$

где θ_W — константа, имеющая размерность времени и характеризующая индивидуальные свойства вещества.

* Cote J. A., Shida M., Trans. Soc. Rheol., 1973, v. 17, № 3, p. 401—411.

** Williams M. C., A. I. Ch. E. Journal, 1966, v. 12, № 6, p. 1064—1070; 1967, v. 13, № 3, p. 534—539.

Вид функции (2.42), по М. Уильямсу *, показан на рис. 2.22. Особенностью этой функции является переход к зависимости вида $\eta \sim \dot{\gamma}^{-1}$ при больших значениях $\dot{\gamma}$.

Формула (2.43), являющаяся основным результатом молекулярно-структурной теории аномалии вязкости, очень близка по своей структуре к ранее полученным формулам (2.38) и (2.39), в которые тоже входит только одна константа с размерностью времени.

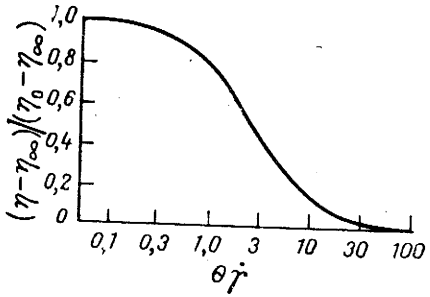


Рис. 2.22. Характер развития аномалии вязкости, отвечающий теории Уильямса.

В заключение следует подчеркнуть, что различные подходы к структурной трактовке явления аномалии вязкости полимерных систем не являются противоречивыми или взаимно исключающими. Напротив, скорее они дополняют друг друга и позволяют рассматривать обсуждаемый эффект на разных уровнях. Так, в модели зацеплений не обсуждается вопрос о том, что же собой представляет «зацепление», в то время как в физической модели не рассматривается геометрия явления, но под зацеплением понимается совокупность молекулярных взаимодействий. Тиксотропная теория, не претендуя на выяснение того, с каким физическим механизмом связаны наблюдаемые изменения вязкоупругих свойств системы, устанавливает общие связи между эффектом аномалии вязкости и изменениями релаксационных свойств системы.

5.9. Гидродинамические теории. Во всех работах, посвященных исследованию гидродинамического поведения полимерных систем, рассматриваются растворы полимеров, в которых поведение каждой макромолекулы не зависит от остальных. Основные гидродинамические эффекты обусловлены трением между полимерной частицей и средой (растворителем), которое прямо пропорционально относительной скорости перемещения суспендированной частицы в жидкости.

При деформировании суспензии, содержащей жесткие анизодиаметрические частицы, происходит их ориентация в потоке с отклонением распределения осей частиц от равновесного. Это изменяет условия обтекания частиц потоком. Под действием броуновского движения они отклоняются от ориентации, придаваемой им потоком. В результате достигается некоторая равновесная ориентация частиц, причем отклонение от максимально возможной степени ориентации определяется соотношением интенсивности воздействия потока (т. е. градиента скорости) и броуновского движения. Эта равновесная ориентация при заданной скорости сдвига характеризует интенсивность диссипации энергии и соответственно зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига.

Если суспендированные частицы не абсолютно жесткие, то течение раствора сопровождается дополнительной диссипацией внешней работы вследствие деформации частиц в потоке. В гибких макромолекулах это вызывает изменение степени асимметрии молекулярного клубка и равновесной ориентации в потоке. Эти гидродинамические эффекты, связанные с деформацией молекулярного клубка и потерями энергии на внутреннее трение, рассматривались в большом числе работ, посвященных свойствам разбавленных растворов.

Для концентрированных растворов полимеров и полимеров в блоке важное значение имеет межмолекулярное взаимодействие и образование структуры, обычно моделируемой схемой «сетки». Большие трудности гидродинамического подхода к оценке поведения таких систем привели к многочисленным попыткам перенести на эти системы основные результаты, полученные для совокупности невзаимодействующих молекулярных клубков.

Наиболее известное описание зависимости $\eta(\dot{\gamma})$ в рамках гидродинамической теории было предложено Ф. Бики *. Подробный анализ его теории дан в гл. 3. Поэтому здесь можно ограничиться только упоминанием того, что Ф. Бики рассматривал полимерную систему как суспензию макромолекулярных клубков, помещенных в вязкую жидкость и вращающихся в потоке с частотой $\omega = \dot{\gamma}/2$. При таком вращении сегменты макромолекул совершают колебания относительно центров масс, что приводит к диссипации внешней работы. Теория Ф. Бики учитывает вязкоупругое поведение сегментов в потоке, которое обусловливается возникновением релаксационного спектра в полимерной системе. Отсюда следует наличие связи аномалии вязкости с вязкоупругостью и релаксационным спектром полимерных систем. Важной особенностью модельного рассмотрения полимерных систем в теории Бики является то, что весь релаксационный спектр однозначно определяется одним временем релаксации θ_m^B, так что все остальные времена θ_p выражаются через θ_m^B простым образом: $\theta_p = \theta_m^B p^{-2}$, причем θ_m^B — это наибольшее время релаксации в релаксационном спектре, рассчитанном Бики.

Основная итоговая формула теории Бики записывается как

$$\frac{\eta-\eta_s}{\eta_0-\eta_s} = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{p=1}^{N}\frac{(\dot{\gamma}\theta_p^B)^2}{p^2\left[p^4+(\dot{\gamma}\theta_p^B)^2\right]}\left[2-\frac{(\dot{\gamma}\theta_p^B)^2}{p^4+(\dot{\gamma}\theta_p^B)^2}\right] \qquad (2.44)$$

или

$$\frac{\eta-\eta_s}{\eta_0-\eta_s} = f_B(\dot{\gamma}\theta_p^B) \qquad (2.45)$$

где η_s — вязкость растворителя.

Суммирование в формуле (2.44) учитывает все времена релаксации, определяемые через величину θ_p^B. Отметим также, что функция f_B в формуле (2.45) убывающая.

* Bueche F., J. Chem. Phys., 1954, v. 22, № 9, p. 1570—1576.

Формула (2.45) показывает, что зависимость вязкости от скорости сдвига однозначно определяется величиной θ_m^B, характеризующей свойства полимерной системы. При этом важно, что параметр θ_m^B имеет простой физический смысл. Выше уже подчеркивалось, что во многих теориях параметром, определяющим зависимость вязкости от скорости сдвига, является некоторое характерное время [см. формулы (2.33), (2.38), (2.41)]. Во всех этих случаях, так же как и при рассмотрении температурной зависимости вязкости в методе ВЛФ, влияние изменения внешних условий на вязкостные свойства полимерной системы может учитываться изменением одного времени релаксации, определяющего положение релаксационного спектра.

Для полимеров в конденсированном состоянии принимается, что $\eta_s \to 0$. Тогда

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{p=1}^{N} \frac{(\dot\gamma\theta_p^B)^2}{p^2\,[p^4+(\dot\gamma\theta_p^B)^2]} \left[2 - \frac{(\dot\gamma\theta_p^B)^2}{p^4+(\dot\gamma\theta_p^B)^2} \right] \qquad (2.44a)$$

Переход к формуле (2.44а) для конденсированных полимерных систем вызывает некоторые сомнения, поскольку это связано с переходом от модели с невзаимодействующими макромолекулярными клубками к системам сеточного типа, что должно влиять на характер поведения макромолекул в потоке.

Согласно формуле (2.44а) при $\dot\gamma \to 0$ вязкость $\eta = \eta_0$; если $\dot\gamma \to \infty$, то имеет место равенство

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{p=1}^{N} \frac{1}{p^2}$$

Для больших N в последней формуле $\sum_{p=1}^{N} p^{-2} \approx \pi^2/6$. Это приводит к условию: $\eta_\infty \ll \eta_0$ и, если $N \to \infty$, то $\eta_\infty = 0$.

Формулы Бики качественно правильно описывают зависимость вязкости полимерных систем от скорости сдвига.

5.10. Аномалия вязкости как проявление нелинейной вязкоупругости. Развитие теорий нелинейной вязкоупругости естественным образом приводит к зависимостям эффективной вязкости от скорости сдвига. При этом не вводятся никакие предположения о структуре деформируемой среды и не рассматриваются происходящие в ней изменения. Эти теории основаны исключительно на математических свойствах используемых в них операторов и функций, из возможного множества которых отбираются те, которые качественно правильно описывают свойства среды в простейших схемах деформирования.

Рассмотрение механических свойств простейшей — максвелловской — модели вязкоупругой жидкости или ее обобщений, записанных в виде дискретных линейных дифференциальных операторов, не дает возможности описать экспериментально наблюдаемую зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига, или — что то же самое — нелинейную зависимость касательного напряжения от скорости сдвига. Действительно, согласно теории линейной вязкоупругости или операторному уравнению (1.104) связь между напряжениями и скоростью сдвига в условиях установившегося течения всегда линейна. Но в гл. 1 уже указывалось, что при рассмотрении кинематики больших деформаций необходимо согласовывать системы отсчета, в которых определяются напряжения и деформации и записывается реологическое уравнение состояния для точки среды.

Уравнение линейной теории вязкоупругости формулируется для элемента вязкоупругой жидкости. Этот элемент перемещается в пространстве, поэтому для вычисления параметров, относящихся к пространственной системе координат, необходимо использовать соответствующие координатные преобразования. В случае уравнения состояния, формулируемого в виде линейного дифференциального оператора, это приводит к необходимости замены операции частного дифференцирования иными дифференциальными операторами, более сложными по конструкции, включающими в себя различные линейные и нелинейные операции, выполняемые над компонентами тензоров напряжения и деформации.

Запишем обобщенное операторное уравнение (1.104) для линейной вязкоупругой жидкости в виде

$$\left(1 + \sum_{n=1}^{M} a_n \frac{\partial^n}{\partial t^n}\right) \sigma_{ij} = 2\eta_0 \left(1 + \sum_{n=1}^{N} b_n \frac{\partial^n}{\partial t^n}\right) \dot\gamma_{ij} \qquad (2.46)$$

где, как это обычно, $\dot\gamma_{ij} = {}^1/_2(\partial v_i/\partial x_j + \partial v_j/\partial x_i)$, а a_n и b_n — константы, числовые значения которых определяют вязкоупругие свойства жидкости.

В уравнение (2.46) входит операция частного дифференцирования величин σ_{ij} и $\dot\gamma_{ij}$ по времени. Для максвелловской жидкости с одним временем релаксации уравнение (2.46) вырождается в

$$\left(1 + \theta \frac{\partial}{\partial t}\right) \sigma_{ij} = 2\eta_0 \gamma_{ij} \qquad (2.47)$$

где θ — время релаксации; η_0 — ньютоновская вязкость.

Следовательно, уравнение (2.47) есть частный случай операторного уравнения (2.46) при $a_1 = \theta$, $a_n = 0$ $(n > 1)$ и $b_n = 0$ (любые n).

Реологическое уравнение состояния (2.47) вполне аналогично уравнению (1.100), использовавшемуся в гл. 1 при анализе механических свойств максвелловской жидкости.

Как уже указывалось, основная идея обобщений теории вязкоупругости, предпринятых с целью учета нелинейных эффектов, формально состоит в замене оператора $(\partial/\partial t)$ различными дифференциальными операторами, связанными с переходом от конвективной к неподвижной системе координат.

Рассмотрим подробнее использование некоторых дифференциальных операторов, получивших наибольшее распространение, для анализа одномерного сдвигового течения. Пусть осуществляется простой сдвиг вязкоупругой жидкости в направлении оси x_1, так что градиент скорости в направлении оси x_2 равен $\dot\gamma_0 = \partial v_1/\partial x_2$ (где v_1 — скорость). Процесс течения предполагается установившимся.

Можно показать, что в этом случае обязательно $\sigma_{13} = \sigma_{23} = \sigma_{31} = \sigma_{13} = 0$. Тогда, не делая никаких предположений относительно других компонент тензора напряжений, в общем случае можно представить тензоры скоростей деформации и напряжений в виде

$$\dot\gamma_{ij} = \frac{1}{2}\begin{vmatrix} 0 & \dot\gamma_0 & 0 \\ \dot\gamma_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}; \qquad \sigma_{ij} = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

где в силу закона парности касательных напряжений $\sigma_{12} = \sigma_{21}$.

Непосредственное применение формулы (1.36) к σ_{ij} и $\dot\gamma_{ij}$ приводит к следующим результатам:

$$D_O\sigma_{ij} = \begin{vmatrix} 0 & \sigma_{11} & 0 \\ \sigma_{11} & 2\sigma_{12} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}\dot\gamma_0; \qquad D_O^2\sigma_{ij} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix};$$

$D_O^n\sigma_{ij} = 0$ при $n > 2$;

$$D_O\dot\gamma_{ij} = \frac{1}{2}\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \dot\gamma_0^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}; \qquad D_O^m\dot\gamma_{ij} = 0 \text{ при } m > 1$$

Поэтому уравнение деформации максвелловской модели, обобщенной по Олдройду, запишется в следующем виде:

$$\begin{cases} \sigma_{22} + 2\theta\dot\gamma_0\sigma_{12} = 0 \\ \sigma_{11} = \sigma_{33} = 0 \\ \sigma_{12} + \theta\dot\gamma_0\sigma_{11} = \eta_0\dot\gamma_0 \end{cases}$$

Последняя система уравнений приводит к следующим выражениям для компонент тензора напряжений:

$$\begin{cases} \sigma_{12} = \eta_0\dot\gamma_0 \\ \sigma_{22} = -2\theta\eta_0\dot\gamma_0^2 \\ \sigma_{11} = \sigma_{33} = 0 \end{cases} \qquad (2.48)$$

Таким образом, использование оператора D_O в максвелловской модели не приводит к описанию явления аномалии вязкости ($\sigma_{12}/\dot\gamma_0 = \eta_0 = \text{const}$), но предсказывает появление нормальных напряжений, причем * первая разность нормальных напряжений $\sigma_1 \equiv \sigma_{11} - \sigma_{22} = 2\theta\eta_0\dot\gamma_0^2$, а $\sigma_{11} - \sigma_{33} = 0$.

Использование высших производных, т. е. рассмотрение многопараметрической модели, подчиняющейся уравнению (1.100) с заменой $(\partial^n/\partial t^n)$ на D_O^n, приводит к тому, что первое из записанных выше уравнений принимает следующий вид:

$$\sigma_{22} + 2a_1\dot\gamma_0\sigma_{12} + 2a_2\dot\gamma_0^2\sigma_{11} = b_1\eta_0\dot\gamma_0^2$$

остальные уравнения остаются неизменными, а так как $\sigma_{11} = 0$, то по-прежнему: $\sigma_{12} = \eta_0\dot\gamma_0$. Поэтому учет высших членов многопараметрической модели вязкоупругого тела, обобщенной по Олдройду, не вносит ничего нового по сравнению с максвелловской моделью в отношении касательных напряжений, но дает несколько измененное выражение для σ_{22}, а именно:

$$\sigma_{22} = \eta_0(b_1 - 2a_1)\dot\gamma_0^2$$

Приложение формулы (1.38) к тензорам σ_{ij} и $\dot\gamma_{ij}$ дает следующие результаты:

$$D_J\sigma_{ij} = \begin{vmatrix} -\sigma_{12} & \frac{1}{2}(\sigma_{11} - \sigma_{22}) & 0 \\ -\frac{1}{2}(\sigma_{11} - \sigma_{22}) & \sigma_{12} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

$$D_J^2\sigma_{ij} = \begin{vmatrix} -\frac{1}{2}(\sigma_{11} - \sigma_{22}) & -\sigma_{12} & 0 \\ -\sigma_{12} & \frac{1}{2}(\sigma_{11} - \sigma_{22}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

и

$$D_J^n\sigma_{ij} = -\dot\gamma_0^2 D_J^{n-2}\sigma_{ij}$$

Последнее равенство справедливо и при $n = 2$, если $\sigma_{11} = -\sigma_{22}$, однако это соотношение должно быть еще доказано.

Для $\dot\gamma_{ij}$

$$D_J\dot\gamma_{ij} = \frac{1}{2}\begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}\dot\gamma_0^2$$

$$D_J^2\dot\gamma_{ij} = -\frac{1}{2}\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}\dot\gamma_0^3$$

и

$$D_J^n\dot\gamma_{ij} = -\dot\gamma_0^2 D_J^{n-2}\dot\gamma_{ij}$$

* Использование несколько иной формы оператора Олдройда приводит к тому же выражению для первой разности нормальных напряжений, но вместо $\sigma_{11} = \sigma_{33}$ выполняется равенство $\sigma_{22} = \sigma_{33} = 0$.

Тогда уравнение деформации максвелловской модели, обобщенное по де-Витту с помощью яуманновской производной, принимает следующую форму:

$$\begin{cases} \sigma_{11} - \theta\dot{\gamma}_0\sigma_{12} = 0 \\ \sigma_{22} + \theta\dot{\gamma}_0\sigma_{12} = 0 \\ \sigma_{33} = 0 \\ \sigma_{12} + \frac{1}{2}\theta\dot{\gamma}_0(\sigma_{11} - \sigma_{22}) = \eta_0\dot{\gamma}_0 \end{cases}$$

Отсюда можно получить следующие выражения для компонент тензора напряжений:

$$\begin{cases} \sigma_{11} = -\sigma_{22} = \dfrac{\theta\eta_0\dot{\gamma}_0^2}{1 + (\dot{\gamma}_0\theta)^2} = \sigma_{12}\theta\dot{\gamma}_0 \\ \sigma_{33} = 0 \\ \sigma_{12} = \dfrac{\eta_0\dot{\gamma}_0}{1 + (\dot{\gamma}_0\theta)^2} \end{cases} \tag{2.49}$$

Таким образом, использование оператора Яуманна в максвелловской модели вязкоупругого тела приводит к зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига:

$$\eta = \eta_0/[1 + (\dot{\gamma}_0\theta)^2] \tag{2.50}$$

Диагональные компоненты тензора напряжений, ответственные за появление нормальных напряжений, оказываются равными:

$$\sigma_{11} = -\sigma_{22} = \eta_0\theta\dot{\gamma}_0^2; \qquad \sigma_{33} = 0$$

или

$$\sigma_1 \equiv \sigma_{11} - \sigma_{22} = 2\eta_0\theta\dot{\gamma}_0^2$$

Справедливость равенства $\sigma_{11} = -\sigma_{22}$ ясно видна для случая максвелловской модели. Совершенно аналогичным образом доказывается, что и при использовании многокомпонентной модели вязкоупругого тела, обобщенной по Яуманну, соотношение $\sigma_{11} = -\sigma_{22}$ остается в силе. Поэтому для упрощения уравнение деформации многопараметрической модели ниже записывается сразу же с учетом этого равенства, и тогда оно принимает вид

$$\begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & -\sigma_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{vmatrix} A(\dot{\gamma}_0) + \begin{vmatrix} -\sigma_{12} & \sigma_{11} & 0 \\ \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} B(\dot{\gamma}_0) =$$

$$= \eta_0\dot{\gamma}_0 \left\{ \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} C(\dot{\gamma}_0) + \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} D(\dot{\gamma}_0) \right\}$$

где

$$A(\dot{\gamma}_0) = \sum_{n=0} (-1)^n a_{2n}\dot{\gamma}_0^{2n}$$

$$B(\dot{\gamma}_0) = \sum_{n=1} (-1)^{n-1} a_{2n-1}\dot{\gamma}_0^{2n-1}$$

$$C(\dot{\gamma}_0) = \sum_{n=0} (-1)^n b_{2n}\dot{\gamma}_0^{2n}$$

$$D(\dot{\gamma}_0) = \sum_{n=1} (-1)^{n-1} b_{2n-1}\dot{\gamma}_0^{2n-1}$$

Для максвелловской модели эти функции выражаются так:

$$A = 1; \quad B = \theta\dot{\gamma}_0; \quad C = 1; \quad D = 0$$

Записанное выше уравнение, связывающее σ_{ij} и $\dot{\gamma}_{ij}$, в покомпонентной записи принимает вид

$$\begin{cases} \sigma_{11}A(\dot{\gamma}_0) - \sigma_{12}B(\dot{\gamma}_0) = -\eta_0\dot{\gamma}_0 D(\dot{\gamma}_0) \\ \sigma_{12}A(\dot{\gamma}_0) + \sigma_{11}B(\dot{\gamma}_0) = \eta_0\dot{\gamma}_0 C(\dot{\gamma}_0) \end{cases}$$

Это приводит к следующему выражению для зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\sigma_{12}}{\dot{\gamma}_0\eta_0} = \frac{A(\dot{\gamma}_0)C(\dot{\gamma}_0) + B(\dot{\gamma}_0)D(\dot{\gamma}_0)}{[A(\dot{\gamma}_0)]^2 + [B(\dot{\gamma}_0)]^2} \tag{2.51}$$

Диагональные компоненты тензора напряжений равны:

$$\sigma_{11} = -\sigma_{22} = \frac{B(\dot{\gamma}_0)C(\dot{\gamma}_0) - A(\dot{\gamma}_0)D(\dot{\gamma}_0)}{[A(\dot{\gamma}_0)]^2 + [B(\dot{\gamma}_0)]^2}\eta_0\dot{\gamma}_0 \tag{2.52}$$

$$\sigma_{33} = 0$$

Таким образом, использование яуманновской производной в операторном уравнении теории линейной вязкоупругости (1.100) приводит к предсказанию определенной формы зависимости эффективной вязкости и нормальных напряжений от скорости сдвига. Некоторые другие интересные аспекты, связанные со структурой полученных формул, будут рассмотрены ниже, в главе, посвященной анализу динамических свойств полимерных систем.

Использование операторов (1.36) и (1.38) в уравнении (1.100) не является единственно возможным способом обобщения теории линейной вязкоупругости с целью предсказания нелинейных свойств полимерных сред. Более того, использование оператора D_O вообще не приводит к нужному результату, поскольку при этом вязкость $\eta = \eta_0$ оказывается постоянной.

Если бы проблема ограничивалась только подбором аналитического выражения для зависимости $\eta(\dot{\gamma})$, то формула (2.51) всегда могла бы давать решение этой задачи, поскольку она содержит

большое число (вообще говоря, неограниченно большое) произвольных постоянных. Однако необходимо, чтобы реологическое уравнение состояния с этими постоянными, вычисленными, например, из экспериментально определенной зависимости $\eta(\dot{\gamma})$, правильно предсказывало поведение материала в других условиях деформирования, в частности при малоамплитудных гармонических колебаниях.

Не останавливаясь на анализе относящихся сюда экспериментальных фактов, укажем, что уравнения состояния (1.100) с яуманновскими производными оказываются количественно неудовлетворительными для описания многих важных эффектов, специфичных для полимерных сред. Поэтому в литературе предлагаются и обсуждаются иные формы обобщения уравнения состояния (1.100), связанные с использованием более сложных дифференциальных операторов, удовлетворяющих принципу инвариантности при переходе из одной координатной системы в другую. Число таких операторов, вообще говоря, неограниченно. Приведем здесь результаты использования еще двух дифференциальных операторов более сложного строения с целью проиллюстрировать возможности и результаты такого теоретического подхода.

Как уже упоминалось, еще в ранних работах Дж. Олдройда предлагался дифференциальный оператор $D_{O,n}$ следующего строения:

$$D_{O,n}A_{ik}=D_O A_{mn}+\frac{2}{3}A_{mn}\dot{\gamma}_{mn}\delta_{ik}=$$

$$=\frac{\partial}{\partial t}A_{ik}+v_p\frac{\partial A_{ik}}{\partial x_p}-A_{ip}\frac{\partial v_k}{\partial x_p}-A_{kp}\frac{\partial v_i}{\partial x_p}+\frac{2}{3}A_{mn}\dot{\gamma}_{mn}\delta_{ik} \qquad (2.53)$$

где A_{ik} — компоненты тензора, определенного в конвективной системе координат.

Применение этого оператора в реологическом уравнении (1.100) дает результат, который получается методом, аналогичным использовавшемуся выше для операторов D_O и D_J:

$$\begin{cases}\dfrac{\eta(\dot{\gamma}_0)}{\eta_0}=\dfrac{\sigma_{12}}{\eta_0\dot{\gamma}_0}=\dfrac{Q(\dot{\gamma}_0)S(\dot{\gamma}_0)+P(\dot{\gamma}_0)R(\dot{\gamma}_0)}{[R(\dot{\gamma}_0)]^2+[S(\dot{\gamma}_0)]^2};\\ \sigma_{11}=-2\sigma_{22}=\dfrac{PS-RQ}{P^2+S^2}2\sqrt{\dfrac{2}{3}}\dot{\gamma}_0\\ \sigma_{22}=\sigma_{33}\end{cases} \qquad (2.54)$$

В этих выражениях R, S, P и Q — функции от постоянного градиента скорости $\dot{\gamma}_0$, выражающиеся следующим образом:

$$R(\dot{\gamma}_0)=\sum_{n=0}(-1)^n a_{2n}\left(\sqrt{\frac{2}{3}}\dot{\gamma}_0\right)^{2n};$$

$$S(\dot{\gamma}_0)=\sum_{n=1}(-1)^{n-1}a_{2n-1}\left(\sqrt{\frac{2}{3}}\dot{\gamma}_0\right)^{2n-1}$$

$$P(\dot{\gamma}_0)=\sum_{n=0}(-1)^n b_{2n}\left(\sqrt{\frac{2}{3}}\dot{\gamma}_0\right)^{2n};$$

$$Q(\dot{\gamma}_0)=\sum_{n=1}(-1)^{n-1}b_{2n-1}\left(\sqrt{\frac{2}{3}}\dot{\gamma}_0\right)^{2n-1}$$

Очевидна полная тождественность этих выражений с соответствующими выражениями для функций $A(\dot{\gamma}_0)$, $B(\dot{\gamma}_0)$, $C(\dot{\gamma}_0)$ и $D(\dot{\gamma}_0)$, получаемых при использовании яуманновского оператора, если учесть различие в аргументе $-\dot{\gamma}_0$ для яуманновского оператора и $\left(\sqrt{\frac{2}{3}}\dot{\gamma}_0\right)$ для оператора $D_{O,n}$. Поэтому при одних и тех же значениях коэффициентов a_n и b_n в реологическом уравнении состояния сопоставляемые выше способы описания функции $\eta(\dot{\gamma}_0)$ приводят к одним и тем же качественным результатам, но кривые зависимости вязкости от скорости сдвига оказываются сдвинутыми друг относительно друга вдоль оси $\dot{\gamma}_0$ в $\sqrt{2/3}$ раза.

Оператор еще более сложного строения предлагался Т. Сприггсом *. Им использовалось реологическое уравнение состояния, соответствующее набору максвелловских элементов. Дифференциальный оператор D_S записывался следующим образом:

$$D_S A_{ik}=D_J A_{ik}+(1+\varepsilon)\left(A_{ip}\dot{\gamma}_{pk}+A_{pk}\dot{\gamma}_{ip}+\frac{2}{3}A_{mn}\dot{\gamma}_{mn}\delta_{ik}\right)$$

Здесь D_J — оператор Яуманна, ε — произвольная эмпирическая константа, входящая в характеристические функции, которые описывают соотношение между компонентами нормальных напряжений при простом сдвиге, и в другие реологические соотношения. Важным предположением Т. Сприггса было также допущение о закономерном распределении времен релаксации θ_p. Дело в том, что при использовании операторного уравнения (1.100) времена релаксации выражаются через константы этого уравнения. Поскольку эти константы произвольны, произволен и выбор времен релаксации. Так как в уравнения входит большое число эмпирических констант, то это усложняет практическое применение уравнений, если вообще не исключает такую возможность. Если использовать молекулярные модели (см., например, гл. 3), то оказывается, что времена релаксации всегда изменяются закономерным образом. Для характеристики распределения времен релаксации было предложено использовать следующее соотношение:

$$\theta_p=\theta_m p^{-\alpha}$$

где α — эмпирическая постоянная; θ_m — наибольшее время релаксации.

Константа α определяет интенсивность убывания времен релаксации в спектре полимерной системы.

* Spriggs T. W., Chem. Eng. Sci., 1965, v. 20, № 11, p. 931—940.

Кроме трех введенных выше эмпирических постоянных (ε, θ_m и α) в теории рассматривается также четвертая постоянная — начальная вязкость η_0. Тогда, применяя изложенную выше схему вычисления производных с помощью дифференциальных операторов сложного строения, можно получить следующие выражения для эффективной вязкости:

$$\frac{\eta(\dot{\gamma}_0)}{\eta_0} = \frac{1}{\zeta(\alpha)} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{p^{\alpha}}{p^{2\alpha} + (c\dot{\gamma}_0\theta_m)^2} \tag{2.55}$$

и компонент нормальных напряжений:

$$\sigma_1(\dot{\gamma}_0) \equiv \sigma_{11} - \sigma_{22} = \frac{2\theta_m\eta_0\dot{\gamma}_0^2}{\zeta(\alpha)} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^{2\alpha} + (c\dot{\gamma}_0\theta_m)^2} \tag{2.56}$$

$$\sigma_2(\dot{\gamma}_0) \equiv \sigma_{22} - \sigma_{33} = -\frac{\varepsilon}{2}\sigma_1(\dot{\gamma}_0) \tag{2.57}$$

В этих формулах $\zeta(\alpha)$ — дзета-функция Римана *, c — константа, выражающаяся через ε следующим образом:

$$c^2 = \frac{2 - 2\varepsilon - \varepsilon^2}{3} \tag{2.58}$$

Из этого уравнения как частный случай получаются изложенные выше результаты, следующие из применения оператора $D_{O,n}$. Для этого нужно положить $\varepsilon = 0$; тогда D_S переходит в $D_{O,n}$ и $c^2 = 2/3$. Таким образом, полученные формулы предсказывают такую же форму зависимости $\eta(\dot{\gamma}_0)$, как и рассмотренные выше операторы, но с произвольным сдвигом кривых друг относительно друга вдоль оси $\dot{\gamma}_0$, что определяется выбором константы c. Этот факт является следствием неопределенности соотношения между нормальными напряжениями, в то время как в приводимых выше уравнениях состояния это соотношение заранее задавалось, как только была выбрана форма реологического уравнения состояния.

Для установления точного соответствия форм полученных выше выражений и зависимости (2.46) необходимо выразить времена релаксации через константы a_n и b_n операторного уравнения, ограничив также произвол выбора этих констант требованием определенного порядка в распределении времен релаксации θ_p.

Некоторые дополнительные соображения, связанные с полученными результатами, будут изложены при обсуждении динамических свойств полимерных сред.

Применение формулы (2.55) предпочтительнее, чем рассмотренных ранее, поскольку в нее входят всего четыре произвольные константы, которые требуется определить экспериментально. Эти четыре константы должны полностью определять конкретные особенности поведения среды при различных режимах деформирования. Сопоставление с экспериментом показало, что точность, обеспечиваемая этим уравнением, недостаточно высока. Однако здесь интересен общий подход к анализу зависимости $\eta(\dot{\gamma}_0)$ и установление ее связи с реологическим уравнением состояния среды.

* См. прим. на с. 116 к гл. 1.

Основной результат, который следует из изложенных выше теорий, состоит в том, что, используя представление о формулировке реологических уравнений состояния в конвективной системе координат и учитывая тем самым необходимость согласования систем отсчета при записи этих уравнений, удается предсказать на основе «геометрических» соображений существование эффекта аномалии вязкости. Однако при этом не достигается количественное соответствие теоретических формул (во всяком случае простейших из них) с экспериментом. С формальной точки зрения уточнение теории требует введения новых, более сложных способов записи реологических уравнений состояния. Это означает, что явление аномалии вязкости не сводится к чисто геометрическим представлениям процессов вращения и переноса элементов среды в пространстве. Можно предполагать, что введение сложных дифференциальных операторов является формальным способом отражения тех физических (структурных) изменений, которые происходят в среде одновременно с перемещением ее частиц в пространстве. Эти изменения вносят свой вклад в наблюдаемый эффект аномалии вязкости.

В заключение рассмотрения вопроса о реологических уравнениях состояния, получаемых на основе теорий нелинейной вязкоупругости, следует указать на важность того, чтобы в них входило минимальное число констант; это существенно облегчает их экспериментальное определение и, следовательно, практическое использование. Важнейшим способом определения констант в уравнениях состояния является анализ гармонических режимов нагружения с малыми амплитудами. Тогда все обобщения операторного уравнения (1.100) вырождаются в уравнение (1.100) с частными производными σ_{ij} и $\dot{\gamma}_{ij}$ по времени. Определение констант a_n и b_n, а через них набора времен релаксации становится простой задачей гармонического анализа данных, полученных при измерении динамических свойств материала. Многие важные случаи такого анализа будут рассмотрены в главе, посвященной описанию динамических свойств полимерных систем.

5.11. Эмпирические формулы для зависимости эффективной вязкости от скорости и напряжения сдвига. К настоящему времени накоплено огромное количество опытных данных по зависимости эффективной вязкости от режимов деформирования. Отсутствие теории аномалии вязкости, количественно хорошо согласующейся с экспериментом, породило множество эмпирических формул. Многие из них, будучи довольно простыми, правильно передают особенности наблюдаемой аномалии вязкости полимерных систем. Они широко используются при решении различных гидродинамических задач, связанных с течением полимерных систем, и, в частности, имеют важное значение для расчета технологического оборудования.

При пользовании эмпирическими формулами всегда должна соблюдаться осторожность — рискованно и большей частью недопустимо их применение за пределами той области режимов деформирования, для которой они были предварительно проверены. Так, даже в условиях простого сдвига нельзя применять эмпирические формулы, предложенные для установившегося течения, к описанию предстационарных режимов деформирования.

Наиболее часто используемые эмпирические формулы для зависимости вязкости от скорости или напряжения сдвига приведены ниже:

№ п/п	Формы зависимостей $\eta(\tau)$ или $\eta(\dot\gamma)$
1	$\eta=\eta_0[1+(\tau/G)]^{-1}$
2	$\eta=\eta_0[1+(\tau/G)^2]^{-1}$
3	$\eta=\eta_0(1+k\dot\gamma^{1/2})^{-1}$
4	$\eta=\eta_0(1+k\dot\gamma^{2/3})^{-1}$
5	$\eta=\eta_0(1+k\dot\gamma^{3/4})^{-1}$
6	$\eta=\eta_0(1+C_1\dot\gamma^{0,355}+C_2\dot\gamma^{0,71})^{-1}$
7	$\eta=\eta_0(1+k\tau^{\nu})^{-1}$
8	$\eta=k'\tau^{(n-1)/n};\quad \eta=k\dot\gamma^{n-1}$
9	$\eta=\eta_0\exp(-a/\tau)$
10	$\eta=\eta_0\exp(-a/\tau^2)$
11	$\eta=\eta_0\exp(-a/\dot\gamma)$
11	$\eta=\eta_0[(\eta/\eta_0)-a]\ln(1+k\dot\gamma^b)$

Примечание. Все буквенные обозначения в формулах, кроме η, τ и $\dot\gamma$ — эмпирические постоянные.

Эти формулы можно подразделить на две группы. Формулы 1—8 представляют различные варианты так называемого степенного закона. В литературе под степенным законом обычно понимают формулы 8. Зависимости 9—12 — это экспоненциальные функции. Сюда не включены формулы, имеющие теоретическое обоснование (различные модификации формул Эйринга и т. д.).

Формулы 1—7 отличаются двумя важными особенностями. Во-первых, если $\tau\to 0$ или $\dot\gamma\to 0$, то удовлетворяется условие $\eta=\eta_0$. Во-вторых, при достаточно больших значениях скорости или напряжения сдвига они переходят в формулы 8 с различными значениями показателя степени, так как это показано в табл. 2.2. Формулы 8 можно представить также в следующем виде, эквивалентном приведенному на с. 68, а именно:

$$\tau=k\dot\gamma^n$$

где n — индекс течения; для аномально вязких жидкостей $n<1$, для ньютоновских жидкостей $n=1$.

Таблица 2.2. **Зависимости $\eta(\tau)$, $\eta(\dot\gamma)$ и $\dot\gamma(\tau)$, следующие из формул 1—7, приведенных выше, при больших значениях τ и $\dot\gamma$**

№ формул, приведенных на с. 176	$\eta(\tau)$	$\eta(\dot\gamma)$	$\dot\gamma(\tau)$
1 и 3	$\eta\sim\tau^{-1}$	$\eta\sim\dot\gamma^{-1/2}$	$\dot\gamma\sim\tau^2$
2 и 4	$\eta\sim\tau^{-2}$	$\eta\sim\dot\gamma^{-2/3}$	$\dot\gamma\sim\tau^3$
5	$\eta\sim\tau^{-3}$	$\eta\sim\dot\gamma^{-3/4}$	$\dot\gamma\sim\tau^4$
6	$\eta\sim\tau^{-2,45}$	$\eta\sim\dot\gamma^{-0,71}$	$\dot\gamma\sim\tau^{3,45}$
7	$\eta\sim\tau^{-\nu}$	$\eta\sim\dot\gamma^{-\nu(1+\nu)}$	$\dot\gamma\sim\tau^{1+\nu}$

Из формул 1—8 следует, что при $\dot\gamma\to\infty$ и $\tau\to\infty$ значение $\eta_\infty=0$. Для высоковязких полимерных систем $\eta_\infty\ll\eta_0$. Поэтому указанный здесь недостаток формул 1—8, связанный с тем, что они неправильно описывают зависимость эффективной вязкости от скорости и напряжения сдвига при их очень высоких значениях, не важен. Более существенно, что формула 8 неудовлетворительно описывает поведение полимерных систем при τ и $\dot\gamma$, стремящихся к нулю, что, в частности, не дает возможности использовать ее для нахождения начальной вязкости. Однако в интервале величин напряжений и скоростей сдвига, имеющих наибольшее значение в технологии, формула 8 достаточно хорошо описывает поведение многих полимерных систем. Кроме того, она удобна вследствие простоты графического определения индекса течения при представлении опытных данных в двойных логарифмических координатах. Наконец, формула 8 удобна в расчетном отношении при решении различных прикладных задач. Все это обусловило то, что, несмотря на ее недостатки, эта формула, несомненно, наиболее широко используется для описания аномалии вязкости полимерных систем.

Иногда в литературе предлагаются различные обобщения степенных законов. Так, М. Рейнер предлагает записывать уравнение кривой течения аномально-вязких жидкостей в такой форме:

$$\varphi=\varphi_0+\sum_{m=1}\alpha_m\tau^m$$

где φ — текучесть (величина, обратная вязкости); φ_0 — значение φ при $\tau\to 0$, α_m — эмпирическая постоянная.

Подбирая значения α_m, можно описать самые различные кривые течения.

Нетрудно построить аналитическое выражение для зависимости $\eta(\dot\gamma)$ так, чтобы оно удовлетворяло следующим требованиям: должны существовать конечные значения пределов вязкости при $\dot\gamma\to 0$ и при $\dot\gamma\to\infty$, а в среднем диапазоне значений аргумента

зависимость $\eta(\dot{\gamma})$ должна передаваться степенным законом. Такая формула имеет вид

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty)/(1 + K\dot{\gamma}^a)$$

где K и a — эмпирические постоянные.

Что касается зависимостей эффективной вязкости от скорости и напряжения сдвига, описываемых экспоненциальными формулами 9—12, то для них, если $\tau \to 0$ или $\dot{\gamma} \to 0$, то и $\eta = \eta_0$, тогда как при $\tau \to \infty$ или $\dot{\gamma} \to \infty$ значение $\eta = 0$. Можно, конечно, уточнить экспоненциальные формулы аналогично тому, как это было сделано в отношении степенных формул, вводя величину η_∞. Так, формула 9 легко может быть уточнена следующим образом:

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty)\exp(-a/\tau)$$

Однако это уточнение обычно не очень существенно.

5.12. К определению начальной вязкости. При рассмотрении аномалии вязкости во всех теориях принимается существование предельного значения вязкости, когда скорости и напряжения сдвига стремятся к нулю. При реальных измерениях вязкости это должно отвечать некоторой области достаточно малых τ и $\dot{\gamma}$, при которых вязкость постоянна и равна ее предельному значению — начальной вязкости. Нет никакого противоречия в том, что, с одной стороны, начальная вязкость соответствует ограниченному значению предела функции, с другой, опытным путем регистрируется конечный интервал режимов деформирования полимерных систем, в котором вязкость практически постоянна. Это полезно пояснить следующим простым примером.

Пусть, например, $\eta(\tau)$ задается в виде весьма резко убывающей функции

$$\eta = \eta_0 \exp(-a\tau)$$

где a — эмпирическая константа.

Эта функция при $\tau \to 0$ имеет предел, равный начальной вязкости η_0. При малых τ рассматриваемая функция может быть представлена первыми двумя членами ряда:

$$\eta = \eta_0 \exp(-a\tau) \approx \eta_0 (1 - a\tau)$$

Пусть измерения вязкости проводятся в интервале значений τ, изменяющихся в 100 раз — от $(10^4 a)^{-1}$ до $(10^2 a)^{-1}$. При этом эффективная вязкость изменяется по сравнению с η_0 не более чем на 1%. Это лежит за пределами разрешения практически всех методов измерения вязкости полимерных систем, и, следовательно, в довольно широком диапазоне изменения напряжения (в 100 раз) вязкость постоянна, т. е. наблюдается область течения, отвечающая начальной (наибольшей) ньютоновской вязкости, несмотря на сильную зависимость η от τ.

Рассмотренный выше пример показывает, что опытным путем нельзя ответить на вопрос о том, существует ли конечная предельная величина вязкости или область ее постоянных значений.

Величина начальной вязкости имеет огромное значение для характеристики свойств полимерных систем. Поэтому в тех случаях, когда область практически постоянной наибольшей вязкости экспериментально недостижима, важным становится метод ее нахождения экстраполяцией зависимости $\eta(\tau)$ к значению $\tau \to 0$. Для этого выбирается обычно именно зависимость $\eta(\tau)$, а не $\eta(\dot{\gamma})$. Для целей экстраполяции наиболее удобной является экспоненциальная формула. Если прологарифмировать зависимость $\eta = \eta_0 \exp(-a\tau)$ и затем рассмотреть зависимость $\lg\eta$ от τ, то экстраполяция этой зависимости к $\tau = 0$ позволяет определить величину η_0. Типичный пример определения значений наибольших ньютоновских вязкостей полиизобутилена при различных температурах, выполняемый по этому методу, показан на рис. 2.23. Прямое измерение значений η_0, достигаемое с ошибкой не выше $\pm 10\%$, показало, что результаты определения значений η_0 методом экстраполяции укладываются в пределы, ограниченные этой ошибкой.

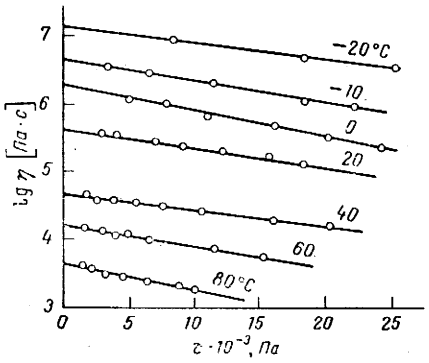


Рис. 2.23. Определение значений начальной вязкости полиизобутилена с молекулярной массой около $1 \cdot 10^6$ при различных температурах.

Близким по смыслу к описанному является метод определения значений η_0 экстраполяцией экспериментальных данных, представленных в координатах η^{-1}—τ. Действительно, экспоненциальную зависимость вязкости от напряжения при малых τ можно записать в виде

$$\eta^{-1} = \eta_0^{-1}\exp(a\tau) \approx \eta_0^{-1}(1 + a\tau) \approx \eta_0^{-1} + (a/\eta_0)\tau$$

что объясняет использование координат η^{-1}—τ для нахождения η_0. Хорошие результаты также достигаются * при определении η_0 экстраполяцией в координатах η^{-1}—$\dot{\gamma}^n$, причем константа n подбирается таким образом, чтобы достичь линеаризации графического представления экспериментальных данных. Замена τ на $\dot{\gamma}^n$ связана с предположением о том, что при достаточно низких напряжениях выполняется степенной закон, переходящий при $\dot{\gamma} \to 0$ к условию $\eta = \eta_0$.

6. Зависимость вязкостных свойств от молекулярной массы и разветвленности полимеров

6.1. Введение. При рассмотрении температурной зависимости вязкости линейных полимеров было введено понятие сегмента макромолекулы как молекулярно-кинетической единицы, совершающей

* Rudin A., Chee K. K., «Macromolecules», 1973, v. 6, № 4, p. 613—624.

элементарные акты перехода в пространстве из одного равновесного состояния в другое. Если размеры сегмента много меньше размеров макромолекулы, то эти переходы — элементарные акты течения — не зависят от молекулярной массы. Однако для совершения необратимого перемещения макромолекулы в целом необходимо, чтобы в результате перемещений составляющих ее сегментов сместился центр тяжести всей молекулы. Но чем выше молекулярная масса полимера, т. е. чем больше сегментов в макромолекуле, тем большее число согласованных движений сегментов должно произойти для перемещения ее центра тяжести и тем более высокой должна быть вязкость.

Изучение влияния молекулярной массы на вязкостные свойства полимеров подразумевает ответ на ряд вопросов. Как она влияет на начальную вязкость и аномалию вязкости полимеров? Как сопоставлять вязкостные свойства полимеров с различной структурой макромолекулярной цепи, учитывая, что при одном и том же значении молекулярной массы длина цепи и ее гибкость могут сильно различаться для полимеров разной природы? Как сказывается молекулярно-массовое распределение на зависимости начальной вязкости от молекулярной массы и как изменяется при этом аномалия вязкости? При оценке влияния ММР на вязкостные свойства полимеров, в свою очередь, возникает важнейший вопрос о том, какой характеристикой ММР и какими значениями молекулярных масс полидисперсных полимеров следует пользоваться для сравнения вязкостных свойств различных полимеров. Ответ на эти вопросы, хотя бы частичный, в настоящее время может быть дан применительно только к линейным полимерам.

Интенсивные экспериментальные исследования всего комплекса вопросов, относящихся к влиянию молекулярной массы на вязкостные свойства полимеров, были начаты только в конце сороковых годов. Выполнение этих работ связано с получением образцов очень узкого ММР (в идеальном случае — монодисперсных) и надежным определением их молекулярных масс. Только в этом случае можно разделить влияние молекулярной массы ММР. Этим объясняется то, что основной прогресс был достигнут лишь в последние годы, а наиболее сложный вопрос о количественной оценке влияния ММР на вязкостные свойства полимеров очень далек от разрешения.

Сама постановка вопроса о зависимости вязкости от молекулярных параметров полимера подразумевает правильность предположения об однозначности значений вязкости для данного образца вне зависимости от его предыстории. Эта идея связана с представлением о существовании равновесного состояния среды, которое достигается весьма быстро после предшествующих процессов воздействия (конечно, если они не меняют молекулярной массы или химической природы полимера) вследствие достаточно высокой скорости структурно-релаксационных процессов, происходящих в расплавах и концентрированных растворах несмотря на их высокую вязкость. В очень многих случаях такое предположение оказывается справедливым. Но тем не менее не всегда.

Наиболее очевидный случай неоднозначности значений вязкости образцов с одинаковыми молекулярными характеристиками — это следствие сохранения в расплаве остатков кристаллической структуры и ее высших форм, которые могут быть различными. Это особенно типично, например, для поливинилхлорида, поскольку из-за очень низкой степени кристалличности и большой дефектности кристаллов он может течь при температурах, лежащих ниже равновесной температуры плавления кристаллической фазы *. Другой очень своеобразный случай наблюдался Г. П. Андриановой **, которая обнаружила, что вязкость полистирола зависит от концентрации и «качества» (сродства к макромолекулам) того растворителя, из которого был получен образец сублимацией растворителя. Этот факт можно трактовать, как следствие сохранения в расплаве некоторой структуры, которой обладал полимер в растворе и которая зависела от природы растворителя и концентрации раствора, причем структура оказалась весьма устойчивой к последующим термомеханическим воздействиям на материал. В этой связи следует также заметить, что структурные перестройки в расплаве вообще происходят гораздо медленнее, чем осуществляется механическая релаксация.

6.2. Зависимость вязкости от молекулярной массы для полимеров с узким молекулярно-массовым распределением. Первые достоверные измерения вязкости образцов с узким ММР были выполнены Т. Фоксом и П. Флори на полиизобутилене и полистироле. В последующем эти работы были расширены и проведены для многих полимеров различного строения.

Основные результаты нескольких десятков работ, посвященных экспериментальному изучению зависимости начальной вязкости от молекулярной массы полимеров M, можно сформулировать следующим образом. Существуют две области молекулярных масс, разделенных характерным для каждого полимергомологического ряда критическим значением молекулярной массы M_c. В обеих областях значений молекулярной массы зависимость $\eta_0\ (M)$ может быть представлена степенным законом, а именно:

$$\eta_0(M) = \begin{cases} aM^{\alpha} & \text{при } M < M_c \\ bM^{\beta} & \text{при } M \geqslant M_c \end{cases} \qquad (2.59)$$

Здесь a и b индивидуальные константы полимергомологического ряда; величина α — порядка единицы (хотя обычно больше 1), β имеет значение, близкое к 3,4—3,5. Типичный пример такого рода экспериментальных данных приведен на рис. 2.24 для полиметиленов, причем аргументом является число атомов углерода в цепи главных валентностей Z. Сплошные линии, проведенные на этом рисунке,

* Berens A. R., Folt V. L., Polymer Eng. Sci., 1969, v. 9, № 1, p. 27—34.

** Андрианова Г. П. Докл. на конф. по макромолекулам, ИЮПАК, Эбердин, Великобритания, сентябрь 1973 г.; J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 1, p. 95—112.

отвечают областям молекулярных масс ниже и выше критического M_c (или, что то же самое, ниже Z_c), а угловые коэффициенты этих линий равняются соответственно 1,0 и 3,5. Наличие точки, в которой резко изменяется характер зависимости η_0 (Z), проявляется вполне отчетливо.

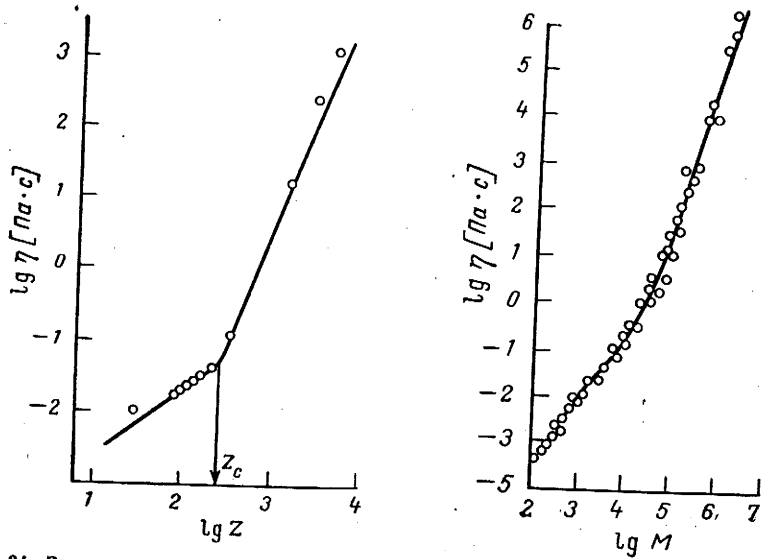


Рис. 2.24. Зависимость начальной вязкости расплавов полиметиленов от числа атомов углерода в цепи полимеров (Berry G. C., Fox T. G., Adv. Polymer Sci., 1968, v. 5, № 3, p. 261—357).

Рис. 2.25. Зависимость начальной вязкости полидиметилсилоксанов от молекулярной массы (Kataoka T., Ueda S., J. Polymer Sci., 1967, A-1, v. 5, № 12, p. 3071—3089).

Однако если используется достаточно большое число экспериментальных данных, то переход от нижней области к верхней оказывается отнюдь не столь резким, как на рис. 2.24. Это хорошо видно из экспериментальных данных, полученных рядом авторов для полидиметилсилоксанов (рис. 2.25). И здесь несомненно существование двух областей с различным характером зависимости η_0 (M), но переход между ними оказывается плавным. Поэтому положение точки, отвечающей критической молекулярной массе, становится неопределенным. Тем не менее концепция, согласно которой в каждом полимергомологическом ряду существует свое критическое значение молекулярной массы, чрезвычайно полезна для обобщения экспериментальных данных по зависимости вязкости полимеров от молекулярной массы. Поэтому M_c можно находить приближенно, например по точке пересечения продолжения обеих прямолинейных ветвей зависимости η_0 (M), построенной в двойных логарифмических координатах.

При достижении критической молекулярной массы изменяется комплекс свойств, присущих полимерным системам. Вещество может

быть с полным основанием отнесено к классу полимеров лишь по достижении критической молекулярной массы. Поэтому для оценки величины M_c различных полимеров использовались разные способы. Вопрос о соответствии результатов определения M_c различными методами будет рассмотрен в гл. 5, посвященной анализу динамических свойств полимеров, что дает лучшие возможности сравнивать результаты различных подходов. Здесь же ограничимся указанием некоторых наиболее часто приводимых в литературе значений M_c, определенных, исходя из результатов измерений зависимости вязкости в полимергомологических рядах от молекулярной массы: полиэтилен — 4000; полибутадиен — 5600; полиизобутилен — 17 000; полистирол — 35 000; полидиметилсилоксан — 29 000; поливинилацетат — 22 500; полиметилметакрилат — 27 500 и т. д.

Необходимо, однако, подчеркнуть, что к приведенным величинам M_c следует подходить не более чем как к приближенным оценкам, так как даже для одного и того же полимера в литературе можно найти значения M_c, различающиеся в два и большее число раз. Иногда различные значения M_c приводятся на основании одних и те же экспериментальных данных, что связано с размытостью перехода от нижнего к верхнему участку зависимости η_0 (M).

Достижение критической молекулярной массы M_c принято связывать с появлением в полимере пространственной сетки узлов типа зацеплений макромолекул, которые характеризуются слабыми межмолекулярными взаимодействиями и соответственно низким потенциальным барьером. Это объясняет очень слабую зависимость M_c от температуры.

6.3. Теория Фокса *. Величина критической молекулярной массы определяет резкое изменение свойств полимеров в данном гомологическом ряду. Поэтому M_c следует рассматривать как характерную константу полимергомологического ряда. Наиболее успешные результаты в этом направлении были получены Т. Фоксом с соавторами, которые предложили представлять зависимость вязкости от молекулярной массы в следующей форме:

$$\eta_0 = \frac{A}{6} X_c \left(\frac{X}{X_c}\right)^a \zeta(\rho) \qquad (2.60)$$

где параметр X выражается следующим образом:

$$X = Z(\langle s^2 \rangle_0 / M)(\varphi_2/v_2) = \langle s^2 \rangle_0 (\varphi_2/v_a) \qquad (2.61)$$

и соответственно

$$X_c = Z_c(\langle s^2 \rangle_0 / M)(\varphi_2/v_2) \qquad (2.61а)$$

Величины, входящие в формулы (2.60) и (2.61), имеют следующий смысл: A — число Авогадро; a — коэффициент, равный 1,0 при $X < X_c$ и 3,4 при $X > X_c$; $\zeta(\rho)$ — поправочный множитель,

* Fox T. G., J. Polymer Sci., 1965, C, № 9, p. 35—41; Berry G. C., Fox T. G., Adv. Polymer Sci., 1968, v. 21, № 3, p. 261—357.

зависящий от плотности (ρ) полимерной системы; $\langle s^2\rangle_0$ — квадрат среднеквадратичного радиуса инерции макромолекулярного клубка в тета-растворителе, когда взаимодействие полимер — растворитель эквивалентно межмолекулярному взаимодействию полимерных цепей; φ_2 — объемное содержание полимера в системе; $v_a = v_2 (M/Z)$ — объем, рассчитанный на атом цепи главных валентностей, v_2 — удельный объем системы.

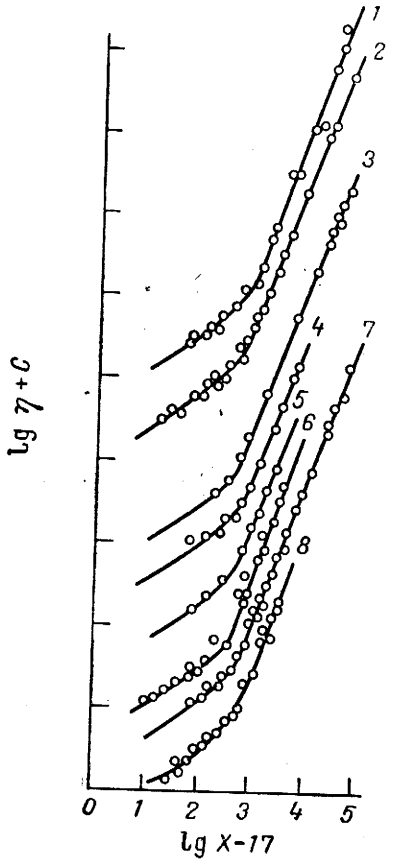


Рис. 2.26. Зависимость начальной вязкости от параметра X для различных полимеров (Berry G. S., Fox T. G., Adv. Polymer Sci., 1968, v. 5, № 3, p. 261—357):

1 — полидиметилсилоксаны; *2* — полиизобутилены; *3* — полибутадиены (50% *цис*-1,4-звеньев); *4* — политетраметил-*п*-силфенилсилоксаны; *5* — полиметилметакрилаты; *6* — полиэтиленгликоли; *7* — поливинилацетаты; *8* — полистиролы. Угловые коэффициенты нижних ветвей графиков 1,0; верхних 3,4.

В изотермических условиях для полимеров, у которых $X > X_c$, плотность не зависит от молекулярной массы. Согласно формуле (2.60) в изотермических условиях вязкость высокомолекулярных полимеров определяется только величиной параметра X. При $X < X_c$ плотность зависит от молекулярной массы, поэтому при сопоставлении вязкости полимеров с молекулярными массами ниже M_c необходимо вводить поправочный множитель $\zeta(\rho)$. Существенно и то, что в случае растворов необходимо учитывать изменение их плотности с разбавлением.

Наиболее важным результатом, полученным Т. Фоксом с соавторами, является вывод об универсальности критического значения параметра X_c для широкой группы полимеров. Это критическое значение составляет с разбросом до ±20% величину порядка $4{,}0 \times 10^{-15}$, хотя для отдельных полимеров известны данные, намного отличающиеся от этого усредненного значения. Тем не менее существование универсального значения X_c для многих полимеров представляется очень важным экспериментальным фактом. Это иллюстрируется данными Т. Фокса (рис. 2.26) для ряда полимеров. При построении этого рисунка во избежание наложения экспериментальных точек, относящихся к различным полимерам, значения вязкости смещены вдоль оси ординат на некоторую произвольную величину C. Из рис. 2.26 видно, что для всех представленных на нем полимеров изменению наклона зависимости $\eta_0 (M)$ отвечает практически одно

и то же критическое значение параметра $X = X_c$. Более детальные экспериментальные данные Дж. Берри и Т. Фокса для ряда полимеров приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3. **Значения констант, определяющих по теории Фокса зависимость вязкости от молекулярного веса для ряда полимеров**

Полимер	t, °С	$\frac{M}{Z}$	v_2	$\frac{\langle s^2\rangle_0}{M}\cdot 10^{18}$	Z_c	$X_c \cdot 10^{15}$
Поливинилацетат	155	43	0,880	5,7	570	3,7
Полиметилметакрилат (промышленный)	217	50	0,880	6,2	550	3,9
Полиметилметакрилат (строго атактический)	217	50	0,880	6,8	630	4,9
Полистирол	217	52	1,038	7,6	600	4,35
Полиизобутилен	217	28	1,123	8,7	540	4,20
Полиэтиленгликоль	80	14,7	0,925	9,8	300	3,20
Полидиметилсилоксан	25	37	1,04	7,2	660	4,60
Политетраметилен-*п*-фениленсилоксан	218	69	1,0	7,3	582	4,50
Полибутадиен (90% *цис*-1,4)	50	18	1,10	—	1670	8,26
Полибутадиен (80% *цис*-1,4)	50	18	1,11	—	1200	7,20
Полибутадиен (65% *цис*-1,4)	50	18	1,14	—	740	5,25
Полибутадиен (50% *цис*-1,4)	27	18	1,11	12,6	330	3,6
Полиэтилен	150	14	1,307	17,0	270	3,5
Поли-ε-капроамид	253	16,15	1,0	10,0	310	3,1
Полидиэтиленадипат	110	16,7	0,89	10,5	310	3,6
Полидекаметиленадипат	110	15,8	1,027	11,5	320	3,6
Полидекаметиленсукцинат	110	16,0	0,99	12,5	230	2,9
Полидекаметиленсебацинат	110	15,4	1,067	14,7	210	2,9
Полинеопентилсукцинат	100	23,3	1,0	16,0	710	11,4

Таким образом, исходя из представлений Т. Фокса, вязкость конденсированных полимерных систем определяется в первую очередь свойствами индивидуального макромолекулярного клубка. Это подчеркивается предположением о тождественности размеров эффективного клубка в предельно разбавленном растворе в тета-растворителе, где конформация макромолекул действительно может быть принята клубкообразной, и в концентрированных растворах и у полимеров в блоке — в системах, для которых нельзя высказать никаких соображений о конформациях макромолекул. Тем не менее $\langle s^2\rangle_0$ как эффективный параметр, определяемый суммой взаимодействий макромолекулы со средой, оказывается величиной, характеризующей вязкость конденсированных систем вплоть до блочного полимера. Хотя этот вывод, скорее качественный, чем количественный, все же универсальность критического значения X_c и возможность использования $\langle s^2\rangle_0$ как определяющего параметра не могут рассматриваться как случайные. По-видимому, индивидуальные свойства полимерной цепи, характеризуемые величиной $\langle s^2\rangle_0$ или, точнее, отношением $(\langle s^2\rangle_0/M)$, т. е. размер невозмущенного макромолекулярного клубка, нормированный по величине молекулярной

массы, действительно определяют поведение линейных полимеров в конденсированных системах. Другими словами, это означает, что вязкость полимеров зависит от термодинамической гибкости макромолекулярных цепей.

Изложенные выше результаты, полученные Т. Фоксом, следует рассматривать как обобщение экспериментальных данных, но не как молекулярную теорию. Это следует уже из того, что за основу этого обобщения принимаются эмпирические соотношения (2.59) без попыток их обоснования.

6.4. Теория Бики *. Основная идея, положенная в основу этой теории, состоит в том, что движение молекул (и молекулярно-кинетических единиц течения — сегментов) должно быть кооперативным. Это означает, что движение одной макромолекулы не может происходить, если в это движение не окажутся втянутыми другие макромолекулы, т. е. движущаяся молекула неизбежно увлекает за собой другие. Тормозящая сила, возникающая при движении и определяющая вязкость, зависит поэтому не только от сопротивления движению единичной макромолекулы, но и от суммы потерь на трение всех макромолекул, участвующих в движении.

В качестве исходного положения теории используется формула, полученная П. Дебаем:

$$\eta_0 = A \langle L^2 \rangle m\rho f/36M \qquad (2.62)$$

где $\langle L^2 \rangle$ — квадрат среднеквадратичного расстояния между концами свернутой полимерной цепи, пропорциональный M; A — число Авогадро; ρ — плотность; m — число сегментов в молекуле, пропорциональное молекулярной массе M; f — эффективный коэффициент трения сегментов.

Так как для данного полимера $(\langle L^2 \rangle / M) = \text{const}$, то из (2.62) следует, что $\eta_0 \sim mf$. Формула (2.62) описывает зависимость вязкости от молекулярной массы в неявном виде, поскольку заранее не ясно, как влияет молекулярная масса на величину f.

Основная задача, решенная Ф. Бики, состоит в определении того, как f зависит от молекулярной массы.

Предполагается, что каждая макромолекулярная цепь взаимодействует с другими цепями в определенных узлах — зацеплениях. Пусть рассматриваемая цепь образует с другими макромолекулами C_1 точек взаимодействия первого порядка. Те, в свою очередь, связаны через C_2 точек взаимодействия второго порядка еще с некоторыми цепями и т. д. Если теперь первая макромолекула начнет двигаться, то она потащит за собой все макромолекулы, связанные с ней взаимодействиями разных порядков. Но узлы в пространственной сетке зацеплений не жесткие; существует возможность скольжения макромолекулы относительно зацепления. Тогда отставание в движении цепей от «первичной» цепи тем больше, чем выше порядок связи между цепями. Пусть скорость первой цепи v, тогда связанные с ней

* Bueche F., J. Chem. Phys., 1952, v. 20, № 12, p. 1959—1964; 1956, v. 25, № 3, p. 599—600.

в первом порядке цепи будут иметь скорость vs, где s — коэффициент проскальзывания; скорость движения макромолекул, связанных с первичной цепью взаимодействием второго порядка, будет vs^2 и т. д. Согласно оценке Бики s составляет величину порядка 0,1—0,5.

При отсутствии взаимодействия макромолекул сила сопротивления движению все равно возникает; это сила трения между движущейся макромолекулой и окружающей средой (в рассматриваемом случае в роли среды выступает сам полимер). Коэффициент трения между макромолекулой и средой равен f_0; тогда, очевидно, сила трения без учета взаимодействия макромолекул равна

$$F_0 = vmf_0 \qquad (2.63)$$

Если теперь учесть кооперативность перемещений, т. е. учесть трение не только «первичной» макромолекулы, но и всех других, связанных с ней взаимодействиями разного порядка, то полная сила, которую необходимо приложить для перемещения макромолекулы, составит:

$$F = vmf_0 (1 + C_1 s + C_2 s^2 + C_3 s^3 + \ldots) \qquad (2.64)$$

Каждое слагаемое суммы представляет собой произведение числа макромолекул, вовлекаемых в движение через взаимодействие соответствующего порядка, на относительную скорость v и коэффициент трения f_0.

Теперь следует рассчитать число точек взаимодействия C_1, C_2 и т. д. В первом приближении можно было бы принять, что $C_1 = KM$, $C_2 = (KM)^2$ и т. д., где K — некоторый постоянный коэффициент, имеющий смысл частоты появления узлов взаимодействия в макромолекуле. Но такое предположение некорректно, так как всегда может существовать полимер с такой большой молекулярной массой M_0, что $M_0 > (Ks)^{-1}$ и, следовательно, произведение KsM будет больше единицы. Тогда, как следует из формулы (2.64), сила F становится неограниченно большой; это означает, что течение полимеров очень большой молекулярной массы невозможно. Поскольку такой вывод противоречит известным экспериментальным данным, то вводится другое предположение, а именно допускается, что не во всех узлах зацеплений взаимодействие макромолекул эффективно.

Дальнейшие расчеты приводят к окончательному выражению для f, состоящему из двух слагаемых.

Если рассматривать полимер с относительно небольшой молекулярной массой, а именно такой, чтобы $KM < 1$, т. е. если молекулярная масса столь мала, что узлы взаимодействия встречаются в среднем реже чем один на молекулу, то второй член формулы для f мал по сравнению с единицей и $f \approx f_0$. Это означает, что для низкомолекулярных полимеров вязкость должна быть пропорциональной молекулярной массе, так как $m \sim M$. Но если $KM \gg 1$, что эквивалентно образованию сетчатой структуры в полимерной системе (большое число зацеплений на каждую молекулу), то характер зависимости вязкости от молекулярной массы резко изменяется. В этом

случае второй член выражения для f становится много больше единицы, и зависимость $\eta_0(M)$ принимает вид

$$\eta_0 \sim mf_0M^{3/2}$$

или

$$\eta_0 \sim M^{3/2} \qquad (2.65)$$

Формула (2.65) представляет собой статистический закон сопротивления движению очень длинных перепутанных веревок, скользящих друг по другу.

Таким образом, теория Бики хорошо объяснила важнейший экспериментальный факт: изменение характера зависимости вязкости от молекулярной массы при некотором критическом значении молекулярной массы, причем существование M_c связано с началом образования вторичной структуры (узлов зацеплений) в полимере. К недостаткам теории следует отнести большое число предположений и довольно грубых оценок, необходимых для получения конечных формул и выводов.

Для устранения противоречия между теоретическим (2.5) и экспериментальным (3.5) значениями коэффициента β в уравнении (2.59) Бики предположил, что дополнительные потери на внутреннее трение возникают вследствие деформации самих макромолекул, так как сегменты в каждой макромолекуле смещаются друг относительно друга, причем эффективный коэффициент трения в этом процессе такой же, как и при смещении центров тяжести молекул относительно окружающей среды. Тогда оказывается, что в формуле (2.62) необходимо добавить сомножитель вида $(1 + m/8q)$, где q — длина молекулярной цепи между двумя соседними зацеплениями. Величина (m/q) равна числу зацеплений, приходящихся в среднем на одну макромолекулу. Если $M \gg M_c$, то $(m/q) \gg 1$, поэтому вязкость оказывается пропорциональной (m^2f), а не (mf). Считается, что q не зависит от M. А так как при $M > M_c$ было получено, что $f \sim M^{3/2}$, то отсюда следует, что действительно при $M \gg M$ должен выполняться закон:

$$\eta_0 \sim M^{7/2} \qquad (2.66)$$

Таким образом, достигается не только качественное, но и количественное объяснение основных наблюдаемых фактов.

Следующим важным уточнением теоретических представлений, развиваемых Ф. Бики, явилось более детальное рассмотрение характера зависимости вязкости от молекулярной массы при $M < M_c$. Теория предсказывает линейную зависимость вязкости от молекулярной массы, тогда как в действительности зависимость $\eta_0(M)$ оказывается несколько более сильной и показатель α в формуле (2.59) обычно больше 1. Это несоответствие объясняется тем, что в области молекулярных масс ниже M_c необходимо учитывать поправочный множитель $\zeta(\rho)$ [см. формулу (2.60)], отражающий влияние свободных концов макромолекулярных цепей на свободный объем полимера. Только при $M \gg M_c$, когда макромолекулы достаточно велики, роль свободных концов становится пренебрежимо малой и плотность достигает значения, предельного для данного полимергомологического ряда. Это иллюстрируется данными рис. 2.27, стрелка на котором показывает значение M_c, определенное по зависимости $\eta_0(M)$.

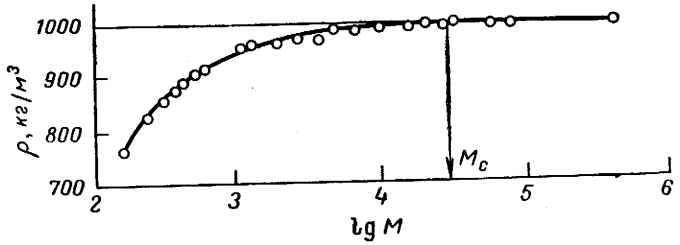


Рис. 2.27. Зависимость плотности полидиметилсилоксанов от молекулярной массы (см. ссылку к рис. 2.7а).

Изменение плотности с молекулярной массой может быть учтено, если сопоставлять значения вязкости серии образцов с различными M при разных температурах, подобранных так, чтобы выполнялось условие $\rho = \text{const}$ и, следовательно, $\zeta(\rho) = \text{const}$. Экспериментальная проверка этого метода подтвердила, что при условии сравнения $\zeta(\rho) = \text{const}$ зависимость $\eta_0(M)$ оказывается строго линейной, т. е. $\eta_0|_{\zeta=\text{const}} \sim M$.

В дополнение к тому, что было сказано относительно корреляции критических значений молекулярной массы, определяемых по измерениям вязкости и плотности, следует заметить, что то же значение M_c в полимергомологических рядах соответствует достижению предельного значения энергии активации течения. Это значит, что величине M_c или, точнее, некоторой узкой области молекулярных масс отвечает изменение многих свойств полимеров.

В заключение этого раздела еще раз отметим факт очень сильной зависимости вязкости от молекулярной массы для высокомолекулярных полимеров, описываемой степенным законом с показателем степени, близким к 3,5, что, несомненно, связано с кооперативным механизмом перемещения макромолекул.

6.5. Влияние молекулярно-массового распределения на наибольшую ньютоновскую вязкость. Формула (2.59) получена для начальной вязкости монодисперсных полимеров. Для полидисперсных полимеров сразу возникает вопрос: каким значением усредненной молекулярной массы следует пользоваться в соотношениях формулы (2.59)? Ответ на вопрос о правильном выборе усредненного значения молекулярной массы дает измерение вязкости полимеров с известными ММР. Исследования такого рода были проведены для полистирола, поливинилацетата и некоторых других полимеров. Они показали, что если смешиваются узкие фракции или монодисперсные полимеры, у которых молекулярные массы выше, чем M_c, то вязкость смесей может вычисляться по формуле (2.59), в которой используют

среднемассовую молекулярную массу $\overline{M}_w$. Это иллюстрируется представленными на рис. 2.28 данными для узких фракций (светлые точки) и полидисперсных образцов (зачерненные точки) полистиролов с известным ММР.

Хотя использование $\overline{M}_w$ вместо M в формуле (2.59) является наиболее часто применяемым приемом оценки вязкости полимеров с широким ММР, иногда появляются сообщения о том, что более точными оказываются иные моменты ММР, например для полиметилметакрилатов — среднечисловая молекулярная масса; указывалось также, что ММР влияет на вязкость образцов с одинаковой $\overline{M}_w$.

Если в состав полидисперсного полимера входят фракции с молекулярными массами ниже M_c, то зависимость вязкости от ММР и средних значений молекулярной массы существенно усложняется. В этих случаях отсутствует простая связь η_0 со среднемассовой молекулярной массой, как это видно из рис. 2.29, на котором показаны результаты экспериментального исследования вязкости смесей полиэтиленов с низкомолекулярным парафином. Здесь кривые *1—3* относятся к смесям с парафином трех образцов полиэтилена различных молекулярных масс. Пунктирная линия дает зависимость $\eta_0\,(\overline{M}_w)$, построенную согласно формуле (2.59). Из рисунка видно, что присутствие фракций с молекулярными массами, меньшими нежели M_c, уменьшает вязкость до значений, лежащих намного ниже рассчитываемых по формуле (2.59), т. е. вязкость не определяется среднемассовой молекулярной массой. Усредненное значение молекулярной массы, которое оказалось возможным использовать для расчета по формулам (2.59) начальной вязкости указанных смесей, определяется следующей формулой

$$\overline{M}_\alpha = \left(\sum_i w_i M_i^\alpha\right)^{1/\alpha}$$

где M_i — молекулярная масса компонентов; w_i — их массовая доля в смеси.

В отличие от случаев, когда $\overline{M_\alpha} = \overline{M_w}$ и $\alpha = 1$, для рассматриваемых смесей, содержащих фракции с молекулярными массами как выше, так и ниже M_c, величина $\alpha = 0{,}75$. Неизвестно, однако, насколько общим является такой метод усреднения молекулярных масс для оценки начальной вязкости полимеров, содержащих низкомолекулярные фракции.

6.6. Критическая молекулярная масса и аномалия вязкости. М. Хоффман и К. Ротхер *, работая с узкими фракциями полистиролов, показали, что аномалия вязкости появляется, когда $M > M_c$. Объяснение этого факта может базироваться на представлении о том, что при молекулярных массах выше M_c в полимере появляется надмолекулярная структура, которую можно моделировать сеткой

* Hoffmann M., Rother R., Makromol. Chem., 1964, Bd. 80, S. 95—111.

флуктуационных зацеплений макромолекул. Тем самым аномалия вязкости связывается с уменьшением плотности сетки зацеплений под влиянием деформирования полимера. Эти представления приводят к очень важным следствиям, которые проще всего поддаются интерпретации для линейных полимеров узкого ММР.

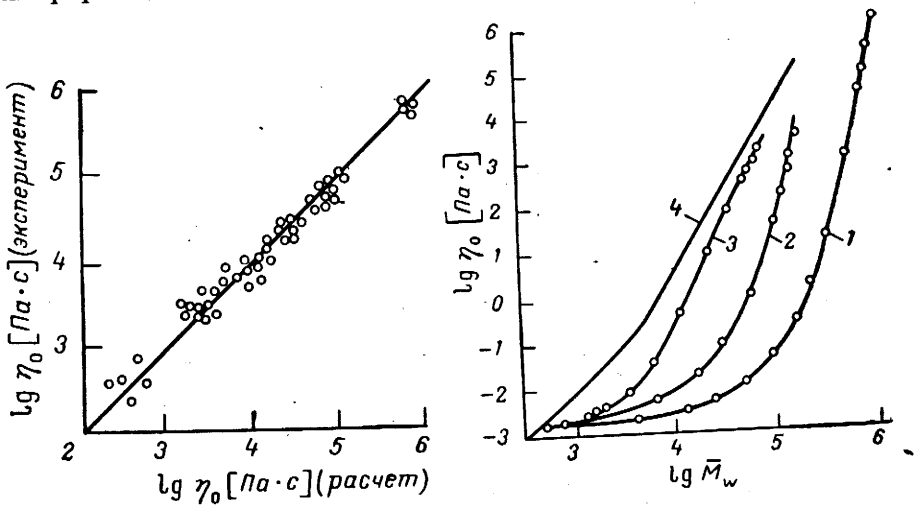


Рис. 2.28. Сопоставление экспериментальных и расчетных значений начальной вязкости полистиролов (Cantow H. — J., Plast. Inst. Trans. J., 1963, v. 31, № 96, p. 141—149)

Рис. 2.29. Зависимость начальной вязкости от среднемассовой молекулярной массы для смесей полиэтиленов различной молекулярной массы с низкомолекулярным парафином (Longworth R., Busse W., Trans. Soc. Rheol., 1962, v. 6, p. 179—196):
1—3 — исходные полимеры различной молекулярной массы; *4* — смеси полимеров.

При $M > M_c$ при увеличении молекулярной массы с ростом скоростей и напряжений сдвига возрастает возможность разрушения сетки зацеплений — аномалия вязкости становится все более сильной. При этом условия проявления аномалии вязкости зависят от того, насколько молекулярная масса полимера превышает M_c.

При некотором критическом значении M/M_c (порядка пяти) у полимера обнаруживается способность переходить в высокоэластическое состояние, для которого типично существование трехмерной сетки взаимно связанных макромолекул. Это чисто релаксационный переход, осуществимый в изотермических условиях при $T > T_g$. Он проявляется наиболее четко у полимеров с узким ММР. Поэтому именно на их примере удобнее всего проследить за влиянием перехода полимеров из одного физического состояния в другое на вязкостные свойства.

Переход полимера из текучего в высокоэластическое состояние (в изотермических условиях) обнаруживается при увеличении скорости сдвига, когда не успевают совершаться множественные перемещения центров тяжести макромолекул, обусловливающие необратимую

деформацию, и полимер ведет себя как квазисшитый, в котором могут быть накоплены большие обратимые (высокоэластические) деформации, а текучесть подавлена.

При $M/M_c > 10$ переход полимеров из текучего в высокоэластическое состояние выражен достаточно резко. Поэтому следует ожидать (и это действительно наблюдается экспериментально), что в такого рода случаях при скоростях деформации, превышающих критические значения, текучесть у полимеров окажется настолько подавленной, что будет невозможно реализовать установившееся ламинарное течение. Поэтому для полимеров, у которых $M \gg M_c$, возможность проявления аномалии вязкости ограничена определенными скоростями и напряжениями сдвига и установившийся режим ламинарного течения можно осуществить только при очень низких скоростях деформации, которым отвечают ньютоновские или близкие к ним режимы течения, хотя напряжения сдвига могут быть при этом очень высокими.

Значение M_c может изменяться в зависимости от природы полимерной цепи в десятки раз. Отсюда следует, что как условия проявления аномалии вязкости, так и перехода полимеров из текучего в высокоэластическое состояние (и соответственно потеря текучести) определяются не абсолютным значением молекулярной массы, а отношением M/M_c.

Переход из текучего в высокоэластическое состояние и обратно определяется соотношением скорости деформации и времени релаксации, которым может быть охарактеризованы вязкоупругие свойства полимера. Это соотношение выражается безразмерным произведением $(\dot{\gamma}\theta)$, где θ — некоторое характерное время релаксации. Рассматриваемый переход полимеров из одного физического состояния в другое должен совершаться при определенном значении $\dot{\gamma}_s\theta = \text{const}$. Для линейных полимеров, однородных по молекулярным массам, все времена релаксации находятся в однозначной связи между собой. Кроме того, величина θ прямо связана с начальной вязкостью полимера (подробнее см. гл. 3). Поэтому критическая скорость деформации $\dot{\gamma}_s$ обратно пропорциональна начальной вязкости полимера и соответственно зависит от температуры. Но $\dot{\gamma}_s\theta = (\theta/\eta_0)\tau_s$, где (θ/η_0) (при $M \gg M_c$) не должно зависеть от молекулярной массы и температуры, т. е. критическое напряжение сдвига τ_s является постоянной величиной. Необходимо подчеркнуть, что условие $\tau_s = \text{const}$ относится не только к случаю резкого перехода монодисперсных полимеров в высокоэластическое состояние; и для полидисперсных полимеров, проявляющих аномалию вязкости, существует связь между θ и η_0. Но если переход в высокоэластическое состояние совершается в области неньютоновского течения, то приближение к критическим условиям деформирования происходит постепенно.

Величина τ_s имеет характерное значение для каждого полимергомологического ряда, хотя в общем она сравнительно слабо зависит

от природы полимерной цепи, изменяясь в крайних надежно установленных случаях примерно до 10 раз.

Для карбоцепных полимеров критическое напряжение сдвига повышается с увеличением кинетической гибкости макромолекул. Наиболее высоким критическим напряжением сдвига отличаются линейные полиэтилены и полибутадиены, у которых оно составляет $(3—4)\cdot 10^5$ Па.

Из сказанного выше вытекает важный общий вывод о том, что невозможно реализовать установившееся ламинарное течение высокомолекулярных полимеров при напряжениях сдвига, превосходящих указанные значения.

При рассмотрении влияния деформирования на состояние полимера важно соотношение снижения плотности сетки зацеплений под влиянием деформирования и ее восстановление под действием теплового движения макромолекул.

При высоких значениях M/M_c и температурах, значительно превышающих температуру стеклования, скорость образования узлов сетки высока и вплоть до значений скоростей сдвига, близких к критическому, деформирование слабо влияет на плотность сетки. Это значит, что течение монодисперсных полимеров совершается в условиях, когда плотность сетки практически постоянна и полимер проявляет слабо выраженную аномалию вязкости.

Положение изменяется при значительном понижении температуры. Тогда скорость образования сетки уменьшается. Динамическое равновесие процессов уменьшения плотности сетки зацеплений под влиянием деформирования и ее образования под действием теплового движения смещается в сторону снижения плотности сетки. Это означает, что при высоких значениях M/M_c условия перехода полимера из текучего в высокоэластическое состояние должны зависеть от температуры, точнее, от удаленности состояния полимера от температуры стеклования: при более высоких температурах переход полимера в высокоэластическое состояние совершается лишь в условиях слабо выраженной аномалии вязкости; при понижении температуры этому переходу может предшествовать значительная аномалия вязкости *.

Изложенные соображения иллюстрируются схемой, показывающей характер зависимости объемного расхода Q от перепада давления ΔP при продавливании полимера через цилиндрический капилляр (рис. 2.30). Обе величины нормированы по размерам капилляра — его радиусу R и длине L, с тем чтобы получить параметры, совпадающие по размерности со скоростью и напряжением сдвига.

---

* Виноградов Г. В., Высокомол. соед., 1971, т. А13, № 2, с. 294—309; Pure a. Appl. Chem., 1971, v. 26, № 3—4, p. 423—449; Pure a. Appl. Chem., Macromol. Chem., 1973, v. 8, p. 413—447; 1974, v. 9, p. 115—149; Rheol. Acta, 1973, v. 12, № 3, p. 357—373; «Химия и технология полимеров», 1974, т. 5, с. 130—171; Vinogradov G. V. e. a., J. Polymer Sci., 1972, A-2, v. 10, № 6, p. 1061—1084; «Plaste u. Kautschuk», 1972, Bd. 19, № 12, S. 907—912; Высокомол. соед., 1972, т. А14, № 11, с. 2425—2442.

Участок графика AB в этой схеме отвечает ламинарному течению жидкости, которая — судя по пропорциональности скорости и напряжения сдвига — подобна ньютоновской жидкости (оговорка о подобии, а не о тождественности существенна потому, что рассматриваемая среда представляет собой вязкоупругую жидкость). Начиная от точки B, для которой $\tau/\tau_s \approx 0{,}2$, наблюдается колебательный режим (неустойчивого) течения, который именуется эластической турбулентностью или «разрушением расплава». Он усиливается с повышением напряжения сдвига. Эластическая турбулентность проявляется под влиянием развития больших обратимых деформаций, которые на режимах течения, отвечающих участку кривой BCD, могут достигать многих десятков процентов. Непосредственной причиной искажений формы экструдата является концентрация напряжения на кромке капилляра (вообще канала), что в сочетании с раздутием экструдата (см. гл. 5, раздел 6) вызывает искажение его формы *.

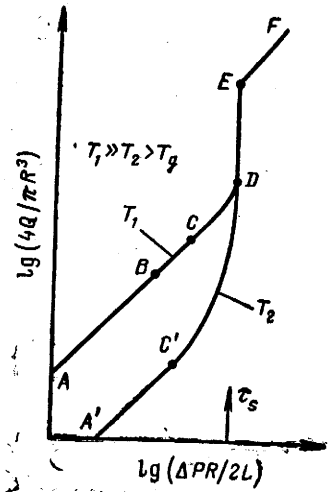


Рис. 2.30. Схематическое изображение кривых течения и зависимости объемных расходов от перепадов давлений в капиллярах для линейных высокомолекулярных полимеров с узкими ММР ($T_1 > T_2$).

Участку кривой течения CD отвечает более или менее заметная аномалия вязкости. Она выражена тем слабее, чем уже ММР полимера и выше температура. В точке D достигаются критические значения скоростей и напряжений сдвига, при которых совершается переход полимера в высокоэластическое состояние. Это сопровождается резким снижением его текучести и уменьшением адгезионного взаимодействия полимера со стенкой капилляра. В результате наблюдается падение сопротивления движению полимера в канале и соответственно скачкообразное повышение расхода — эффект срыва потока, что показано вертикальной ветвью DE кривой. Срыву может отвечать огромный скачок расхода. При срыве ламинарное течение полимера сменяется скольжением относительно стенок канала. В этом режиме движения полимера расчет скорости сдвига становится невозможным. Следовательно, то, что принято называть кривой течения (см. раздел 5.1 настоящей главы) относится к участку $ABCD$ рассматриваемй кривой и никоим образом не к участку DE. Это очень важное замечание. При формальном (но лишенном физического смысла) расчете «вязкости» на участке DE она оказывается обратно

* Vinogradov G. V. e. a., Polymer Eng. Sci., 1972, v. 12, № 5, p. 323—334.

пропорциональной фиктивному значению скорости сдвига. К такому соотношению между вязкостью и скоростью сдвига при ее высоких значениях приводит, например, теория Уильямса (раздел 5.8 настоящей главы). В ряде работ, в которых не учитывалось существование эффекта срыва как общего явления, типичного для высокомолекулярных полимеров, из наблюдения указанной обратной пропорциональности делался ошибочный вывод о соответствии экспериментальных данных теории Уильямса.

В результате скольжения полимера в канале и сопутствующего падения сопротивления перепад давления, отвечающий критическому напряжению сдвига, сосредоточивается во входной зоне канала, где резко возрастает скорость движения полимера. Это приводит к разрыву сплошности среды как любого упругонапряженного тела. Поэтому участок кривой EF описывает движение разорванного на куски высокоэластичного тела. Отсюда следует, что ветвь EF только внешне напоминает верхнюю ветвь полной кривой течения, т. е. ту ее часть, которая описывает течение полимерных систем с наименьшей ньютоновской вязкостью. В действительности ветвь EF характеризует режимы движения полимеров, которые не имеют ничего общего с ньютоновским течением.

Положение точки E слабо зависит от молекулярной массы полимера (в пределах данного полимергомологического ряда).

Но положение ветви AD зависит от молекулярной массы в очень сильной степени, так что критическая скорость сдвига снижается примерно на десятичный порядок при повышении молекулярной массы в 2 раза. Поэтому эффект срыва чрезвычайно усиливается с повышением молекулярной массы. При M/M_c порядка 10^2 скачок объемного расхода при срыве может составлять десятки тысяч раз.

При значительном понижении температуры в области высоких напряжений сдвига, предшествующих срыву, наблюдается достаточно резко выраженная аномалия вязкости, хотя значение τ_s изменяется при этом несущественно, и механизм срыва остается тем же, что и при более высоких температурах. Следовательно, при низких температурах и уже при незначительном расширении ММР переход от ньютоновского течения к ветви срыва может быть плавным и критическая точка D неявно выраженной (ветвь $C'D$ нижней кривой на рис. 2.30). Отсюда следует необходимость чрезвычайной осмотрительности при интерпретации результатов вискозиметрического исследования полимеров при высоких напряжениях сдвига.

В заключение необходимо отметить, что отсутствуют надежные данные относительно вязкостных свойств и срыва для полимеров, у которых молекулярные массы лежат в пределах $5M_c$—$10\,M_c$. Это связано с трудностью получения достаточных количеств очень узких фракций полимеров таких молекулярных масс.

6.7. Аномалия вязкости и полидисперсность полимеров. ММР оказывает огромное влияние на аномалию вязкости, больше того, у высокомолекулярных полимеров она предопределяется их полидисперсностью. Это обусловлено тем, что аномалия вязкости —

релаксационный эффект, зависящий тем самым от формы релаксационного спектра, который, в свою очередь, определяется ММР полимера. То, что аномалия вязкости это в первую очередь релаксационный эффект, а геометрический фактор — большие обратимые деформации и связанные с ними нелинейные эффекты — имеет второстепенное значение, следует из слабого проявления аномалии вязкости у монодисперсных полимеров при высоких напряжениях сдвига, когда обратимая деформация может достигать 100—200%.

Аномалия вязкости как релаксационный эффект, специфический для полидисперсных полимеров, особенно наглядно проявляется при рассмотрении вязкостных свойств смеси (в простейшем случае состоящей из двух) монодисперсных полимеров *. Если скорости и напряжения сдвига достаточно низкие, то компоненты смеси ведут себя подобно ньютоновским жидкостям. Когда скорость сдвига увеличивается, достигается критическая скорость сдвига $\dot{\gamma}_s$ высокомолекулярного компонента, отвечающая его переходу в высокоэластическое состояние. В этом состоянии он ведет себя как высокоэластичный наполнитель. Диссипативные потери у него понижены, поскольку при $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_s$ они уже не связаны с перемещением центров тяжести его макромолекул, а обусловлены только быстрыми конформационными движениями макромолекулярной цепи между узлами зацепления и «обтеканием» этих макромолекул компонентами, которые еще не перешли в высокоэластическое состояние. Уменьшение диссипативных потерь означает снижение эффективной вязкости: с повышением напряжения сдвига градиент скорости увеличивается непропорционально быстро. При этом в высокомолекулярном компоненте смеси под влиянием растущего напряжения увеличивается накопление обратимой деформации, что вполне типично для полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии. Следовательно, большие обратимые деформации смеси оказываются выше, чем собственно высокомолекулярного компонента, поскольку в чистом виде он не мог бы течь, перейдя в высокоэластическое состояние. По этой причине у полидисперсных полимеров, содержащих высокомолекулярные компоненты, при высоких напряжениях и скоростях сдвига более сильно проявляются все эффекты, обусловленные большими обратимыми деформациями, например развитие нормальных напряжений и раздутие струи полимера, выходящей из насадка (капилляра). Большие обратимые деформации, увеличивая все нелинейные эффекты, усиливают тем самым их влияние на вязкостные свойства полимеров и повышают их вклад в развитие аномалии вязкости.

По мере повышения скорости сдвига в высокоэластическое состояние последовательно переходят компоненты смеси со все более низкими молекулярными массами, что вызывает прогрессивное снижение вязкости. Если наиболее низкомолекулярный из компонентов

* Malkin A. Ya. e. a., Europ. Polymer J., 1974, v. 10, № 5, p. 445—451.

смеси также способен переходить в высокоэластическое состояние, то по достижению характерной для него критической скорости сдвига наступит срыв всей смеси. Сказанное поясняется рис. 2.31, *а* для случая бинарной смеси, содержащей равные объемные доли обоих компонентов. До тех пор, пока скорость сдвига ниже критической

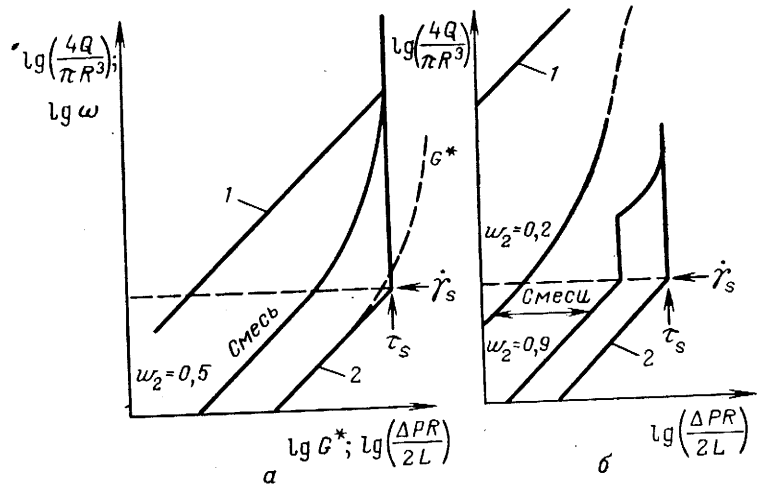


Рис. 2.31. Схематическое изображение кривых течения и зависимости объемных расходов от перепадов давлений в капиллярах для смесей монодисперсных полимеров:
а — смеси компонентов *1* и *2* с близкими молекулярными массами; *б* — смеси полимеров *1* и *2*, сильно различающихся по молекулярной массе; w_2 — массовая доля высокомолекулярного компонента.

скорости, отвечающей срыву высокомолекулярного компонента, вязкость смеси, текущей подобно ньютоновской жидкости, определяется просто по уравнению

$$\eta_0 = A\left(\sum_i w_i M_i^{\alpha}\right)^{1/\alpha}$$

где w_i — массовая доля компонента с молекулярной массой M_i; α — показатель степени в уравнении (2.59) для случая $M > M_c$.

При скоростях сдвига, превышающих критическую скорость для высокомолекулярного компонента, обусловленные им диссипативные потери снижаются, и сопротивление деформированию смеси начинает расти замедленно. Кривая течения становится вогнутой в сторону оси скоростей сдвига. Следует обратить внимание на асимптотический характер достижения срыва всей смеси до того, как будет превзойдена критическая скорость сдвига менее вязкого компонента смеси.

Расчет эффективной вязкости смеси монодисперсных полимеров осуществляется просто, когда для всех компонентов смеси $M_i > 10\,M_c$. Он основан на эмпирически установленной корреляции между напряжением сдвига в установившемся потоке и комплексным модулем сдвига G^*, определяемым в условиях малоамплитудного

деформирования. Принимается, что круговая частота (ω) мало амплитудного деформирования на гармонических режимах числен равна скорости сдвига. Отсюда следует возможность оценки вяз костных свойств полимерных систем по комплексной вязкост $(\eta^* = G^*/\omega)$ компонентов смеси, переходящих в высокоэластическое состояние. Соответственно на рис. 2.31, *а* по осям координат отло жены также значения круговой частоты и комплексного модул сдвига, а зависимость $G^*(\omega)$ для высокомолекулярного компонент представлена пунктирной линией.

Наличие корреляции между комплексной и эффективной вяз костью позволяет произвести расчет эффективной вязкости смес так же, как это было сделано выше для ньютоновской вязкости, а именно:

$$\eta(\dot{\gamma}) = A \left\{ \sum w_i [\eta^*(\omega)]^{1/\alpha} \right\}^{\alpha}_{\dot{\gamma}=\omega} \qquad (2.67)$$

Простота расчета для высокомолекулярных полимеров [когда $(M/M_c) > 10$], находящихся вдали от T_g, обусловлена тем, что у них определяющее значение имеет плотность флуктуационной сетки, а фактор свободного объема не играет заметной роли. Он становится существенным, когда с уменьшением молекулярной массы ниже $5M_c$ все возрастающее влияние начинают оказывать свободные концы макромолекул, что приводит к снижению пространственной однородности флуктуационной сетки зацеплений. Специфическое влияние может оказывать также большое различие молекулярных масс и соответственно вязкостей компонентов смеси, как это поясняется схемой, представленной на рис. 2.31, *б*. В этом случае, когда концентрация высокомолекулярного компонента велика, наблюдается «двухступенчатая» зависимость объемного расхода от перепада давления. При достижении критической скорости сдвига высокомолекулярного компонента он переходит в высокоэластическое состояние. Специфика явления в данном случае определяется тем, что этот переход оказывается облегченным вследствие значительной неоднородности флуктуационной сетки зацеплений. В результате диссипативные потери снижаются скачком, и наблюдается эффект срыва. Однако этот срыв происходит при напряжении $\tau < \tau_s$. Поэтому он отличается малой амплитудой, и при дальнейшем повышении напряжения сдвига развивается режим неньютоновского течения, пока не будет достигнуто значение τ_s, типичное для данного полимергомологического ряда.

Если концентрация высокомолекулярного полимера значительно понижается, то переход его в высокоэластическое состояние не может быть столь резким, как описано выше, и зависимость объемного расхода от перепада давления (кривая течения) оказывается типичной для аномально-вязких систем.

При значительном расширении ММР, когда возрастает пространственная неоднородность сетки зацеплений, одновременно с повышением аномалии вязкости увеличивается податливость высокомолекулярного компонента; быстро растут высокоэластические деформации и нормальные напряжения.

Из сказанного выше вытекают заключения фундаментального значения. Во-первых, аномалия вязкости у полимеров обусловлена их релаксационной характеристикой. Во-вторых, во всяком случае у высокомолекулярных полимеров ($M > 10\,M_c$) аномалия вязкости определяется их полидисперсностью. В-третьих, легко объясняется тот факт, что с расширением ММР в сторону больших молекулярных масс снижаются критические скорости и напряжения сдвига, отвечающие появлению аномалии вязкости. В-четвертых, с усилением аномалии вязкости увеличиваются высокоэластические деформации и интенсифицируется проявление нелинейных эффектов (нормальных напряжений и связанных с ними явлений).

До последнего времени попытки установить связь между формой кривой течения, т. е. зависимостью $\eta(\dot{\gamma})$ и функцией ММР, $f(M)$, основывались на использовании теоретически рассчитываемой зависимости $\eta(\dot{\gamma})$ для монодисперсных полимеров, например по теории Бики (см. раздел 6.4 настоящей главы), в которой время релаксации выражается через молекулярную массу. Затем полагается, что зависимость $\eta(\dot{\gamma})$ для полидисперсного полимера определяется суммированием вклада всех фракций, каждая из которых влияет пропорционально $f(M)dM$. Этот подход был использован, например, С. Мидлманом *, который получил следующую формулу:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{1}{\bar{M}_w \cdot \bar{M}_n} \int_0^{\infty} M^2 F[\dot{\gamma}\theta(M)]\, f(M)\, dM \qquad (2.68)$$

где $F(\dot{\gamma}\theta)$ — функция, описывающая влияние скорости сдвига на вязкость монодисперсного полимера; в нее входит параметр θ, который сам зависит от молекулярной массы.

Известны и другие соотношения между $\eta(\dot{\gamma})$ и $f(M)$, которые предполагают возможность расчета зависимости $\eta(\dot{\gamma})$, если известна функция $f(M)$, а также определение ММР на основе экспериментально измеренной функции $\eta(\dot{\gamma})$.

Следует заметить, что подход, основанный на суммировании вкладов отдельных фракций, каждый из которых рассчитывается по теоретической зависимости $F(\dot{\gamma}\theta)$, недостоверен в силу ряда причин. Функция $F(\dot{\gamma}\theta)$, получаемая теоретически для монодисперсного полимера, как это уже указывалось выше, описывает экспериментальные данные не более чем качественно. Кроме того, определение соотношения между характерным временем релаксации θ, входящим в функцию $F(\dot{\gamma}\theta)$, и молекулярной массой даже для монодисперсных образцов само по себе представляет сложную задачу.

---

* Мидлман С. Течение полимеров. Пер. с англ. Под ред. А. Я. Малкина. М., «Мир», 1971. 259 с. См. гл. 4, раздел IIIБ.

Более обоснованным может быть подход, основанный на обобщении не теоретически задаваемых функций $F(\dot{\gamma}\theta)$ монодисперсных полимеров, а экспериментальных данных, т. е. расчет зависимости $\eta(\dot{\gamma})$ для полимеров с известными ММР, основанный на результатах измерения вязкости монодисперсных полимеров того же гомологического ряда. С. Мидлман указывает, что такие расчеты, основанные на уравнении (2.68), были проделаны Д. Робинсоном для полистирола. Зависимость $F(\dot{\gamma}\theta)$ для монодисперсных полистиролов описывалась эмпирическим уравнением:

$$F(\dot{\gamma}\theta) = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1+2{,}68\,(\dot{\gamma}\theta)^{0{,}89}}$$

где связь между временем релаксации θ и молекулярной массой монодисперсного полимера определялась следующим соотношением:

$$\theta = \frac{12\eta_0 M^{0{,}75}}{\pi^2 \rho RT}$$

Интегрирование уравнения (2.68) для полимеров с известным ММР позволяет получить зависимость $\eta(\dot{\gamma}\bar{\theta}_w)$, где $\bar{\theta}_w$ рассчитывается по следующей формуле:

$$\bar{\theta}_w = \frac{12\eta_0 \bar{M}_w^{0{,}75}}{\pi^2 \rho RT}$$

Результаты сопоставления с экспериментом теоретически рассчитанных зависимостей (η/η_0) от $(\dot{\gamma}\bar{\theta}_w)$ для двух серий полистиролов с различными ММР дали хорошее совпадение расчета с экспериментом. Можно полагать, что формула (2.68) неплохо описывает влияние ММР на вязкость, но требует для проведения достоверных расчетов знания зависимости $F(\dot{\gamma}\theta)$ для монодисперсных полимеров.

Попытки описать экспериментальные результаты исследования влияния ММР на кривую течения привели к использованию различных усреднений молекулярных масс для количественной характеристики ММР. Основной интерес для этой оценки представляют две характеристики кривых течения: начало области аномально-вязкого течения и крутизна кривой течения. Так, Т. Катаока * принимал, что напряжение, при котором начинается отклонение от области ньютоновского течения τ_c, определяется комплексом $(\bar{M}_{z+1}\bar{M}_z)/\bar{M}_w$. Экспериментальные данные, иллюстрирующие это предположение, указывают (рис. 2.32) лишь на качественную корреляцию τ_c и комплекса $(\bar{M}_{z+1}\bar{M}_z/\bar{M}_w)$, поскольку разброс данных на рис. 2.32 весьма велик.

Часто ММР оценивают отношением среднемассовой молекулярной массы к среднечисловой $(\bar{M}_w/\bar{M}_n)$. Этот параметр можно использовать только для характеристики полимеров одного гомологического ряда, если ожидать, что их ММР подобны. В общем случае одному и тому же значению отношения $(\bar{M}_w/\bar{M}_n)$ может отвечать сколько угодно много различных ММР.

В качестве примера использования отношения $(\bar{M}_w/\bar{M}_n)$ для установления связи между ММР и аномалией вязкости можно указать на работу Х. Шрайбера *. Он нашел, что для линейных полиэтиленов степень аномалии вязкости может определяться по формуле

$$\lg s = -1{,}0 + 0{,}78 \lg (\bar{M}_w/\bar{M}_n)$$

где $s = -d\lg\eta/d\lg\tau$.

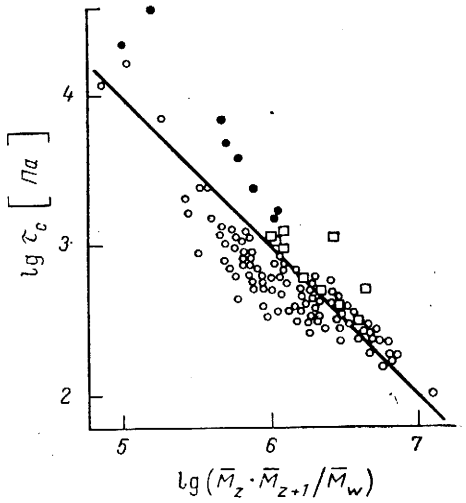


Рис. 2.32. Зависимость критического значения напряжения сдвига, отвечающего появлению аномалии вязкости, от высших моментов ММР для полидиметилсилоксанов (○), полиэтиленов (●) и полиизобутиленов (□).

С другой стороны, по Б. Коттаму ** степень аномалии вязкости определяется z — средней молекулярной массой — и никакой корреляции между степенью аномалии вязкости и отношением $(\bar{M}_w/\bar{M}_n)$ не существует. Согласно Р. Баллману и Р. Симону ***, с повышением скорости сдвига кривая течения определяется тем более низкими моментами ММР, чем выше скорость сдвига, так что в области высоких скоростей сдвига определяющую роль играет среднечисловая молекулярная масса. В общем, вопрос о том, какие усреднения ММР определяют поведение полимера в области высоких скоростей сдвига, остается в настоящее время открытым, так как в литературе приводятся по этому вопросу противоречащие друг другу сведения.

6.8. Влияние режима деформирования на зависимость вязкости от молекулярной массы. У полимеров с высокими молекулярными массами вид функции $\eta(M)$ зависит от скорости сдвига, как это показано схематически на рис. 2.33, где для полидисперсных высокомолекулярных соединений под M следует понимать $\bar{M}_w$.

Представленный на рис. 2.33 характер изменения функциональной зависимости $\eta(M)$ с увеличением $\dot{\gamma}$ можно предсказать ****,

---

* Kataoka T., J. Polymer Sci., 1967, B, v. 5, № 12, p. 1063—1068.

* Schreiber H. P., J. Appl. Polymer Sci., 1965, v. 9, № 6, p. 2101—2119.

** Cottam B. J., J. Appl. Polymer Sci., 1965, v. 9, № 5, p. 1853—1862.

*** Ballman R. L., Simon R., J. Polymer Sci., 1964, A, v. 2, № 8, p. 3557—3575.

**** Malkin A. Ya., Vinogradov G. V., J. Polymer Sci., 1964, B, v. 2, № 7, p. 671—673.

пользуясь формулами для функции $\eta(\dot{\gamma})$, которые при повышении скорости сдвига дают степенную зависимость η от $\dot{\gamma}$. Пусть, например

$$\eta(\dot{\gamma})/\eta_0 = [1+(\dot{\gamma}\theta)^a]^{-1}$$

где θ — константа, имеющая смысл времени релаксации, причем $\theta \sim \eta_0 \sim M^{3,5}$ a — константа.

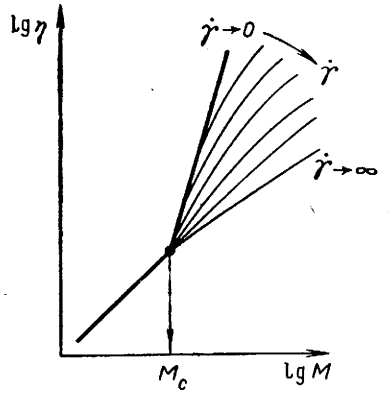


Рис. 2.33. Изменение характера зависимости вязкости от молекулярной массы с увеличением скорости сдвига.

Тогда при высоких скоростях сдвига $\eta(\dot{\gamma}) \sim (\dot{\gamma}\theta)^{-a}$ и отношение вязкостей двух образцов с различными молекулярными массами составляет:

$$\frac{\eta_1(\dot{\gamma}, M_1)}{\eta_2(\dot{\gamma}, M_2)} \cdot \frac{\eta_0(M_2)}{\eta_0(M_1)} = \frac{(\dot{\gamma}\theta_2)^a}{(\dot{\gamma}\theta_1)^a} = \left(\frac{\theta_2}{\theta_1}\right)^a = \left[\frac{\eta_0(M_2)}{\eta_0(M_1)}\right]^a$$

или

$$\frac{\eta_1(\dot{\gamma}, M_1)}{\eta_2(\dot{\gamma}, M_2)} = \left[\frac{\eta_0(M_1)}{\eta_0(M_2)}\right]^{1-a} = \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{3,5(1-a)}$$

где η_1 и η_2 — значения вязкости; θ_1 и θ_2 — времена релаксации полимеров с молекулярными массами M_1 и M_2 соответственно.

Отсюда следует, что

$$\eta \sim M^{3,5(1-a)}$$

Если принять, что $a = 0{,}71$, то вязкость при высоких скоростях сдвига должна быть пропорциональна молекулярной массе:

$$\eta_{\dot{\gamma}\to\infty} \sim M$$

Близкие результаты получаются и при использовании других наиболее часто применяемых значений показателя a. Например, при $a = 0{,}75$ $\eta \sim M^{0,85}$, а при $a = 0{,}66$ $\eta \sim M^{1,15}$, т. е. при высоких скоростях сдвига зависимость $\eta(M)$ оказывается практически линейной.

7. Вязкость разветвленных полимеров

Измерения вязкости, проведенные на образцах полимеров с известной формой макромолекул, показали существенное влияние строения макромолекул как на начальную вязкость, так и на степень аномалии вязкости.

Впервые влияние разветвленности на начальную вязкость изучал А. Чарлсби * на примере полисилоксанов, подвергнутых радиоактивному облучению. Он нашел, что вязкость разветвленных полимеров η_{br} меньше, чем вязкость линейных η_l с той же молекулярной массой. Такая же закономерность наблюдалась Д. Уаймалном с соавторами ** для монодисперсных полистиролов. То, что работа выполнялась на монодисперсных образцах, делает ее результаты особенно важными.

Снижение вязкости с увеличением разветвленности макромолекул описано также для полиэфиров, полиэтиленов и других полимеров. Влияние боковых ответвлений в макромолекулах на вязкость полимеров может быть столь значительным, что отношение η_l/η_{br} при данном значении средней молекулярной массы и температуры иногда достигает нескольких десятков единиц.

Сказанное может быть пояснено данными рис. 2.34, на котором сопоставлены зависимости вязкости от молекулярной массы для монодисперсных линейных*** и сильно разветвленных гребнеобразных**** полимеров. Сплошной жирной прямой представлена зависимость $\eta(\overline{M}_w)$ для линейных полистиролов. Прямые AA, BB, CC отвечают зависимостям $\eta(\overline{M}_w)$ для гребнеобразных полистиролов, содержащих соответственно 10, 20 и 40 боковых цепей. У каждого полимера они были равной длины. Пунктирные линии показывают изменение вязкости в зависимости от числа боковых цепей, молекулярные массы которых равны 6,5, 13, 18 и 36 тысяч.

Из рисунка видно, что при заданной молекулярной массе с повышением степени разветвленности вязкость полистиролов резко снижается. Возрастание вязкости с повышением молекулярной массы при увеличении числа боковых цепей является особенно замедленным. Хотя вязкость разветвленных полистиролов понижена по сравнению с линейными, темп зависимости вязкости от молекулярной массы для образцов с постоянным числом боковых цепей оказывается более высоким, чем для линейных полистиролов [показатель степени α в уравнении (2.59) для разветвленных полимеров равен 4,5]. Эффект снижения вязкости под влиянием разветвлений макромолекул может быть предсказан на основе разобранных выше

---

* Charlesby A. J., J. Polymer Sci., 1955, v. 17, p. 370—390.
** Wyman D. P., Eliash L. H., Frazer W. J., J. Polymer Sci., 1965, A, v. 3, № 2, p. 681—696.
*** Akovali G., J. Polymer Sci., 1967, A-2, v. 5, № 5, p. 875—889.
**** Fujimoto T., Narukawa H., Nagasawa M., «Macromolecules», 1972, v. 8, № 1, p. 19—34.

теорий Бики и Грессли для монодисперсных полимеров. Случай полидисперсных полимеров рассмотрен Бейтсом *.

Влияние разветвленности на вязкость макромолекул может быть понято, если учесть, как под влиянием разветвленности изменяется средний радиус инерции невозмущенного клубка макромолекулы.

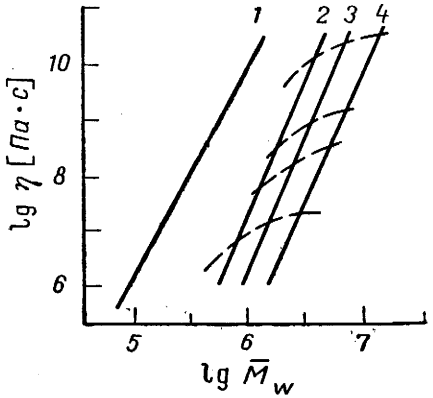


Рис. 2.34. Зависимость вязкости от среднемассовой молекулярной массы для линейных (*1*) и гребнеобразных (*2—4*) полистиролов с узкими ММР. Пунктирные линии соответствуют полимерам с одинаковой длиной боковых ответвлений.

Это изменение выражается через конформационный параметр $g = \langle s \rangle_{br} / \langle s \rangle_l$, где $\langle s \rangle_{br}$ и $\langle s \rangle_l$ — соответственно среднеквадратичные радиусы инерции разветвленной и линейной макромолекул одинаковой молекулярной массы.

Конформационный параметр g может быть найден непосредственным измерением характеристик макромолекул в разбавленных растворах (в тета-условиях). Для разветвленных макромолекул регулярного строения — звездообразных и гребнеобразных с ответвлениями одинаковой длины — параметр g определяется расчетным путем. Для звездообразных полимеров ** $g = 3/p - 2/p^2$, где p — число ответвлений. Для гребнеобразных полимеров параметр g выражается несколько более сложным образом ***, так как он зависит не только от длины ответвлений, но и от соотношения молекулярных масс ответвлений и основной цепи.

Замена M величиной (gM) в формулах (2.59) в ряде случаев дает возможность правильно описать вязкостные свойства разветвленных полимеров. Однако это нельзя считать общим правилом. Уже из данных, представленных на рис. 2.34, следует, что у разветвленных полимеров темп нарастания вязкости с увеличением молекулярной массы выше, чем у линейных полимеров. Кроме того, согласно теории Грессли повышение вязкости с возрастанием числа ответвлений одинаковой молекулярной массы должно быть еще более замедленным, чем это следует из данных рис. 2.34 (пунктирные линии). Использование параметра g должно приводить к тому, что вязкость

* Bates T. W., Europ. Polymer J., 1972, v. 8, № 1, p. 19—34.
** Orofino T. A., «Polymer», 1961, v. 2, № 3, p. 305—314.
*** Berry G. A., J. Polymer Sci., 1968, A-2, v. 6, № 8, p. 1551—1554.

в функции (gM) должна быть независимой от числа ответвлений. В действительности это оказывается не всегда так.

Отсутствие количественного согласия между экспериментальными данными и теориями Бики и Грессли может иметь различные причины. Прежде всего это может быть обусловлено тем, что условия образования сетки зацеплений зависят от характеристики разветвленности полимерной цепи. Качественно это можно понять, исходя из того, что клубки макромолекул находятся в контакте друг с другом преимущественно своими внешними частями.

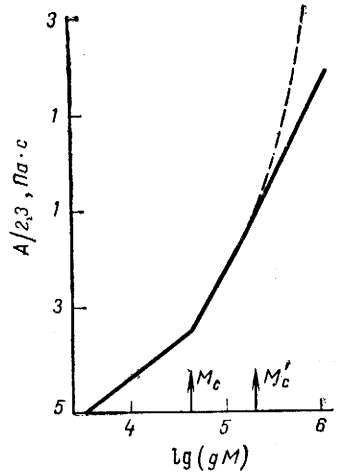


Рис. 2.35. Зависимость предэкспоненциального множителя (прямо пропорционального вязкости) от молекулярной массы в уравнении Фалчера — Таммана [уравнение (2.14)] для полистиролов с узкими ММР (линейными и типа звезды).

Снижение вязкости разветвленных полимеров по сравнению с линейными той же молекулярной массы наблюдается во всех случаях, когда длина боковых ответвлений не превосходит некоторого критического значения. В общем случае соотношение вязкости разветвленных и линейных полимеров зависит от длины ответвлений. Так, для поливинилацетатов В. Лонг с соавторами * уже давно показали, что в зависимости от длины боковых ответвлений отношение (η_l/η_{br}) может быть как больше единицы, так и уменьшаться до десяти раз. Наиболее показательными в этом отношении могут служить данные Г. Крауза и Дж. Грувера ** для полибутадиенов типа «звезды» с узкими ММР и результаты, полученные Р. Сузуки *** для полистиролов (рис. 2.35). Здесь по оси ординат в логарифмическом масштабе отложена величина $(A/2{,}3)$, прямо пропорциональная вязкости, представляющая собой предэкспоненциальный множитель в уравнении (2.14). Из данных, представленных на рисунке, следует, что существует два критических значения молекулярных масс. Первое из них (M_c) отвечает неоднократно обсуждавшемуся значению, при котором происходит переход от одной к другой зависимости в уравнениях (2.59); второе (M_c') — примерно в пять раз выше первого. Оно соответствует резкому усилению темпа зависимости вязкости от молекулярной массы. Сплошные пересекающиеся прямые на всем их протяжении характеризуют зависимость вязкости от молекулярной массы для линейных полистиролов, а также вязкости разветвленных полистиролов до

* Long V. C., Berry G. C., Hobbs L. M., «Polymer», 1964, v. 5, № 10, p. 517—524.
** Kraus G., Gruver J. T., J. Polymer Sci., 1965, A, v. 3, № 1, p. 105—122.
*** Сузуки Р. Диссертация, Страсбург (Франция), 1970.

второй критической молекулярной массы M_c'. Таким образом, здесь при $M < M_c'$ имеется возможность единообразного описания вязкостных свойств линейных и разветвленных полимеров при использовании вместо величины M произведения (gM). Но при $M > M_c'$ вязкость разветвленных полимеров (пунктир) оказывается выше, чем их линейных аналогов.

Рассмотренное влияние разветвленности макромолекул на вязкость полимеров относилось к режимам деформирования с низкими напряжениями и скоростями сдвига. С увеличением напряжений и скоростей сдвига влияние разветвленности макромолекул на эффективную вязкость полимеров уменьшается и при высоких скоростях сдвига иногда может быть несущественным.

8. Зависимость вязкости от давления

Влияние давления на вязкость полимерных систем относится к числу важнейших теоретических и практических вопросов изучения реологии полимеров. На практике (при переработке пластмасс) встречаются с давлениями порядка сотен (при экструзии) и даже тысяч (при литье под давлением) атмосфер, что может оказывать определенное влияние на вязкость и вызывать отклонения параметров технологических процессов от значений, рассчитанных по эффективной вязкости, измеренной при низком давлении. Тем не менее вопрос о влиянии давления на вязкость полимерных систем принадлежит к числу мало изученных.

При рассмотрении влияния давления на вязкость необходимо учитывать, что под действием давления может измениться физическое состояние полимера — произойти его стеклование и кристаллизация. Наиболее существенно изменение температуры стеклования, так как весь комплекс вязкоупругих характеристик определяется удаленностью данного состояния полимера от области его перехода в стеклообразное состояние.

Процесс стеклования сопровождается теми же изменениями производных термодинамических функций, что и фазовые переходы второго рода. Это дает основание применять по отношению к стеклованию уравнение Эренфеста:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{T=T_g} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\beta} = \frac{\Delta\alpha\,\Delta vT}{\Delta C_p} \qquad (2.69)$$

где α и β — коэффициенты термического расширения и сжимаемости; C_p — теплоемкость при постоянном объеме.

Следует обратить внимание на то, что уравнение (2.69) относится к равновесным состояниям. Это существенно потому, что в зависимости от условий стеклования (кинетики процесса) полимеры могут быть в различной степени удалены от равновесного состояния. Соответственно оказывается, что $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{T=T_g}$ зависит от кинетики стеклования полимера и, следовательно, от предыстории стеклообразного полимера.

Приведенное в разделе 2 уравнение (2.7) можно обобщить с учетом влияния на свободный объем не только температуры, но и давления. Тогда

$$v_f = v_{fg}\,[1 + \alpha_0\,(T - T_g) + \beta_0\,(p - p_g)]$$

где α_0 и β_0 — коэффициенты термического расширения и сжимаемости свободного объема; p_g — давление, при котором наступает стеклование.

Если принять, что коэффициенты α_0 и β_0 не зависят от давления и стеклование совершается при постоянном значении свободного объема, то легко прийти к такому варианту уравнения Эренфеста:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{T=T_g} = \frac{\Delta\alpha_0}{\Delta\beta_0}$$

У. Бианки * предложил учитывать влияние давления на занятый объем. Тогда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{T=T_g} = \frac{\Delta\alpha_0}{\Delta\beta_0 - \frac{1}{v_g}\left(\frac{\partial v_g}{\partial T_g}\right)}$$

Величина $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{T=T_g}$ изменяется у полимеров в пределах 0,015—0,045. Это дает представление о масштабах возможного влияния давления на температуру их стеклования в изотермических условиях.

Зависимость начальной вязкости от давления в области не очень высоких значений удовлетворительно описывается экспоненциальной зависимостью, так же как и для низкомолекулярных жидкостей:

$$\eta_p = \eta_A e^{\delta p} \qquad (2.70)$$

где η_p и η_A — значения вязкости при давлении p и атмосферном давлении; δ — постоянная.

К уравнению (2.70) можно прийти разными путями: исходя из теории Эйринга, принимая, что величина T_g в уравнении ВЛФ линейно возрастает с давлением, или следуя Дж. Ферри и Р. Стрэттону **, которые предполагали, что под действием давления происходит уменьшение свободного объема, причем коэффициент β_0 не зависит от давления, т. е.

$$f_p = f - \beta_0 p$$

где f_p и f — относительные свободные объемы при давлении p и атмосферном давлении.

По аналогии с влиянием температуры на вязкость

$$\lg(\eta_p/\eta_A) = \frac{1}{f_p} - \frac{1}{f} \qquad (2.71)$$

---

* Bianchi U., J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 5, p. 1497—1504.

** Ferry J. D., Stratton R. A., Koll.-Z., 1960, Bd. 171, № 2, S. 107—111.

что соответствует приведенной выше экспоненциальной зависимости, если принять, что правая часть уравнения (2.71) равна (δ/2,3). Коэффициент δ в уравнении (2.70) обычно имеет значения порядка нескольких тысячных обратных бар. Он заметно увеличивается с повышением температуры. Пределы применимости формулы (2.70) достоверно неизвестны.

При оценке влияния давления на вязкость приходится пользоваться двумя пьезокоэффициентами вязкости (так же как влияние температуры на вязкость может характеризоваться «энергиями активации течения» при постоянных значениях скорости или напряжения сдвига). Пьезокоэффициенты вязкости по определению записываются следующим образом:

$$\alpha_{\dot\gamma} = \frac{1}{\eta}\left(\frac{\partial\eta}{\partial p}\right)_{\dot\gamma,\,T} = \frac{1}{\tau}\left(\frac{\partial\tau}{\partial p}\right)_{\dot\gamma,\,T}$$

$$\alpha_{\tau} = \frac{1}{\eta}\left(\frac{\partial\eta}{\partial p}\right)_{\tau,\,T} = \frac{1}{\dot\gamma}\left(\frac{\partial\dot\gamma}{\partial p}\right)_{\tau,\,T}$$

Они связаны между собой простым соотношением:

$$\alpha_{\tau} = \frac{\tau}{\dot\gamma}\cdot\frac{\partial\dot\gamma}{\partial\tau}\,\alpha_{\dot\gamma} = \frac{d\lg\dot\gamma}{d\lg\tau}\,\alpha_{\dot\gamma}$$

причем $\alpha_\tau \geqslant \alpha_{\dot\gamma}$, так как $\frac{d\lg\dot\gamma}{d\lg\tau} \geqslant 1$. В области ньютоновского течения пьезокоэффициенты вязкости имеют значение порядка 10^{-4} Па$^{-1}$. Влияние давления на вязкость при измерениях в условиях постоянства напряжения или скорости сдвига можно проиллюстрировать данными В. Семенова *: для полистирола при 180 °С повышение давления до 1 кбар при τ = const вызывало возрастание вязкости в 55 раз, а при $\dot\gamma$ = const только в 2 раза.

С повышением температуры, скорости и напряжения сдвига пьезокоэффициенты вязкости снижаются.

Выше уже указывалось, что под влиянием значительного повышения давления может совершаться стеклование и кристаллизация полимеров. В капиллярных вискозиметрах и вообще при течении в каналах это может сопровождаться очень большим увеличением сопротивления течению. Этому отвечает фиктивное повышение вязкости, фиктивное в том смысле, что расчет вязкости в таких случаях вообще неправомерен.

В случае гибкоцепных высокомолекулярных кристаллизующихся полимеров на непосредственное действие давления может накладываться специфический эффект, наблюдаемый при их течении в насадках. В зоне входа в насадок развивается ускорение потока, которое в условиях действия высоких напряжений сопровождается

* Semjonow V., Adv. Polymer Sci., 1968, v. 5, № 3, p. 387—450.

сильным ориентационным эффектом, что само по себе чрезвычайно облегчает кристаллизацию полимеров *. Так, В. Волтом с соавторами ** было показано, что при продавливании через капилляр натуральный каучук способен кристаллизоваться при температурах до 146 °С. Тщательное исследование такого рода эффекта для линейного полиэтилена выполнено Р. Портером с соавт. ***. Было показано, что кристаллизация полиэтилена под влиянием очень сильного ориентационного эффекта, вызываемого действием высоких напряжений, при течении полимера в насадках приводит к получению полимера с особой кристаллической структурой, отличающегося необычайно высоким модулем упругости в направлении потока.

Сказанное выше свидетельствует об актуальности разграничения влияния на свойства и структуру полимеров, с одной стороны, непосредственного действия давления, с другой, ориентационного эффекта, который определяется высокими напряжениями, для реализации которых необходимы большие перепады давлений в насадках.

9. Вязкость концентрированных растворов полимеров

9.1. Введение. Этой проблеме посвящена обширная литература. Здесь рассматривается только общий подход к описанию вязкостных свойств блочных полимеров и растворов, а также пластифицированных полимеров. Если это однофазные системы, то они относятся к категории высококонцентрированных растворов.

Понятие о концентрированных растворах связано с представлением о взаимодействии макромолекул, которое определяется их содержанием в растворе, характеристикой макромолекулярных цепей и природой растворителей. Удобной мерой концентрации с позиции рассматриваемой проблемы является произведение (c [η]), где концентрация полимера c и характеристическая вязкость [η] имеют размерности, обратные друг другу. Безразмерное произведение $\tilde c = (c\ [\eta])$ можно рассматривать, как приведенную концентрацию, т. е. концентрацию, нормированную определенным образом по молекулярной массе полимера. Действительно, $c\ [\eta] = c/\gamma\ (M)$, где $\gamma\ (M)$ — степенная функция молекулярной массы с отрицательным показателем, по абсолютной величине равным показателю степени в известной формуле Марка — Хоувинка. Для разбавленных растворов величина $\tilde c$ характеризует их объемное заполнение макромолекулами.

* Keller A., Mackley M. R., Pure a. Appl. Chem., 1974, v. 39, № 1—2, p. 195—224.

** Volt V. R., Smith C. E., Wilkes C. E., Rubb. Chem. Techn., 1971, v. 44, № 1, p. 1—11.

*** Niikuni T., Porter R. S., Materials Sci., 1974, v. 9, p. 389—397; Southern J., Porter R. S., Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, 1969, v. 10, № 2, p. 1028—1035; 1970, v. 11, № 1, p. 266—273.

Переход от разбавленных к концентрированным растворам соответствует значениям $\tilde{c}$ порядка нескольких единиц. В зависимости от величины $[\eta]$ (и, следовательно, молекулярной массы полимера) этот переход, совершающийся в области критической концентрации c_c, сопровождается качественным изменением свойств растворов.

В предыдущих разделах неоднократно указывалось на то, что при молекулярных массах, превышающих критическое значение ($M > M_c$) полимеров в блоке, образуется флуктуационная сетка зацеплений. При $M > M_c$ и $c > c_c$ это происходит и в растворах полимеров. Поэтому при $M < M_c$ и $M > M_c$ свойства концентрированных растворов полимеров могут различаться между собой, подобно тому, как это наблюдается для полимеров в блоке.

9.2. Эмпирические обобщения характеристик вязкостных свойств концентрированных растворов полимеров. Начальная вязкость концентрированных растворов полимеров находится в степенной зависимости от концентрации и молекулярной массы

$$\eta_0 = Kc^{\alpha}M^{\beta}. \qquad (2.72)$$

где K, α и β — константы.

Это дает возможность осуществлять суперпозицию данных, получаемых в довольно широком интервале значений c и M, что удобно производить, представляя зависимости η_0 от c и M в двойных логарифмических координатах.

Влияние природы растворителя на вязкостные свойства растворов полимеров зависит от рассматриваемой области концентрации *. В области низких концентраций вязкость растворов полимеров в плохих растворителях меньше, но она сильнее изменяется с концентрацией. Поэтому с повышением концентрации вязкость растворов полимеров в плохом растворителе может оказаться выше, чем в хорошем. Природа растворителя слабо влияет на характер зависимости вязкости от молекулярной массы. Для неполярных и слабополярных полимеров, отличающихся высокой гибкостью макромолекул, термодинамическое качество растворителя очень мало влияет на вязкость их растворов. При заданной объемной концентрации таких полимеров разница в вязкости растворов определяется в основном различием значений вязкости используемых растворителей. Качество растворителя оказывает огромное влияние на вязкость растворов жесткоцепных полимеров, причем направление этого влияния существенно различно в области разбавленных и концентрированных растворов.

Коэффициенты α и β в формуле (2.72) в общем случае являются функциями концентрации. Они возрастают при приближении к блочному полимеру. Для линейных гибкоцепных полимеров α и β могут достигать значений соответственно 5—7 и 3,5. Однако вплоть до определенных, часто довольно высоких концентраций коэффициенты α и β изменяются симбатно, так что их отношение остается постоянным; при этом оно близко к показателю степени a в формуле Марка—Хоувинка *. Расхождение между (β/α) и a обычно не превышает 10—15%. Для тета-условий отношение (β/α) близко к 0,5, возрастая при переходе к хорошим растворителям до 1. Для жесткоцепных полимеров величина α быстро возрастает с концентрацией (при постоянной температуре), достигая значений порядка 15—17, тогда как β обычно не превышает 3,5. Поэтому для таких растворов указанная корреляция величин (β/α) и a действительна только до некоторой невысокой концентрации.

Монотонный характер зависимости $\eta_0(c)$ имеет место только в области однофазных растворов. Более сложный вид функции $\eta_0(c)$ наблюдается, если при некоторой концентрации c_ϕ образуется новая фаза. Такое явление типично для предельно жесткоцепных полимеров как биологического, так и искусственного происхождения, способных к образованию жидкокристаллической фазы в растворе **. В этом случае зависимость $\eta_0(c)$ проходит через очень резко выраженный максимум при c_ϕ, причем c_ϕ уменьшается с возрастанием молекулярной массы полимера (рис. 2.36). В области жидкокристаллического состояния вязкость весьма резко убывает с дальнейшим ростом концентрации во всей области составов, отвечающих существованию раствора. В таких системах $c_\phi > c_c$, т. е. образование жидкокристаллической фазы происходит в области концентрированных растворов согласно классификации, по которой достижение величины c_c определяется резким возрастанием темпа зависимости вязкости от концентрации полимера в растворе.

Определение критической концентрации c_c может зависеть от способа представления опытных данных, что иллюстрируется примером, приведенным на рис. 2.37. Здесь зависимость $\lg\eta$—$\lg c$ оказывается выраженной плавной кривой, тогда как концентрационная зависимость разности $(\eta_0-\eta_s)$ (где η_s — вязкость растворителя) надежно аппроксимируется двумя прямыми. Точке их пересечения отвечает критическая концентрация, отмеченная стрелкой на верхней шкале абсцисс.

Близость величины отношения (β/α) и показателя a в формуле Марка — Хоувинка позволяет предположить, что параметр $\tilde{c}$ должен предопределять вязкостные свойства растворов полимеров в широком интервале значений c и M — от предельно разбавленных растворов до $c \gg c_c$.

Для обобщения экспериментальных данных по зависимостям $\eta_0(c)$, измеренным для полимеров различных молекулярных масс,

* Тагер А. А. и др., Высокомол. соед., 1972, т. А14, № 6, с. 1381—1389.

* Будтов В. П., Высокомол. соед., 1970, т. А12, № 6, с. 1355—1362.

** Куличихин В. Г. и др., Высокомол. соед., 1974, т. А16, № 1, с. 169—174; J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1974, v. 12, № 9, p. 1753—1770.

в серии работ Р. Симхи с сотрудниками * было введено понятие приведенной вязкости:

$$\tilde{\eta} = \eta_{sp}/\tilde{c} = (\eta_0 - \eta_s)/\eta_s\tilde{c}$$

Величина $\tilde{\eta}$ определяет загущающее действие полимера, отнесенное к объемному заполнению раствора макромолекулярными цепями.

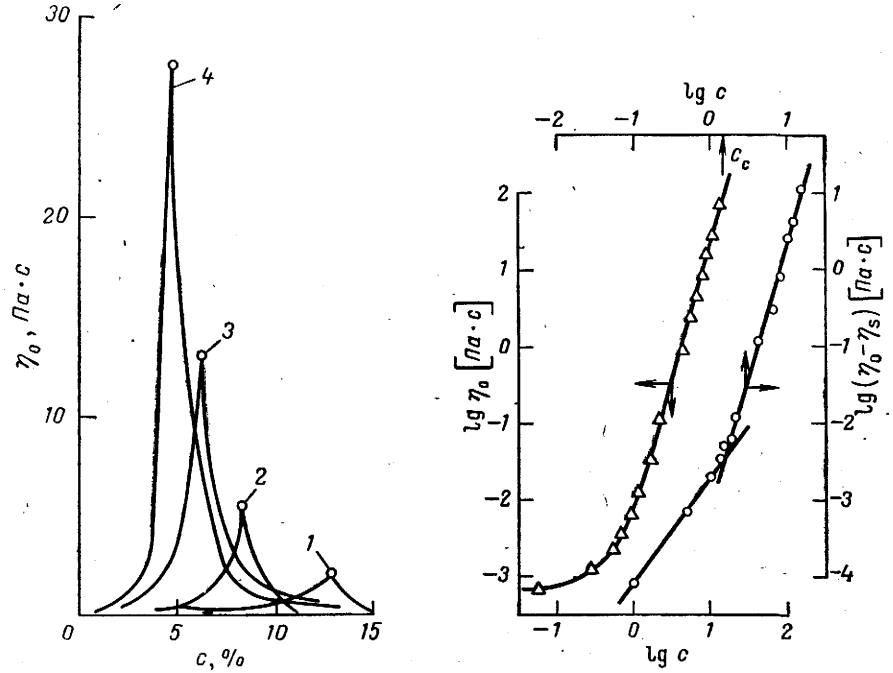


Рис. 2.36. Зависимость вязкости от концентрации полимера различной молекулярной массы для растворов поли-*n*-бензамида в диметилацетамиде при 20 °С:
1 — $10 \cdot 10^3$; *2* — $16 \cdot 10^3$; *3* — $24 \cdot 10^3$; *4* — $69 \cdot 10^3$.

Рис. 2.37. Зависимость вязкости от концентрации полимера для растворов эмульсионного полистирола ($\overline{M}_v = 4{,}9 \cdot 10^5$) в бензоле (Vinogradov G. V., Titkova L. V., Rheol. Acta, 1968, v. 7, № 4, p. 297—306).

При $c \to 0$ эта величина равна 1, поэтому функция $\tilde{\eta}$ $(\tilde{c})$ для концентрационных зависимостей вязкости, полученных для разных полимеров или при различных температурах, имеет общую начальную точку для всех кривых.

Использование функции $\tilde{\eta}$ $(\tilde{c})$ позволяет получить характеристику вязкостных свойств растворов полимеров в каждом данном растворителе в форме, инвариантной относительно концентрации, молекулярной массы (при $M > M_c$) и температуры. Для достижения более полного обобщения по вязкостным свойствам растворов относительно молекулярных масс полимеров Р. Симха с соавторами пользуются не величиной $\tilde{c}$, а приведенной концентрацией в форме $c_r = c\,(M_0/M)^{a_1}$, где M_0 молекулярная масса полимера, используемая как нормирующий параметр. Показатель a_1 определяется совмещением кривых η (c), построенных в двойных логарифмических координатах так, чтобы кривая для полимера с некоторой молекулярной массой M совместилась с кривой для молекулярной массы M_0. В зависимости от природы полимера и растворителя величина a_1 оказывается немного больше или меньше величины a в формуле Марка — Хоувинка, хотя различия между ними невелики.

Для получения температурно-инвариантной характеристики вязкостных свойств растворов полимеров можно также воспользоваться температурным коэффициентом приведения, который определяется по совмещению зависимостей $\tilde{\eta}$ (c) для разных температур в двойных логарифмических координатах. Влияние температуры на вязкостные свойства растворов становится особенно существенным при приближении к областям фазового расслоения и стеклования.

Пользуясь функцией $\tilde{\eta}$ $(\tilde{c})$, во многих случаях удается получить инвариантные вязкостные характеристики растворов для широкого круга полимеров *. Для каждого растворителя и полимергомологов различных молекулярных масс получается инвариантная — обобщенная характеристика вязкостных свойств растворов. Для гибкоцепных полимеров она может охватывать область от предельно разбавленных растворов до полимеров в блоке. Для жесткоцепных полимеров обобщенная характеристика может быть построена от области предельно разбавленных растворов до концентраций, при которых наблюдается особенно быстрое увеличение вязкости из-за перехода в стеклообразное состояние.

Примером характеристики вязкостных свойств растворов гибкоцепных полимеров, инвариантной относительно молекулярных масс и действительной в очень широком диапазоне концентраций, могут служить данные для растворов полибутадиенов узкого ММР, представленные на рис. 2.38.

При переходе от одного растворителя к другому инвариантность вязкостной характеристики достигается дополнительным введением в аргумент функции параметра K_M, равного $(K'_M/2{,}3)$, где величина K'_M отвечает представлению начальной области зависимости $\tilde{\eta}$ от c экспоненциальным уравнением Мартина:

$$\tilde{\eta} = \exp(K'_M\tilde{c}) \qquad (2.73)$$

* Utracki L., Simha R., J. Polymer Sci., 1963, A, v. 1, № 4, p. 1089—1098; Simha R., Chan F. S., J. Phys. Chem., 1971, v. 75, № 2, p. 256—267.

* Dreval V. E., Malkin A. Ya., Botvinnik G. O., J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 6, p. 1055—1076; «Механика полимеров», 1972, № 6, с. 1110—1117; Malkin A. Ya., Rheol. Acta, 1973, v. 12, № 3—4, p. 486—495.

Пример использования функции $\tilde{\eta} = \tilde{\eta}(K_M\tilde{c})$ показан на рис. 2.39, а на рис. 2.40 показаны функции $\tilde{\eta}(K_M\tilde{c})$ для самых различных полимеров, полученные при использовании широкой гаммы растворителей.

Успешное использование функции $\tilde{\eta}(K_M\tilde{c})$ для построения инвариантных характеристик концентрационных зависимостей вязкости растворов полимеров разных гомологических рядов в различных растворителях определяется тем, что введение коэффициента K_M позволяет учесть гибкость макромолекулярной цепи и взаимодействие растворителя с полимером, причем влияние энергетического и энтропийного факторов на значения коэффициентов K_M может быть представлено количественно в виде зависимостей K_M от параметров, определяемых этими факторами *.

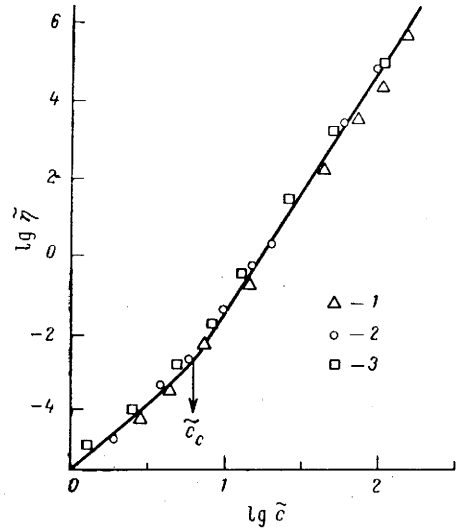


Рис. 2.38. Обобщенная характеристика вязкости растворов полибутадиенов с узкими ММР в метилнафталине для полимеров с различными молекулярными массами (Malkin A. Ya., Rheol. Acta, 1973, v. 12, № 3—4, p. 486—495):
1 — 1,5·10⁵; *2* — 2,4·10⁵; *3* — 3,6·10⁵.

Отличный по форме от рассмотренного выше, но близкий по существу подход к оценке вязкостных свойств концентрированных растворов полимеров по параметрам, характеризующим вязкость разбавленных растворов, предложен в работе К. Линова и Б. Филиппа **. Они исходят из формулы Шульца — Блашке для разбавленных растворов:

$$\tilde{\eta} = 1 + K_{SB}\eta_{sp} \qquad (2.74)$$

где K_{SB} — постоянная.

Верхний предел применимости этой линейной формулы ограничен величиной $\eta_{sp} = 1{,}104\,\eta^*_{sp}/K_{SB}$, где η^*_{sp} характерное (нормирующее) значение η_{sp}. Если теперь пронормировать η_{sp} по η^*_{sp} и рассмотреть зависимость $\tilde{\eta}$ от приведенного параметра $\eta_{sp} = \eta_{sp}/\eta^*_{sp}$, то оказывается, что для широкого круга концентрированных растворов полимеров существует универсальная степенная зависимость $(\tilde{\eta}-1)$ от $\tilde{\eta}_{sp}$, обобщающая записанную выше линейную зависимость $\tilde{\eta}(\eta_{sp})$, которая относится только к области разбавленных растворов.

Все рассмотренные выше опытные данные указывают на существование тесной связи между характеристиками предельно разбавленных растворов и вязкостными свойствами концентрированных растворов полимеров. Это означает, что конформационная характеристика изолированной макромолекулы с учетом специфического влияния на нее растворителя определяет условия образования сетки

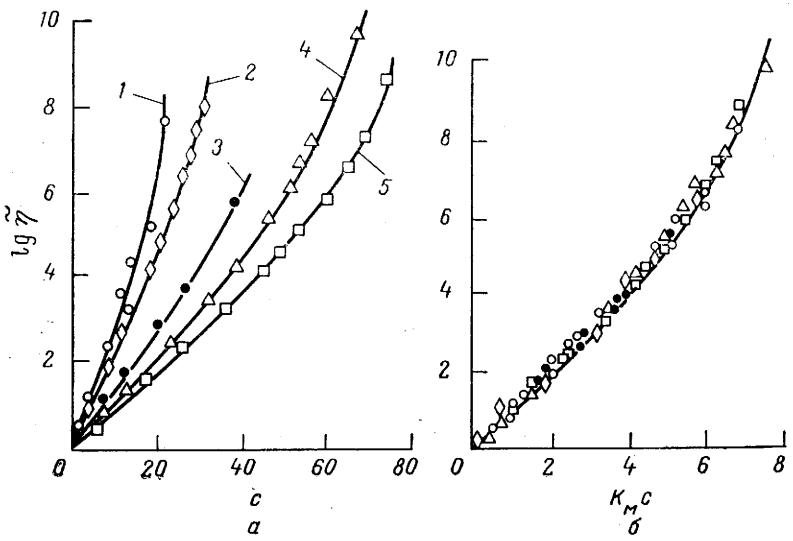


Рис. 2.39. Вязкостные свойства растворов полистирола в различных растворителях:
— зависимости приведенной вязкости от приведенной концентрации для растворов полистирола в декалине (*1*), толуоле (*2*), смеси этилбензола и декалина (25 : 75) (*3*), четыреххлористом углероде (*4*) и циклогексане (*5*); *б* — обобщенная зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов полистирола в различных растворителях. Обозначения те же, что и на рисунке *а* (Dreval V. E., Malkin A. Ya., Botvinnik G. O., J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 6, p. 1110—1117).

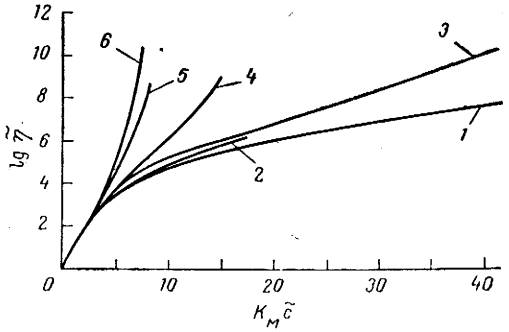


Рис. 2.40. Обобщенные характеристики вязкостных свойств растворов полимеров:
1 — полибутадиен; *2* — полидиметилсилоксан; *3* — полиизобутилен; *4* — ацетат целлюлозы; *5* — поливинилацетат; *6* — полистирол. См. ссылку в подписи к рис. 2.39.

* Dreval V. E., Malkin A. Ya., Botvinnik G. O., J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 6, p. 1055—1076.

** Linow K. J., Philipp B., «Plaste u. Kautschuk», 1971, Bd. 18, № 10, S. 721—724.

зацеплений макромолекул и то, как эта сетка влияет на вязкост полимерной системы. Однако количественная теория, основанная н этих качественных соображениях, пока отсутствует.

Существование связи между характеристиками предельно разба ленных и концентрированных растворов свидетельствует об извест

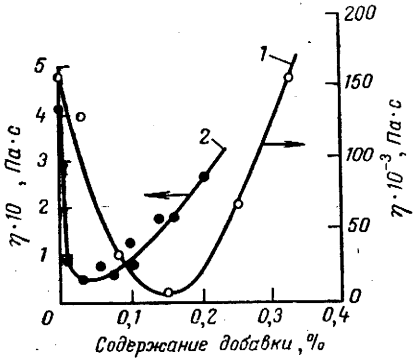


Рис. 2.41. Зависимость эффективной вя кости расплавов полипропилена различн молекулярной массы от содержания кре нийорганической жидкости при 194 Андрианова Г. П., Каргин В. А Высокомол. соед., 1971, т. А13, № 7, с 1564—1568):

1 — полипропилен марки моплен при на пряжении сдвига $1 \cdot 10^4$ Па; *2* — поли пропилен марки Ай-Си-Ай более низко молекулярной массы при напряжени сдвига $5 \cdot 10^3$ Па.

ной гомогенности полимерных систем, вплоть до очень концентри рованных растворов и расплавов. Однако известны также экспери ментальные факты, свидетельствующие об ограниченности этого вывода.

Одним из наиболее разительных результатов в этой област является очень сильная зависимость некоторых свойств блочны полимеров, в том числе расплавов, от содержания в них микроколи честв тех или иных низкомолекулярных (или олигомерных) доба вок *. В отношении вязкости это иллюстрируется эксперименталь ными данными, приведенными на рис. 2.41. Кроме того, известн данные, показывающие весьма сильную зависимость (по крайне мере, для некоторых полимеров) вязкости расплава от предыстори образца, в частности от того, в каком растворителе он был ране растворен и какова была концентрация этого раствора **. Экспериментальные данные такого рода свидетельствуют о длитель ной «структурной памяти» полимера и указывают на то, что эффекты связанные со структурообразованием в пределах аморфного состо яния, могут в сильной степени влиять на вязкостные свойства рас творов полимеров.

9.3. Концентрационная зависимость начальной вязкости раство ров полимеров с позиций теории свободного объема. Влияни свободного объема на вязкостные свойства растворов проявляетс только в области высоких концентраций полимеров.

Если свободный объем блочного полимера является функцие температуры, как это было рассмотрено в разделе 2, то для раствор

* Андрианова Г. П., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В., Вы сокомол. соед., 1971, т. А13, № 2, с. 266—275.

** Andrianova G. P., J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1975 v. 13, № 1, p. 95—112.

он определяется также и концентрацией компонентов. Обсуждение вопроса целесообразно начать с того случая, когда $M \ll M_c$ и можно не принимать во внимание образование флуктуационной сетки. Кроме того, будут рассматриваться только двухкомпонентные системы, поскольку переход к многокомпонентным системам не представляет принципиальных трудностей.

Относительный свободный объем раствора концентрации c_1 при температуре T выражается как $f_c = f(T, c_1)$; для полимера в блоке $f_c = f(T, 0)$. Здесь c_1 — концентрация растворителя. Применение уравнения (2.6), в котором $B_0' \approx 1$, приводит к следующему выражению для коэффициента приведения a_c по концентрации:

$$\ln a_c = \ln(\eta_{0c}/\eta_0) = f_c^{-1} - f^{-1}$$

где η_{0c} и η_0 — начальные вязкости раствора и полимера

Х. Фуджита и А. Кишимото * предложили использовать линейную форму зависимости относительного свободного объема от концентрации растворителя:

$$f_c = f + \beta c_1 \qquad (2.75$$

где параметр β зависит от природы полимера и растворителя.

Отсюда

$$\frac{f^2 \ln a_c}{1 + f \ln a_c} = -\beta c_1 \qquad (2.76)$$

Выражения (2.75) и (2.76) и следующие из них заключения справедливы только для растворов высоких концентраций. Пользуясь выражениями (2.75) и (2.76), можно получить концентрационные зависимости вязкости и температур стеклования высококонцентрированных растворов.

Если концентрация растворителя мала, то из (2.76) следует, что

$$\ln a_c = -\beta c_1 / f^2$$

и поэтому

$$\eta_{0c} = \eta_0 \exp(-\beta c_1 / f^2) = \eta_0 \exp(-K c_1) \qquad (2.77)$$

где $K = \beta / f^2$ — постоянная для данной системы полимер — растворитель.

Физический смысл константы β был выяснен Дж. Ферри и Р. Стрэтоном **, которые исходили из представления о том, что при смешении полимера с растворителем занятые объемы аддитивны. Тогда свободные объемы полимера и растворителя оказываются неаддитивными. На это приходится обращать внимание в общем случае, когда растворение сопровождается уменьшением полного объема системы по сравнению с суммой объемов компонентов. Очевидно, что уменьшение суммарного объема системы может происходить только за

* Fujita H., Kishimoto A., J. Polymer Sci., 1958, v. 28, № 118, p. 547—567; J. Chem. Phys., 1961, v. 34, № 2, p. 393—398.

** Ferry J. D., Stratton R., Koll.-Z., 1960, Bd. 171, № 2, S. 107—111.

счет свободных объемов компонентов. Дж. Ферри и Р. Стрэттоном было показано, что при допущении аддитивности занятых объемов компонентов раствора справедливо следующее соотношение:

$$\beta = f_s v_2 \qquad (2.78)$$

где f_s — относительный свободный объем растворителя; v_2 — удельный объем полимера.

Обычно f_s составляет значения порядка 0,15—0,30, что согласуется со значениями параметра β, определенными независимо по изменению температуры стеклования полимера при введении в него растворителя, о чем речь пойдет ниже. Тогда для концентрированных растворов выполняется следующее соотношение:

$$\eta_{0c} = \eta_0 \exp\left[-(f_s v_2 / f^2)\, c_1\right] \qquad (2.79)$$

Формулы (2.77) и (2.79) представляют собой основной количественный результат теории вязкости концентрированных растворов полимеров, позволяющий вычислять вязкость растворов при высоком содержании полимеров, исходя из независимо определяемых значений параметров f_s, v_2 и f.

Из соотношения (2.79) следует, что снижение вязкости полимера при введении в него низкомолекулярного растворителя определяется прежде всего двумя факторами — свободным объемом растворителя и тем, насколько удалена температура растворов от температуры стеклования полимера. Чем больше f_s и меньше f, тем сильнее снижается вязкость раствора при одном и том же содержании растворителя в системе. Кроме того, так как f уменьшается при снижении температуры, то наибольший эффект от введения растворителя наблюдается вблизи температуры стеклования полимера.

Исходя из выражения (2.75), можно получить зависимость температуры стеклования раствора T_{gc} от концентрации растворителя, если учесть, что относительный свободный объем полимера f_0 выражается через значение объема при температуре стеклования (f_g), а коэффициент термического расширения свободного объема (α_0) — формулой $f_0 = f_g + \alpha_0 (T - T_g)$. Тогда

$$f_c = f_g + \beta c_1 + \alpha_0 (T - T_g) \qquad (2.80)$$

Принимая, что при температуре стеклования раствора $T = T_{gc}$ его относительный свободный объем, как и полимера в блоке, равен f_g (т. е. условие $f = f_g$ определяет достижение области стеклообразного состояния), нетрудно получить простое соотношение между температурами стеклования раствора и полимера в блоке:

$$T_{gc} = T_g - (\beta/\alpha_0)\, c_1 \qquad (2.81)$$

Добавление к полимеру низкомолекулярного компонента вызывает понижение температуры стеклования, причем этот эффект пропорционален количеству введенного растворителя (пластификатора). Формула (2.81) это — количественное выражение правила Каргина — Малинского, согласно которому температура стеклования

понижается пропорционально объемной доле введенного в полимер пластификатора *. Отсюда следует прямая связь правила Каргина — Малинского с представлениями о свободном объеме как о факторе, определяющем вязкостные свойства системы.

Выполненный Х. Фуджита и А. Кишимото анализ экспериментальных данных для растворов полистирола в 12 различных растворителях показал, что β изменяется от 0,13 до 0,28; для растворов полиметилметакрилата — в 9 различных растворителях от 0,14 до 0,25; для системы полиметилметакрилат — диэтилфталат β = 0,07.

Как общее правило, наблюдается снижение значения β с возрастанием молекулярной массы растворителя, хотя это не всегда так, поскольку на значение β может оказывать влияние взаимодействие полимера с растворителем. Так, для растворов полистирола в различных фталатах наблюдается экстремальный ход зависимости T_{gc} от молекулярной массы фталатов **.

Другим предположением, на основании которого может быть получена концентрационная зависимость вязкости растворов полимеров, является гипотеза об аддитивности не только занятых, но и свободных объемов. Здесь, однако, не учитывается возможный эффект изменения объема раствора при смешении. Исходное уравнение этой теории представляет собой количественную формулировку допущения об аддитивности свободных объемов компонентов при температурах выше области их стеклования ***. Это значит, что $f_c = \varphi_2 f_2 + (1-\varphi_2) f_s$, где φ_2 объемная доля полимера в растворе, а f_2 — его свободный объем. Предполагается также, что условием стеклования полимера и растворителя является равенство соответствующих относительных свободных объемов величине 0,025. Кроме того, как обычно, $\alpha_0 = 4{,}8 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{K}^{-1}$. Тогда

$$f_c(T,\ c) = c\,[0{,}025 + 4{,}8 \cdot 10^{-4}(T - T_g)] + (1-c)\,[0{,}025 + \alpha_s (T - T_{gs})] \qquad (2.82)$$

где α_s и T_{gs} — соответственно термический коэффициент расширения свободного объема растворителя и его температура стеклования; здесь и далее c — относительное содержание полимера в растворе.

Первый член рассматриваемой суммы представляет относительный свободный объем полимера, второй — растворителя. Важно отметить, что выражение (2.82) не связано с какими-либо ограничениями относительно концентрации растворов. С этой позиции теория Келли — Бики является более общей по сравнению с изложенной выше теорией Фуджита — Кишимото.

Приравнивая левую часть уравнения (2.82) значению, равному 0,025, можно найти температуру стеклования раствора:

$$T_{gc} = \frac{4{,}8 \cdot 10^{-4} c T_g + \alpha_s (1-c)\, T_{gs}}{4{,}8 \cdot 10^{-4} c + \alpha_s (1-c)} \qquad (2.83)$$

---

* Каргин В. А., Малинский Ю. М., ДАН СССР, 1950, т. 73, № 5, с. 967—970.

** Суворова А. И. и др., Высокомол. соед., 1966, т. 8, № 10, с. 1692—1697.

*** Kelly F. N., Bueche F., J. Polymer Sci., 1961, v. 50, № 154, p. 549—556.

Экспериментальная проверка этой формулы показала, что она правильно описывает изменение температуры стеклования системы при введении в нее низкомолекулярного растворителя в широком диапазоне составов. При этом в области малых содержаний растворителя отклонения зависимости от линейной, отвечающей правилу «объемных долей», пренебрежимо малы. Типичный пример, иллюстрирующий соответствие расссчитанных по формуле (2.83) значений T_{gc}

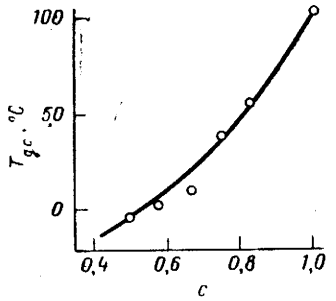


Рис. 2.42. Температура стеклования системы полиметилметакрилат — диэтилфталат [кривая — расчет по формуле (2.83)].

экспериментально определенным величинам, показан на рис. 2.42 для системы полиметилметакрилат — диэтилфталат (по данным Келли — Бики). Как видно из этого рисунка, формула (2.83) правильно передает изменение температуры стеклования раствора в зависимости от содержания полимера в системе при изменении c от 1,0 до 0,4. При этом температура стеклования раствора убывает более чем на 100 °С.

9.4. О влиянии сетки зацеплений макромолекул на начальную вязкость растворов полимеров. При рассмотрении зависимости вязкости растворов от концентрации и молекулярной массы полимеров надлежит учитывать изменение свободного объема и эффект образования сетки зацеплений, приводящий к существованию критической концентрации и изменению формы зависимости вязкости полимеров от концентрации и молекулярной массы.

Если $M < M_c$, эффект структурообразования, моделируемый флуктуационной сеткой зацеплений, отсутствует. Тогда

$$\eta = K' M_c \xi = K_Z Z_c \xi \qquad (2.84)$$

где ξ — мономерный коэффициент трения; Z — число атомов в основной цепи макромолекулы; K' и K'_Z — константы.

Когда $M > M_c$, то при наличии сетки зацеплений

$$\eta = K M^{3,5} c^4 \xi = K_Z Z^{3,5} c^4 \xi. \qquad (2.85)$$

Константы K и K_Z, входящие в эту формулу, отличны от K' и K'_Z.

Влияние свободного объема на вязкость проявляется через коэффициент ξ, для которого принимается справедливым уравнение Дулитла, т. е. $\ln \xi = A' + B'/f_c$ (A' и B' — константы, причем $B' \approx 1$).

Аналогично формуле (2.82) для свободного объема можно записать выражения для вязкости

$$\eta = B' c \exp\{c\,[0{,}025 + 4{,}8 \cdot 10^{-4}(T - T_g)] + (1-c)\,[0{,}025 + \alpha_s (T - T_{gs})]\}^{-1}$$

и

$$\eta = B c^4 \exp\{c\,[0{,}025 + 4{,}8 \cdot 10^{-4}(T - T_g)] + (1-c)\,[0{,}025 + \alpha_s (T - T_{gs})]\}^{-1}$$

где B и B' — константы.

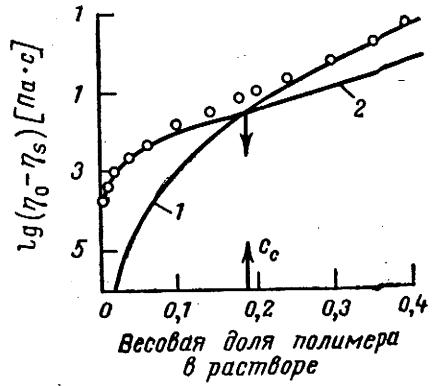


Рис. 2.43. Определение критической концентрации суспензионного полистирола ($\bar{M}_v = 7 \cdot 10^4$) в бензоле при 25 °С. Кривые *1* и *2* соответствуют формулам (2.86) и (2.87).

В полном виде выражения (2.84) и (2.85) записываются в следующей форме, предложенной Дж. Пеццином и Н. Глиго *:

$$\ln(\eta / K'_Z Z) = \ln c + [cf + (1-c) f_s]^{-1} \qquad (2.86)$$

$$\ln(\eta / K_Z Z^{3,5}) = 4 \ln c + [cf + (1-c) f_s]^{-1} \qquad (2.87)$$

где f и f_s — относительные свободные объемы соответственно полимера и растворителя; K'_Z и K_Z объединяют различные постоянные, входящие в соответствующие выражения.

Существенно отметить три обстоятельства. Во-первых, выражения (2.84)—(2.87) могут описывать вязкостные свойства растворов высокомолекулярных полимеров различных концентраций. Во-вторых, значения констант K'_Z и K_Z изменяются в узких пределах: для различных полимерных систем $K_Z = -11{,}8 \pm 0{,}7$; $K'_Z = -5{,}75 \pm 0{,}5$. В-третьих, для жесткоцепных полимеров при $c \gg c_c$ зависимость вязкости от концентрации может быть значительно более сильной, чем предсказывается уравнением (2.87).

Сопоставление зависимостей (2.86) и (2.87) позволяет найти по экспериментальным данным критическую концентрацию. Для раствора полистирола в бензоле это представлено ** на рис. 2.43. При этом используются значения вязкости в форме $(\eta_0 - \eta_s)$, что особенно существенно в области низких концентраций.

---

* Pezzin G., Gligo N., J. Appl. Polymer Sci., 1966, v. 10, № 1, p. 1—20, 21—46; № 11, p. 1637—1645.

** Vinogradov G. V., Titkova L. V., Koll.-Z., 1970, Bd. 239, № 2, S. 655—666; Rheol. Acta, 1968, v. 7, № 4, p. 297—306.

Полезные качественные соображения относительно концентрационной зависимости вязкости растворов следуют также из работы Г. Берри *, который, исходя из формул (2.60) и (2.61) и дифференцируя выражение (2.60) по φ_2 при постоянных T и Z, получил:

$$\frac{\partial \ln \eta}{\partial \ln \varphi_2} = a - \frac{1}{\alpha (T - T_0)} \left[\frac{\partial \ln (T - T_0)}{\partial \ln \varphi_2} + \frac{\partial \ln \alpha}{\partial \ln \varphi_2} \right] \qquad (2.88)$$

где величины α и T_0 входят в выражение для мономерного коэффициента трения: $\xi = \xi_0 \exp [\alpha (T - T_0)]^{-1}$ (ξ_0 — константа).

Как и ранее, $a = 3{,}5$ или 1, если соответственно $X > X_c$ или $X < X_c$. Первый член в скобках имеет большее значение при φ_2, близком к 1, убывая с уменьшением φ_2, тогда как второй член остается малым, пока φ_2 не станет малой величиной. Отсюда следует, что с введением растворителя η сначала быстро убывает, затем достигается область концентраций, в которой η снижается менее быстро при дальнейшем уменьшении φ_2. Это определяется также величиной a, которая, в свою очередь, зависит от отношения X/X_c.

9.5. Аномалия вязкости растворов полимеров. Этой проблеме посвящено огромное число публикаций. Здесь, однако, целесообразно остановиться только на вопросах, связанных с получением полных кривых течения аномально-вязких систем.

Наиболее важной особенностью растворов полимеров является то, что в отличие от расплавов полимеров у них часто удается получить полные кривые течения, охватывающие области наибольшей (η_0) и наименьшей (η_∞) вязкости, которые не зависят от напряжения и скорости сдвига. Эти крайние значения вязкостей ограничивают область аномальной («структурной») вязкости, более и менее сильно изменяющейся с изменением напряжения и скорости сдвига.

Область концентраций полимеров, в которой удается получить полные кривые течения, определяется природой полимера и растворителя (а также температурой).

Истинные растворы гибкоцепных полимеров могут существовать во всей области концентраций. Пример кривых течения таких растворов иллюстрируется данными ** рис. 2.44 для растворов высокомолекулярного полибутадиена с узким ММР в метилнафталине и дигептилфталате. Выше указывалось, что у высокомолекулярных линейных полимеров с узкими ММР неньютоновское течение вплоть до срыва выражено слабо, а вертикальная ветвь срыва и верхняя наклонная ветвь не имеют ничего общего с ламинарным течением, а следовательно, не могут рассматриваться как проявления аномалии вязкости. По мере разбавления полимера растворителем критические параметры, отвечающие условиям срыва, изменяются так, как это показано пунктирными линиями. При этом протяженность вертикальных ветвей зависимости объемного расхода от перепада давления в капилляре уменьшается, и графики зависимости объемного расхода от перепада давления постепенно приобретают S-образную форму, типичную для полных кривых течений. Однако очень трудно решить, при каких концентрациях получаются действительно истинные кривые течения, а не кривые, в которых замаскированно проявляется эффект срыва со всеми характерными для него особен-

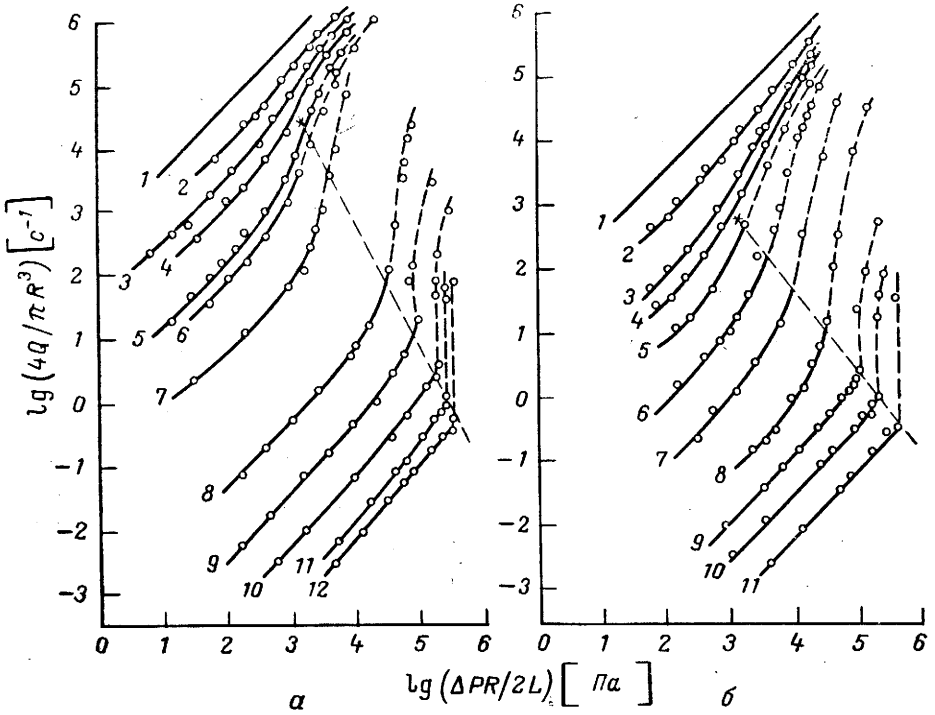


Рис. 2.44. Растворы полибутадиена ($\overline{M}_v = 2{,}4 \cdot 10^5$; $\overline{M}_w/\overline{M}_n \approx 1{,}1$) в метилнафталине (*а*) и дигептилфталате (*б*) при 25 °С:

а — кривые *1—12* соответствуют концентрациям [% (масс.)]: 0; 1; 2; 5; 6; 10; 50; 70; 100; критическая концентрация $c_c \approx 4\%$; *б* — кривые *1—11* соответствуют концентрациям: 0; 1,5; 3; 4; 7; 10; 20; 30; 50; 70; 100%; критическая концентрация $c_c \approx 4$—6%.

ностями, обусловленными нестационарностью потока. Чем ниже концентрация гибкоцепного полимера, тем быстрее протекают релаксационные процессы. Поэтому для обнаружения нестационарности потока требуются все более высокие скорости регистрации характера течения, что затрудняет правильное решение вопроса о его природе.

В случае линейных полимеров, не отличающихся особо высокой гибкостью цепи, таких, как, например, полистирол, полные кривые течения удается получить при использовании термодинамически «плохих» растворителей в довольно широкой области концентраций *

* Berry G. C., J. Phys. Chem., 1966, v. 70, № 4, p. 1194—1198.

** Vinogradov G. V. e. a., Europ. Polymer J., 1973, v. 9, № 11, p. 1231—1249.

* Тагер А. А., Древаль В. Е., Высокомол. соед., 1968, т. А10, № 9, с. 2044—2057; Rheol. Acta, 1970, v. 9, № 4, p. 517—524.

Полные кривые жесткоцепных полимеров течения могут быть получены при низких концентрациях в относительно плохих растворителях. Именно для таких систем — на примере растворов нитроцеллюлозы — В. Филиппов и К. Хесс в тридцатых годах впервые получили почти полные кривые течения. Верхняя область концентраций, до которых реализуются полные кривые течения, определяется условиями желатинизации системы. Если желатинизация отсутствует, полные кривые течения растворов жесткоцепных полимеров могут наблюдаться вплоть до весьма высоких концентраций.

Следует отметить, что в литературе отсутствует какая-либо информация о характере деформаций концентрированных растворов полимеров, подобных растворам полистирола, производных целлюлозы и т. п., при высоких напряжениях сдвига, когда дискуссионным становится вопрос об устойчивости и ламинарности потока.

У наиболее жесткоцепных полимеров, таких, как ароматические полиамиды или полипептиды в форме α-спиралей, макромолекулы подобны жестким палочкам. Их растворы при низких концентрациях ведут себя как ньютоновские жидкости, а при более высоких концентрациях они проявляют аномалию вязкости. При некоторой критической концентрации в них возможно образование тактоидной структуры *, и они начинают вести себя подобно жидкокристаллическим системам со всеми особенностями, характерными для этих систем **. В определенном диапазоне концентраций могут быть получены кривые течения растворов жесткоцепных полимеров с очень хорошо развитой структурной ветвью, как это показано на рис. 2.45 (по данным Дж. Янга ***).

Отличительной особенностью полных кривых течения является их симметрия относительно областей постоянной вязкости. Это приводит к следующему простому соотношению между наибольшей и наименьшей вязкостями и значением вязкости в точке перегиба (η_i) кривой течения, изображаемой в координатах $\lg\dot{\gamma}$—$\lg\tau$:

$$\lg\eta_i = \frac{1}{2}(\lg\eta_0 + \lg\eta_\infty)$$

Это соотношение позволяет, во-первых, определять η_∞ по η_0 и η_i, во-вторых, устанавливать надежность определения η_0 и η_∞, поскольку должна удовлетворяться указанная выше формула. Пример ее использования можно найти в работе А. А. Тагер с соавторами ****.

Г. Умштеттер ***** обратил внимание на то, что полные кривые течения, имеющие S-образную форму, подобны кривым нормального распределения вероятностей, ограниченных предельными значениями наибольшей и наименьшей ньютоновской вязкости. Эти кривые могут быть представлены в виде прямых, если воспользоваться соответствующей координатной шкалой. Параметры, которые могут быть использованы при таком графическом представлении кривых

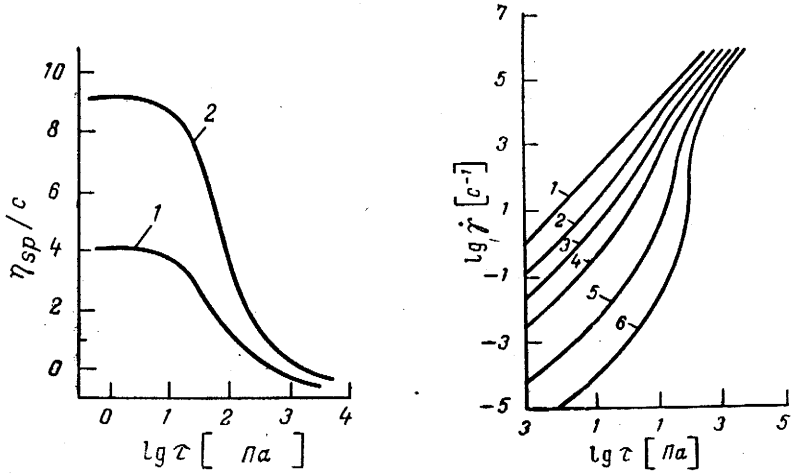


Рис. 2.45. Кривые течения растворов поли-γ-бензил-L-глютамата различной концентрации в крезоле:
1 — 0,51% (масс.); *2* — 1,41% (масс.).

Рис. 2.46. Полные кривые течения растворов нитрата целлюлозы в н-бутилацетате; кривые *1*—*6* соответствуют концентрациям полимера [% (масс.)]:
0; 0,0575; 0,115; 0,2; 0,5; 1,0.

течения, — это произведение $\tau\dot{\gamma}$ (мощность внутреннего трения) и функция

$$\Phi = \frac{\lg\eta - \lg\eta_\infty}{\lg\eta_0 - \lg\eta_\infty}$$

Выбор мощности внутреннего трения как параметра, оценивающего состояние деформируемого полимерного раствора, оправдывается указанной выше симметрией кривых и, следовательно, равноправностью напряжений и скоростей сдвига для оценки состояния раствора. Последнее обстоятельство подчеркивается тем, что одному и тому же значению η_i отвечает постоянная величина $\tau\dot{\gamma}$.

Сказанное поясняется сопоставлением левой части рис. 2.17, на котором были приведены данные для растворов полиизобутилена, и рис. 2.46, на котором представлены данные В. Филиппова с соавторами * для растворов нитрата целлюлозы, с рис. 2.47, где все

* Flory P. J., Proc. Royal Soc., 1956, v. A234, № 1196, p. 73—89.
** Papkov S. P. e. a., J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1974, v. 12, № 9, p. 1753—1770.
*** Yang J. T., J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 8, p. 1783—1788.
**** Tager A. A. e. a., J. Polymer Sci., 1968, C, № 23, p. 181—192.
***** Umstätter H. Einfürung in die Viskosimetrie. Berlin, Springer, 1952, S. 138.

* Philippoff W., Gaskins F. H., Brodnyan J. G., J. Appl. Phys., 1957, v. 28, № 10, p. 1118—1123.

эти данные построены (по У. Райту и У. Краузу *) в виде зависимости $(\tau\dot{\gamma})$ от Ф в координатах, отвечающих нормальному закону распределения вероятностей. В этом случае экспериментальные данные для растворов различных концентраций располагаются в пределах заштрихованной узкой полосы, ограниченной на рис. 2.47

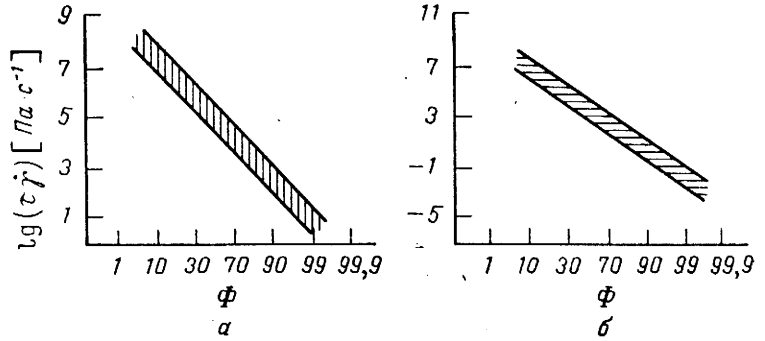


Рис. 2.47. Данные рис.2.17, *а* и 2.46 в координатах, отвечающих нормальному закону распределения вероятностей:
а — растворы полиизобутилена в декалине; *б* — растворы нитрата целлюлозы в *н*-бутилацетате.

параллельными прямыми линиями. Это показывает, что методом Умштеттера удается полные S-образные кривые течения представить в виде прямых линий. Отсюда следует, что нет необходимости производить измерения кривых течения в области промежуточных концентраций. Использование рис. 2.47 представляет возможность проводить осторожную экстраполяцию экспериментальных данных по концентрации раствора или условиям деформирования. Во всех случаях, однако, необходимо знать наибольшую ньютоновскую вязкость и по крайней мере одно значение вязкости в области неньютоновского режима течения. Очевидно, что по графикам, построенным при использовании для зависимости $(\tau\dot{\gamma})$ от Ф нормального закона распределения вероятностей, может быть легко найдено значение η_∞, если известна η_0 и одно значение η. К сожалению, рассмотренный метод линеаризации экспериментальных данных оправдывается не во всех случаях, и границы его применимости неизвестны.

10. Обобщенная характеристика вязкостных свойств полимеров

Изменение вязкости полимерных систем под влиянием деформирования удобно оценивать отношением вязкости при данном режиме сдвига к ее наибольшему значению: (η/η_0). Отношение (η/η_0) количественно характеризует отклонение свойств системы от показателя предельного состояния, отвечающего вязкостным свойствам простейшей — ньютоновской — жидкости. Если вязкостные свойства системы описываются полной кривой течения с областями наибольшей и наименьшей (η_0 и η_∞) вязкости, то состояние системы при каждом данном режиме деформирования определяется * величиной $(\eta-\eta_\infty)/(\eta_0-\eta_\infty)$.

Простейшая возможность сопоставления и соответственно обобщения вязкостных свойств полимерных систем в широком диапазоне температур, молекулярных масс, концентраций и режимов внешних воздействий, определяемых скоростями и напряжениями сдвига, основывается на использовании параметра, характеризующего соотношение скорости сдвига и скорости протекания релаксационных процессов. Такое нормирование приводит к понятию о приведенной скорости сдвига. Обычно в качестве характеристики скорости релаксационных процессов используют понятие о времени релаксации θ. Тогда приведенная скорость сдвига выражается как $(\dot{\gamma}\theta)$ и описание вязкостных свойств полимерных систем сводится к зависимости $\eta/\eta_0 = f(\dot{\gamma}\theta)$.

В различных молекулярно-кинетических теориях полимерных систем (см. гл. 3) указывается, что в пределах каждого релаксационного спектра различные времена релаксации взаимно и однозначно связаны между собой. Тогда за время релаксации в выражении для приведенной скорости сдвига удобно принимать наибольшее время релаксации θ_m, которое с точностью до некоторой постоянной определяется следующим выражением:

$$\theta_m = \frac{\eta_0 M^a}{T^b c^k}$$

где c — концентрация; значения констант a, b, k зависят от выбора модели полимерной системы. Так, в теории Бики все константы принимаются равными единице, тогда как в теории Уильямса $a = 0$, $b = 1$, $k = 2$.

Если рассматривается температурная зависимость вязкости для расплавов полимеров, когда $M = \text{const}$ и $c = \text{const}$, то в выражении для θ_m существенно только отношение η_0/T^b. Однако T^b практически никогда не изменяется больше чем в 1,5 раза, тогда как η_0 может изменяться на десятичные порядки. Поэтому в первом и часто достаточном приближении можно принять, что $\theta_m \sim \eta_0$ и приведенная скорость сдвига равна $(\dot{\gamma}\eta_0)$. Это выражение легко преобразуется следующим образом: $\dot{\gamma}\eta_0 = (\tau/\eta)\eta_0 = \tau/(\eta/\eta_0)$. Соответственно (η/η_0) оказывается однозначной функцией τ. Особенностью функции (η/η_0) от τ является то, что она дает более круто падающую характеристику относительной вязкости и поэтому оказывается менее удобной по сравнению с функцией (η/η_0) от $(\dot{\gamma}\eta_0)$.

* Wright W. A., Crouse W. W., ASME—ASLE Intern. Lubrication Conf., Washington, oct. 1964, preprint № 64LC-11. N. Y., Acad. Press, 1964.

* Малкин А. Я., Древаль В. Е., Высокомол. соед., 1968, т. А10, № 8, с. 1907—1912.

Так как $\eta/\eta_0 = F(\tau)$, то это значит, что для каждой данной полимерной системы температурная зависимость (η/η_0) (это справедливо также и для η при $\tau = \text{const}$) однозначно определяется температурной зависимостью η_0. Вид функции $f(\dot{\gamma}\eta_0)$ от температуры не зависит *, что дает право считать ее температурно-инвариантной.

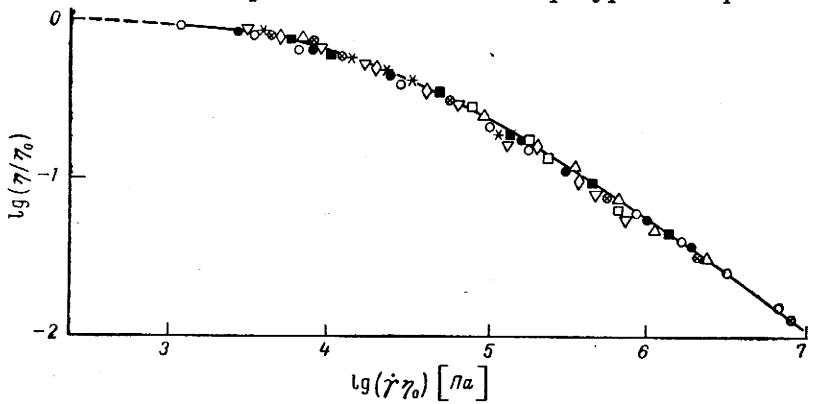


Рис. 2.48. Температурно-инвариантная характеристика вязкости полиизобутилена П-20. Разные символы соответствуют различным температурам в диапазоне от —20 до 80 °С.

Пример ** такой зависимости представлен на рис. 2.48. В рассматриваемом случае T изменяется в 1,4 раза, а вязкость η_0 в 2300 раз.

Метод построения температурно-инвариантной характеристики вязкости дает возможность, зная температурную зависимость η_0 и зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига при какой-либо одной температуре, определить значение η при разных $\dot{\gamma}$ для других температур.

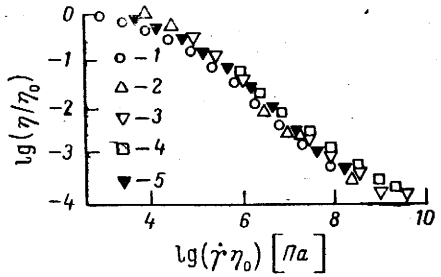


Рис. 2.49. Температурно- и пьезо-инвариантная характеристика вязкости расплава полистирола:
1—4 **соответствуют температуре 165 °С и давлениям (в Па) $1 \cdot 10^5$, $5 \cdot 10^6$, $1 \cdot 10^8$, $1{,}5 \cdot 10^8$; *5* — температура 200 °С и давление $5 \cdot 10^7$ Па.**

Описанный метод обобщения экспериментальных данных по зависимостям вязкости от скорости сдвига и температуры может быть распространен на случай, когда вязкость зависит также от давления. Соответствующий пример показан на рис. 2.49, на котором представлены экспериментальные данные * для полистирола при различных температурах и давлениях. Влияние давления и температуры сводится к изменению значения η_0, но не формы кривой течения, которая лишь смещается параллельно самой себе вдоль координатных осей $\lg\eta$—$\lg\dot{\gamma}$ на величину, зависящую от температуры и давления.

Для концентрированных растворов полимеров температурно-инвариантная характеристика их вязкости в некоторых случаях может быть получена, если, следуя Бики, принять, что $\theta_m \sim \eta_0/Tc$.

Проблема обобщенного представления вязкостных свойств полимерных систем значительно усложняется при сопоставлении полимеров разной природы. Это видно уже на примере полимеров одного гомологического ряда, но с различными ММР. Выше указывалось (см. раздел 6.7 настоящей главы), что вязкость высокомолекулярных линейных полимеров с узким ММР слабо зависит от напряжения и скорости сдвига, вплоть до их высоких значений, тогда как у полидисперсных образцов аномалия вязкости может быть выражена очень резко. Ясно, что кривые течения полимеров с узким и широким ММР не могут быть подобными и, следовательно, не совмещаются переносом параллельно самим себе в координатных осях $\lg\dot{\gamma}$—$\lg\tau$ или $\lg\eta$—$\lg\dot{\gamma}$. Это иллюстрируется экспериментальными данными, относящимися к полибутадиенам с узкими и широким ММР (рис. 2.50). Сказанное можно пояснить, сопоставляя релаксационные характеристики полимерных систем с различными ММР. Дело в том, что приведенное выше выражение для θ_m справедливо для монодисперсных полимеров и его нельзя распространять на полимеры с широкими ММР,

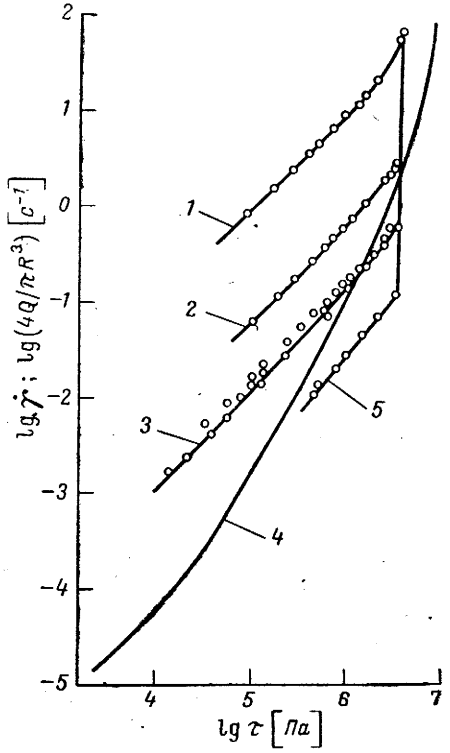


Рис. 2.50. Зависимости скорости сдвига или объемного расхода от напряжения сдвига для полибутадиенов с узкими и широким ММР:
1, 2, 3; 5 **— полибутадиены с узкими ММР и $M \cdot 10^{-4}$ соответственно: 6,7; 15; 20; 24;**
4 **— промышленный полибутадиен (СКД).**

* Виноградов Г. В. и др., ДАН СССР, 1963, т. 150, № 3, с. 574—577; Vinogradov G. V., Malkin A. Ya., J. Polymer Sci., 1964, A, v. 2, № 6, p. 2357—2367.

** Мустафаев Э. и др., Высокомол. соед., 1964, т. 6, № 8, с. 1515—1521.

* Hellwege K. H. e. a., Rheol. Acta, 1967, v. 6, № 2, p. 165—170.

тем более, что неизвестно, какую величину, характеризующую ММР, следует подставлять в выражение для θ_m.

Кривые течения должны быть подобны у полимерных систем со сходными релаксационными спектрами. Этому требованию в грубом приближении отвечают многие полидисперсные полимеры,

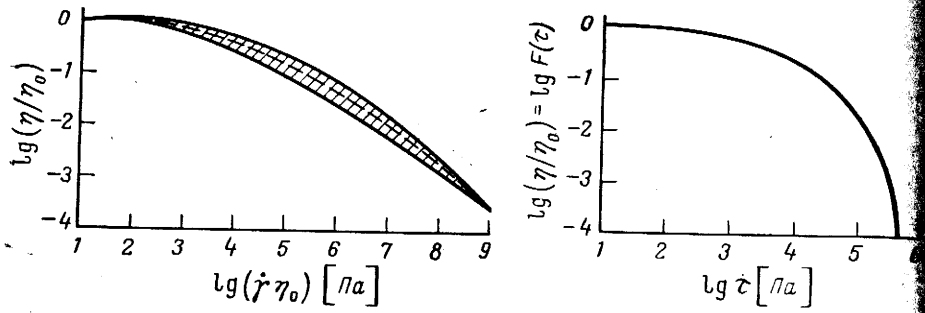


Рис. 2.51. Обобщенная характеристика вязкостных свойств расплавов промышленных термопластов и каучуков с широкими ММР. Заштрихована область разброса экспериментальных данных.

Рис. 2.52. Усредненная обобщенная характеристика вязкостных свойств расплавов термопластов и каучуков с широкими ММР, представленная в виде функции $F(\tau)$ (соответствует пунктирной линии на рис. 2.51).

выпускаемые промышленностью. Действительно, в координатах (η/η_0) и $(\dot{\gamma}\eta_0)$ при использовании двойной логарифмической сетки, вязкостные свойства полидисперсных промышленных полимеров оказываются представленными довольно узкой полосой * (рис. 2.51). Сплошные линии, ограничивающие эту полосу, дают отклонения от усредненной зависимости (пунктирная линия), не превышающие двукратного. Пунктирная линия на рис. 2.51 описывает свойства расплавов термопластов и каучуков и аппроксимируется следующей эмпирической формулой:

$$\eta/\eta_0 = [1 + 0{,}4\,(\dot{\gamma}\eta_0/1{,}32\cdot 10^4)^{0{,}355} + (\dot{\gamma}\eta_0/1{,}32\cdot 10^4)^{0{,}71}]^{-1} \qquad (2.89)$$

где $(\dot{\gamma}\eta_0)$ имеет размерность Па.

В области высоких скоростей сдвига эта формула соответствует степенной зависимости вязкости от параметра $(\dot{\gamma}\eta_0)$ с показателем, равным $-0{,}71$.

Пользуясь пунктирной линией на рис. 2.51, определяющей универсальную характеристику вязкости полимеров в блоке, можно получить функцию $\eta/\eta_0 = F(\tau)$, представленную на рис. 2.52, которая является универсальной с тем же приближением, что и функция $\eta/\eta_0 = f(\dot{\gamma}\tau_0)$.

* Виноградов Г. В. и др., ДАН СССР, 1964, т. 154, № 6, с. 890—893; Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Ж. прикл. мех. и техн. физ., 1964, № 5, с. 66—74; J. Polymer Sci., 1966, A-2, v. 4, № 1, p. 135—154.

Возможность представления вязкостных свойств полидисперсных полимеров в температурно-инвариантной форме многократно проверялась в течение последнего десятилетия. Этот метод оказался полезным для приближенной инженерной оценки эффективной вязкости при различных скоростях сдвига или для определения скорости сдвига, при которой вязкость достигает заданного уровня. Во всех случаях необходимо знание температурной зависимости ньютоновской вязкости, что подчеркивает практическое значение этой величины.

Если воспользоваться универсальной зависимостью $\eta/\eta_0 = F(\tau)$, то на основе одного измерения эффективной вязкости можно приближенно оценить η_0, часто с вполне удовлетворительной надежностью *. В связи с этим следует отметить, что использование функции $F(\tau)$ дает возможность оценить температурную зависимость η_0, если произведены измерения $\eta(\tau)$ при различных температурах.

До настоящего времени эффективным остается феноменологический подход к решению многих задач реологии полимеров, что в полной мере относится к рассматриваемому здесь вопросу об обобщенных вязкостных характеристиках расплавов и растворов. Так, полезным приемом оказывается использование понятия об эффективном времени релаксации в максвелловском смысле (см. раздел 8.5 гл. 1). В таком случае время релаксации для начального состояния полимерной системы, когда $\dot{\gamma} \to 0$, равно отношению начальных значений вязкости η_0 и модуля высокоэластичности G_0 (см. гл. 5). Подобная оценка начального времени релаксации θ_0, характеризующего свойства полимерной системы, удобна **, поскольку она не требует использования для этой цели каких-либо дополнительных теоретических представлений.

Применение формул (1.98), (1.99), (4.13) приводит к следующим соотношениям:

$$\theta_0 = \eta_0/G_0 = \zeta_0/\eta_0 \qquad (2.90)$$

Здесь ζ_0 — начальное значение коэффициента нормальных напряжений (см. гл. 4.). Величину θ_0 можно связать *** простым соотношением с максимальным временем релаксации θ_m, а именно $\theta_m = 2\theta_0$.

Представление приведенной скорости сдвига в форме $(\dot{\gamma}\theta_0)$ должно отличаться большей общностью, нежели $(\dot{\gamma}\eta_0)$, так как θ_0 выражается через два независимо определяемых параметра системы η_0 и G_0, которые по-разному связаны с такими фундаментальными характеристиками полимерных систем, как молекулярная масса, ММР, концентрация и температура. При этом следует иметь в виду, что модуль G_0 весьма чувствителен к изменениям ММР и концентрации.

* Malkin A. Ya., Vinogradov G. V., J. Appl. Polymer Sci., 1966, v. 10, № 5, p. 767—771.

** Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Бережная Г. В., Высокомол. соед., 1971, т. А13, № 12, с. 2793—2799.

*** Исаев А. И., Инж.-физ. ж., 1972, т. 23, № 5, с. 846—854; J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 10, p. 846—854.

Лишь в тех же случаях, когда рассматриваются расплавы полимеров с широкими ММР и высоким средним значением молекулярной массы для них величина G_0 изменяется в узких пределах. Это оправдывает использование для построения обобщенных характеристик полимеров, выпускаемых промышленностью, приведенной скорости

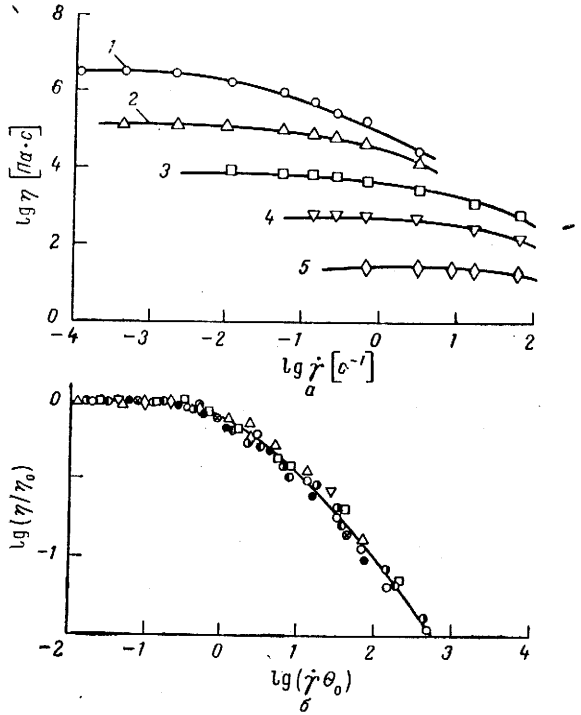


Рис. 2.53. Зависимость вязкости от скорости сдвига для растворов полистирола в декалине в обычной форме (*а*) и в обобщенных координатах (*б*):
кривые *1—5* соответствуют содержанию полимера в растворе φ_2 при 25 °С (объемн. доли): 0,573; 0,466; 0,380; 0,290; 0,184;
зачерненные точки соответствуют $\varphi_2 = 0{,}573$ при 40, 50, 60 и 75 °С.

сдвига в форме $(\dot{\gamma}\eta_0)$. Кроме того, значение G_0 расплавов полимеров очень слабо зависит от температуры. Это также подчеркивает то, что для получения их температурно-инвариантной характеристики можно пользоваться величиной $(\dot{\gamma}\eta_0)$. Общее выражение для приведенной скорости сдвига в форме $(\dot{\gamma}\theta_0)$ наиболее целесообразно использовать для сопоставления характеристик вязкостных свойств полимеров с различными ММР и растворов полимеров. Последний случай иллюстрируется данными, показанными на рис. 2.53.

Метод представления вязкостных свойств полимерных систем в форме зависимости (η/η_0) от $(\dot{\gamma}\theta_0)$ является весьма перспективным, но остается пока недостаточно проверенным. В частности, для растворов полимеров отсутствуют количественные сопоставления величины

θ_0 с параметром (η_0/Tc), а также с обобщенной концентрационной характеристикой вязкостных свойств растворов, рассмотренной в разделе 9.2 данной главы.

Возможность различного подхода к оценке величины θ_0, а также тот факт, что использование наибольшей вязкости для оценки приведенной скорости сдвига не всегда позволяет построить обобщенные характеристики вязкостных свойств полимерных систем, приводит к тому, что «время релаксации» находят чисто эмпирическим путем: строят зависимости (η/η_0) от $\dot{\gamma}$ в логарифмических координатах и затем совмещают их параллельным сдвигом вдоль оси $\lg\dot{\gamma}$ до совпадения. Пример подобного подхода рассмотрен Р. Мендельсоном с соавторами * для линейных и разветвленных полиэтиленов с различными ММР. Было показано, что для линейных полимеров удается совместить кривые течения, хотя обобщенные характеристики вязкостных свойств линейных и разветвленных полиэтиленов оказываются различными. Это показывает ограниченную эффективность рассмотренного приема для полимеров, существенно отличающихся строением макромолекулярной цепи.

В связи с обсуждением обобщенной характеристики вязкости полимерных систем следует подчеркнуть, что возможность обобщения данных по зависимостям эффективной вязкости полимерных систем от температуры, концентрации и скорости сдвига в неявной форме опирается на представление о том, что изменение эффективной вязкости предопределяется свойствами системы в соответствующем начальном состоянии, т. е. изменение релаксационного спектра под влиянием деформирования также определяется видом спектральной функции в начальном состоянии. Обобщение вязкостных характеристик рассмотренными выше приемами возможно, когда их релаксационные спектры подобны и изменяются аналогичным образом.

11. Правило логарифмической аддитивности

Возможность использования приведенных координат (η/η_0)—$(\dot{\gamma}\eta_0)$ для обобщения вязкостных свойств расплавов полимеров приводит к полезному правилу раздельной оценки влияния на вязкость напряжения сдвига, температуры и молекулярной массы. Действительно, выше указывалось, что

$$\eta = \eta_0 F(\tau)$$

В то же время Т. Фоксом с соавторами ** было показано, что зависимость η_0 от молекулярной массы и температуры может быть представлена произведением двух независимых функций:

$$\eta_0 = f_1(T)\cdot f_2(M)$$

---

* Mendelson R. A., Bowles W. A., Finger F. L., J. Polymer Sci., 1970, A-2, v. 8, № 1, p. 127—141.

** Фокс Т., Гратч С., Лошек С. В кн.: Реология. Теория и приложения. Под ред. Ф. Эйриха. Пер. с англ. Под ред. Ю. Н. Работнова, П. А. Ребиндера. М., Издатинлит, 1962, с. 508—578.

Это обусловлено тем, что энергия активации вязкого течения не зависит от молекулярной массы. Тогда

$$\eta = f_1(T) \cdot f_2(M) \cdot F(\tau) \qquad (2.91)$$

Последнее выражение из очевидных соображений было названо правилом логарифмической аддитивности *.

Сказанное выше в отношении обобщения зависимостей вязкости от скорости сдвига при различных давлениях позволяет записать выражение для η в более общей форме:

$$\eta = f_1(T) \cdot f_2(M) \cdot F(\tau) \cdot F_1(p)$$

Правилу логарифмической аддитивности может быть придан конкретный вид, если воспользоваться рядом полученных выше результатов и представить входящие в него функции $f_1(T)$, $f_2(M)$ и $F(\tau)$ в форме тех универсальных выражений, которые согласно существующим теоретическим представлениям и известным экспериментальным данным применимы для широкого круга практически важных полимерных систем. Действительно, как было показано в разделе 2 настоящей главы, температурная зависимость вязкости выражается во многих случаях формулой ВЛФ с универсальными значениями констант, что с точностью до постоянного слагаемого выражается формулой

$$\lg f_1(T) = \frac{C_{1g}(T - T_g)}{C_{2g} + T - T_g}$$

Зависимость вязкости от молекулярной массы также с точностью до постоянного слагаемого записывается в форме

$$\lg f_2(M) = 3{,}4 \lg (M/M_c)$$

Функция $F(\tau)$, входящая в формулу (2.91), представлена зависимостью, показанной на рис. 2.52. Объединение сказанного выше в отношении функций $f_1(T)$, $f_2(M)$ и $F(\tau)$ с аналитическим выражением правила логарифмической аддитивности приводит к следующей формуле **:

$$\lg \eta = \frac{C_{1g}(T - T_g)}{C_{2g} + T - T_g} + 3{,}4 \lg (M/M_c) + \lg F(\tau) + \lg \eta_g \qquad (2.92)$$

Входящая в нее константа η_g объединяет слагаемые, опущенные в выражения для $f_1(T)$ и $f_2(M)$. Физический смысл этой константы становится ясным из следующих соображений: пусть $T = T_g$ и $M = M_c$, тогда видно, что η_g представляет собой ньютоновскую вязкость полимера соответствующего строения с молекулярной массой $M = M_c$ при его температуре стеклования. Если теперь учесть, что за условие стеклования можно принять достижение вязкости порядка 10^{12} Па·с, то оказывается, что константа η_g в формуле (2.92) имеет универсальное значение.

Формула (2.92) показывает соотношение между различными факторами, определяющими значение вязкости данного полимера при выбранных условиях измерений: вязкость зависит от разности температур эксперимента и стеклования, длины молекулярной цепи, выраженной в виде числа эквивалентных сегментов (где длина сегмента отвечает значению критической молекулярной массы) и уровня действующих напряжений. С помощью этой формулы можно учесть и зависимость вязкости от гидростатического давления, для чего достаточно рассмотреть влияние этого фактора на температуру стеклования T_g, входящую в (2.92) как параметр гомологического ряда.

Изложенные в настоящем разделе результаты обобщения известных экспериментальных данных и существующих теоретических представлений о вязкостных свойствах различных полимерных систем показывают в общей форме влияние различных факторов на вязкость полимера, хотя из-за приближенности и усредненного характера входящих в нее констант к использованию формулы (2.92) для практических оценок вязкости следует подходить с осторожностью.

---

* Бартенев Г. М., Вишницкая Л. А., Высокомол. соед., 1964, т. 6, № 4, с. 751—757.

** Малкин А. Я., Виноградов Г. В., Высокомол. соед., 1965, т. 7, № 7, с. 1134—1139.

ГЛАВА 3

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ (ВЯЗКОУПРУГИЕ) СВОЙСТВА ТЕКУЧИХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

• • •

1. Вязкоупругие свойства разбавленных растворов

1.1. Введение. Разнообразное проявление релаксационных свойств является важнейшей особенностью поведения полимерных систем. Поэтому, начиная еще с 30-х годов, предпринимались многочисленные попытки объяснить и количественно описать релаксационные свойства полимерных систем, исходя из фундаментальных особенностей их строения и наиболее общих соображений относительно закономерностей развития деформаций.

Полная деформация γ складывается из мгновенно-упругой γ_0, запаздывающей (высокоэластической) γ_e и пластической (вязкого течения) γ_f составляющих:

$$\gamma=\gamma_0+\gamma_e+\gamma_f \qquad (3.1)$$

Это представляется механической моделью (рис. 3.1), известной под названием модели Бургерса — Френкеля. Здесь пружина моделирует мгновенно-упругую деформацию, элемент, состоящий из параллельно соединенных пружины и демпфера, — запаздывающую деформацию, и расположенный внизу демпфер — вязкое сопротивление деформированию. Смещение каждого элемента моделирует относительную деформацию, а требующаяся для этого сила отвечает напряжению. Особенностью модели Бургерса — Френкеля является то, что каждая компонента деформации связана с напряжением линейно:

$$\gamma_0=\frac{\tau}{G_0}; \quad \eta_1\dot{\gamma}_e+G\gamma_e=\tau; \quad \dot{\gamma}_f=\frac{\tau}{\eta}$$

Для получения реологического уравнения состояния, отвечающего модели Бургерса — Френкеля, необходимо из уравнения (3.1) исключить составляющие деформации, заменив их напряжениями. Соответствующие преобразования приводят к следующему дифференциальному уравнению, описывающему свойства вязкоупругой жидкости:

$$\ddot{\tau}+\left(\frac{G_0}{\eta_1}+\frac{G}{\eta_1}+\frac{G_0}{\eta}\right)\dot{\tau}+\frac{G_0G}{\eta\eta_1}\tau=G_0\ddot{\gamma}+\frac{G_0G}{\eta_1}\dot{\gamma} \qquad (3.2)$$

Совершенно такое же, с точностью до обозначений констант, уравнение получается при рассмотрении модели, состоящей из двух параллельно соединенных максвелловских элементов. Если приравнять коэффициенты, стоящие перед слагаемыми одного и того же порядка в двух сопоставляемых моделях, то можно выразить одну серию констант через другую. Таким образом, в математическом отношении модель Бургерса — Френкеля совершенно эквивалентна модели, составленной из двух параллельно соединенных максвелловских элементов. В частности, обе модели обладают двумя временами релаксации и одним временем запаздывания. Но модель Бургерса — Френкеля предпочтительнее в смысле наглядности моделирования происходящих при деформации механических процессов, и поэтому именно она послужила основой дальнейших обобщений, которые позволили получить представление о релаксационном спектре, возникающем при деформации полимерных систем.

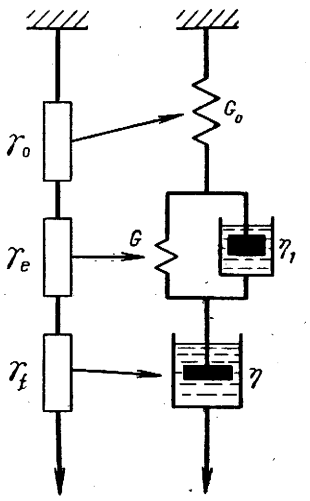


Рис. 3.1. Модель Бургерса—Френкеля.

1.2. Модель «ожерелья» (модель Каргина — Слонимского — Рауза). Основное предположение, позволяющее количественно описать релаксационные свойства полимера, состоит в идее о возможности рассмотрения полимерной молекулы как совокупности последовательно соединенных одинаковых элементов — сегментов, каждый из которых деформируется независимо от остальных, а условие неразрывности цепочки обеспечивается соединением сегментов. Вязкоупругие свойства всех сегментов считаются одинаковыми и принимается, что специфика поведения каждого сегмента передается моделью Бургерса — Френкеля. Разделение реальной полимерной цепочки на сегменты носит условный характер и связано с принятием не всегда достоверных предположений, которые могут быть в известной степени подтверждены лишь совпадением теоретических предсказаний о свойствах введенной модели с экспериментальными данными.

Вязкое сопротивление перемещению демпфера отождествляется со взаимодействием макромолекулы с окружающей средой, препятствующей ее перемещению относительно растворителя или других полимерных молекул в системе. Это схематично показано на рис. 3.2, *а*. Если полагать, что модуль G_0, ответственный за мгновенно-упругую деформацию, велик по сравнению с модулем G, связанным с высокоэластическими деформациями (что отвечает реальному существу дела), то получается более простая модель, показанная на рис. 3.2, *б*. Элементы моделей *а* и *б* на рис. 3.2 описывают запаздывающую деформацию, связанную с несовершенной упругостью полимерной цепочки. Можно принять, что обусловленная этим диссипация энергии характеризует внутреннюю вязкость полимерной молекулы. Если пренебречь сопротивлением деформированию, обусловленным

внутренней вязкостью цепи по сравнению с эффектом ее взаимодействия с окружающей средой, то модель еще более упростится (рис. 3.2, *в*).

Все эти варианты модели полимерной цепочки были предложены В. А. Каргиным и Г. Л. Слонимским * и затем детально рассмотрены

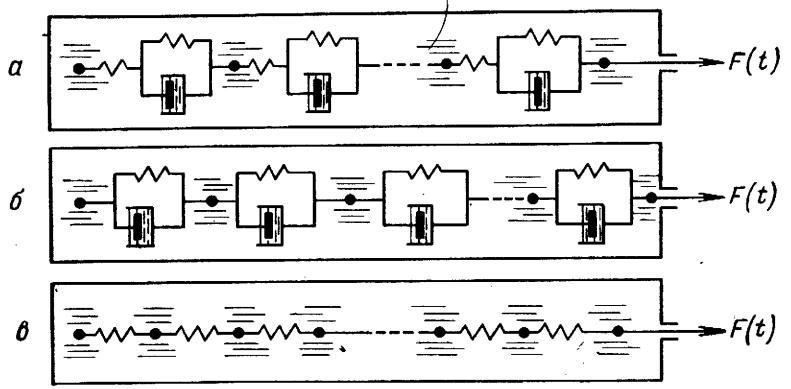


Рис. 3.2. Модель Каргина — Слонимского — Рауза (КСР):
а — полная модель с учетом мгновенноупругих деформаций и внутренней вязкости; *б* — модель без учета мгновенной деформации; *в* — модель «ожерелья» без учета внутренней вязкости.

Ю. Я. Готлибом и М. В. Волькенштейном **. В зарубежной литературе модель, показанную на рис. 3.2, *в*, обычно связывают с исследованиями П. Рауза ***, который довел относящиеся к ней расчеты до вычисления практически особо важного случая гармонического нагружения, и называют моделью «ожерелья». В дальнейшем любой из вариантов модели полимерной цепочки, показанной на рис. 3.2, будет называться моделью Каргина — Слонимского — Рауза (сокращенно КСР).

На рис. 3.2 показана одномерная модель. Поэтому она должна передавать особенности поведения проекции полимерной цепочки на выбранное направление в пространстве. Обобщение этой модели на трехмерный случай приводит к некоторым дополнительным эффектам, в частности к предсказанию существования нормальных напряжений при сдвиговом течении.

Пусть к одному из концов цепочки, показанной на рис. 3.2, *б*, приложена внешняя сила, зависящая от времени $F(t)$. Реакция модели КСР на внешнее воздействие, как было показано в цитируемых работах, развивается следующим образом.

Сопротивление движению i-того шарика в модели КСР выражается произведением вязкости окружающей среды η на скорость

* Каргин В. А., Слонимский Г. Л., ДАН СССР, 1948, т. 62, № 2, с. 239—242; ЖФХ, 1949, т. 23, № 5, с. 563—571.

** Готлиб Ю. Я., Волькенштейн М. В. ЖТФ, 1953, т. 23, вып. 11, с. 1936—1948.

*** Rouse P., J. Chem. Phys., 1953, v. 21, № 7, p. 1272—1280.

движения этого шарика, т. е. величиной $\eta\,(du_i/dt)$, где (du_i/dt) — производная его координаты по времени. Усилие, действующее на пружину с модулем G, равно произведению G на разность координат концов пружины, так как эта разность представляет собой величину относительной деформации (растяжения) пружины. Усилие, действующее на демпфер с вязкостью η_1, равно произведению вязкости η_1 на разность скоростей смещения шариков, окружающих этот демпфер.

Условие равновесия первого шарика под действием перечисленных сил можно записать в виде следующего уравнения:

$$\eta\frac{du_1}{dt}+\eta_1\left(\frac{du_1}{dt}-\frac{du_2}{dt}\right)+G\,(u_1-u_2)=0 \qquad (3.3)$$

На i-тый шарик действует окружающая среда и пара пружина — демпфер как слева от него, так и справа. Поэтому условие равновесия i-того шарика принимает вид

$$\eta\frac{du_i}{dt}+\eta_1\left[\left(\frac{du_i}{dt}-\frac{du_{i+1}}{dt}\right)-\left(\frac{du_{i-1}}{dt}-\frac{du_i}{dt}\right)\right]+$$

$$+G\,[(u_i-u_{i+1})-(u_{i-1}-u_i)]=0; \quad i=2,\ 3,\ \ldots\ n$$

или

$$\eta\frac{du_i}{dt}+\eta_1\left(2\frac{du_i}{dt}-\frac{du_{i-1}}{dt}-\frac{du_{i+1}}{dt}\right)+G\,(2u_i-u_{i-1}-u_{i+1})=0 \qquad (3.4)$$

$$i=2,\ 3,\ \ldots\ n$$

Наконец, последний $(n+1)$-й шарик кроме влияния окружающей среды и i-той пружины с демпфером испытывает действие внешней силы, поэтому условие его равновесия имеет вид

$$\eta\frac{du_{n+1}}{dt}+\eta_1\left(\frac{du_{n+1}}{dt}-\frac{du_n}{dt}\right)+G\,(u_{n+1}-u_n)=-F\,(t) \qquad (3.5)$$

В упрощенном варианте модели КСР, показанном на рис. 3.2, *в*, полагается, что $\eta_1=0$, и члены записанных уравнений, содержащие η_1, выпадают.

Система уравнений (3.3)—(3.5) определяет закон движения полимерной цепочки под действием заданной силы. Если теперь из каждого уравнения записанной системы вычесть последующее (за исключением, конечно, последнего), то i-тое уравнение запишется следующим образом:

$$\eta\frac{d\,(u_i-u_{i+1})}{dt}+\eta_1\left[2\frac{d\,(u_i-u_{i+1})}{dt}-\frac{d\,(u_i-u_{i+2})}{dt}-\frac{d\,(u_{i-1}-u_i)}{dt}\right]+$$

$$+G\,[2\,(u_i-u_{i+1})-(u_{i+1}-u_{i+2})-(u_{i-1}-u_i)]=0$$

Вместо u_i можно ввести новые переменные

$$y_i=u_i-u_{i+1}$$

называемые нормальными координатами. В нормальных координатах система уравнений (3.3)—(.3.5) принимает вид

$$\begin{cases} \eta\dot{y}_1+\eta_1(2\dot{y}_1-\dot{y}_2)+G(2y_1-y_2)=0 \\ \eta\dot{y}_i+\eta_i(2\dot{y}_i-\dot{y}_{i+1}-\dot{y}_{i-1})+G(2y_1-y_{i+1}-y_{i-1})=0 \\ \qquad i=2,\ 3,\ \ldots,\ (n-1) \\ \eta\dot{y}_n+\eta_1(2\dot{y}_n-\dot{y}_{n-1})+G(2y_n-y_{n-1})=F(t) \end{cases} \tag{3.6}$$

Записанные n линейных дифференциальных уравнений первого порядка (3.6) образуют систему относительно n неизвестных функций y_i. Решение соответствующей однородной системы уравнений (без правой части) хорошо известно. Оно имеет вид

$$y_i=\sum_{\mu=1}^{n} C_{\mu i}e^{-s_\mu t}$$

где $C_{\mu i}$ и s_μ — константы, подлежащие определению.

Подстановка выражений для y_i в рассматриваемую систему однородных дифференциальных уравнений приводит к системе алгебраических уравнений относительно величин s_μ, решение которой дает искомые значения:

$$s_\mu=\frac{4G\left[\sin\dfrac{\mu\pi}{2(n+1)}\right]^2}{\eta+4\eta_1\left[\sin\dfrac{\mu\pi}{2(n+1)}\right]^2} \tag{3.7}$$

При $\eta_1=0$ величины s_μ выражаются как

$$s_\mu=\frac{4G}{\eta}\left[\sin\frac{\mu\pi}{2(n+1)}\right]^2 \tag{3.7а}$$

Теперь можно записать окончательное решение сформулированной выше задачи о нахождении y_i:

$$y_i=\sum_{\mu=1,\ 3,\ 5}^{n}\frac{4G\sin\dfrac{\mu\pi}{n+1}\cdot\sin\dfrac{i\mu\pi}{n+1}}{(n+1)\left\{\eta+4\eta_1\left[\sin\dfrac{\mu\pi}{n+1}\right]^2\right\}}\left[\int_0^t -e^{-s_\mu(t-t')}F(t')\,dt'\right] \tag{3.8}$$

При постоянной действующей силе $F(t)=F_0=\text{const}$ временна́я зависимость смещения конца цепочки, т. е. $(n+1)$-го шарика, выразится следующим образом:

$$u_{n+1}(t)=\frac{F_0 t}{\eta(n+1)}+F_0\sum_{\mu=1}^{n}B_\mu\left(1-e^{-t/\lambda_\mu}\right) \tag{3.9}$$

где структура величин $\lambda_\mu=s_\mu^{-1}$ и B_μ легко может быть получена из (3.7) и (3.8).

По форме полученной зависимости (3.9) видно, что полное смещение складывается из линейно зависящего от времени первого члена формулы (3.9) и суммы членов, зависящих от времени экспоненциально. Перемещение конца цепи складывается из смещения центра тяжести (необратимое течение) и движения конца цепи относительно центра тяжести u_e (упругое смещение). После прекращения действия внешней силы конец цепи возвращается обратно на величину u_e, в то время как центр тяжести цепочки остается в положении, достигнутом за период действия внешней силы. Нетрудно видеть, что сумма в формуле (3.9) отвечает обратимой деформации, а константы λ_μ представляют собой времена запаздывания системы.

Для наиболее часто рассматриваемого упрощенного варианта модели, показанного на рис. 3.2, *в*

$$\lambda_\mu=\frac{\eta}{4G}\left[\sin\frac{\mu\pi}{2(n+1)}\right]^{-2} \tag{3.10}$$

$$B_\mu=\frac{1}{2G(n+1)}\left[\operatorname{ctg}\frac{\mu\pi}{2(n+1)}\right]^2 \tag{3.10а}$$

Таким образом, наличие набора элементов («сегментов») с одинаковыми свойствами, соединенных в цепочку, само по себе приводит к появлению спектра времен запаздывания λ_μ, причем число линий в спектре определяется количеством n сегментов в цепи. Так, если $n=2$ (так называемая «модель гантели»), то существует только одно время запаздывания λ_0, равное $\eta/2G$.

Для цепочки, состоящей из $(n+1)$ сегмента (шариков, соединенных пружинами или парой пружина — поршень), число времен запаздывания равно n. Диапазон распределения времен запаздывания для длинной цепочки, содержащей большое число сегментов $(n\gg 1)$, определяется крайними значениями

$$\lambda_{\text{мин}}=\frac{\eta}{4G}\left[\sin\frac{n\pi}{2(n+1)}\right]^{-2}\approx\frac{\eta}{4G}=\frac{\lambda_0}{2}$$

и

$$\lambda_{\text{макс}}=\frac{\eta}{4G}\left[\sin\frac{\pi}{2(n+1)}\right]^{-2}\approx\frac{(n+1)^2}{\pi^2}\frac{\eta}{G}=\lambda_0\frac{2(n+1)^2}{\pi^2} \tag{3.11}$$

где $\lambda_0=\eta/2G$.

Таким образом, минимальное время запаздывания $\lambda_0/2$ почти не зависит от общей длины цепочки; этот результат вполне естествен, поскольку наиболее быстрые релаксационные процессы происходят вследствие движения (перемещения) отдельного сегмента. Максимальное значение времени запаздывания возрастает как квадрат числа сегментов в цепи, т. е. как квадрат длины цепи; это связано с тем, что наиболее медленный релаксационный процесс протекает при перемещении всей молекулярной цепочки.

Важной особенностью полученного спектра λ_μ для больших n является то, что согласно (3.10) все значения времен запаздывания

могут быть выражены через максимальное время запаздывания $\lambda_{макс}$ следующим образом:

$$\lambda_\mu = \lambda_{макс}\mu^{-2} \tag{3.12}$$

Эта формула справедлива для времен запаздывания λ_μ с индексами μ меньшими $n/5$.

Спектр времен запаздывания, выражаемый набором значений λ_μ и отвечающих им констант B_μ, является дискретным. Если n достаточно велико, то можно перейти к непрерывному спектру, заменив суммирование в выше приводившихся формулах интегрированием. В той области малых времен или больших частот, в которой корректна замена дискретного (линейчатого) спектра непрерывным, функцию $\Phi(\lambda)$ [см. формулу (1.87)] можно представить следующим образом:

$$\Phi(\lambda) \sim \lambda^{-1/2}$$

Или для функции $L(\lambda)$

$$L(\lambda) \sim \lambda^{1/2}$$

Отсюда спектральные функции распределения времен релаксации $F(\theta)$ и $H(\theta)$ [см. формулу (1.86)] оказываются пропорциональными:

$$F(\theta) \sim \theta^{-1/2}; \qquad H(\theta) \sim \theta^{1/2}$$

Константа пропорциональности устанавливается по любому интегральному свойству спектра, причем интегрировать следует в границах от $\lambda_{мин}$ до $\lambda_{макс}$.

Сегментальный коэффициент трения η простым образом связан с вязкостью раствора η_0 и среды (растворителя) η_s:

$$\eta(n+1) = \eta_0 - \eta_s$$

или

$$\eta = (\eta_0 - \eta_s)/(n+1) \tag{3.13}$$

При задании режима деформирования $F_0 = \text{const}$ необратимые деформации неограниченно увеличиваются во времени. Упругие (высокоэластические) деформации также увеличиваются, но приближаясь к асимптотическому значению $u_e(\infty)$, величина которого при $t \to \infty$ согласно формуле (3.9) составляет

$$u_e(\infty) = F_0 n/3G$$

Отсюда модуль высокоэластичности $G_e = \lim\limits_{t\to\infty}(F_0/u_e)$ выражается следующим образом:

$$G_e = F_0/u_e(\infty) = 3G/n$$

Высокоэластичность сшитых эластомеров (резин) по своей природе связана с броуновским движением отдельных участков цепи. Этот же механизм обусловливает упругость полимерных цепочек, не связанных в сетку химическими связями. Поэтому в обоих случаях модуль G_e пропорционален кинетическому фактору (kT), где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, и N —

числу цепей в единице объема полимерной системы. Поэтому с точностью до некоторого постоянного множителя a

$$G_e = akTN$$

и

$$G = \frac{1}{3}\, akTNn \tag{3.14}$$

Подстановка формул (3.13) и (3.14) в выражение для максимального времени запаздывания $\lambda_{макс}$ по (3.11) дает

$$\lambda_{макс} = \frac{(n+1)^2}{\pi^2}\,\frac{\eta}{G} = \frac{3(\eta_0-\eta_s)}{a\pi^2 kTN} \sim \frac{3(\eta_0-\eta_s)}{\pi^2 NkT}$$

И по-прежнему остальные значения времен запаздывания λ_μ выражаются через $\lambda_{макс}$ формулой (3.12). Последнее выражение в точности соответствует формуле для наибольшего времени релаксации * θ_m, если принять константу пропорциональности a равной $1/2$.

Таким образом, в модели КСР максимальное время релаксации θ_m, записанное через макроскопически измеряемые характеристики систем — вязкость η_0 и содержание макромолекул в растворе N, выражается следующим образом:

$$\theta_m = \frac{6(\eta_0-\eta_s)}{\pi^2 NkT} = 0{,}608\,\frac{\eta_0-\eta_s}{NkT} \tag{3.15}$$

а остальные времена релаксации θ_p (при $p < n/5$) аналогично λ_μ в (3.12) выражаются через θ_m как

$$\theta_p = \theta_m p^{-2} \tag{3.16}$$

На основании результатов, полученных в гл. 1, релаксационный спектр, предсказываемый моделью КСР, можно представить в виде

$$F(\theta) = NkT\sum_{p=1}^{n}\delta(\theta-\theta_p)$$

или

$$H(\theta) = NkT\sum_{p=1}^{n}\theta_p\delta(\theta-\theta_p)$$

Компоненты комплексного модуля упругости при этом записываются следующим образом:

$$\begin{cases} G'(\omega) = NkT\sum\limits_{p=1}^{n}\dfrac{(\omega\theta_p)^2}{1+(\omega\theta_p)^2} \\ G''(\omega) = NkT\sum\limits_{p=1}^{n}\dfrac{(\omega\theta_p)}{1+(\omega\theta_p)^2} + \omega\eta_s \end{cases} \tag{3.17}$$

* В модели КСР времена релаксации и времена запаздывания выражаются одинаковым образом, отличаясь только численными значениями констант.

или

$$\begin{cases} G'(\omega) = NkT \sum_{p=1}^{n} \dfrac{(\omega\theta_m)^2}{p^2 + (\omega\theta_m)^2} \\ G''(\omega) = NkT \sum_{p=1}^{n} \dfrac{p\,(\omega\theta_m)^2}{p^2 + (\omega\theta_m)^2} + \omega\eta_s \end{cases} \tag{3.18}$$

Последняя запись показывает, что зависимости компонент комплексного модуля модели КСР от частоты могут быть представлены в безразмерной форме:

$$\begin{cases} \dfrac{G'(\omega)}{NkT} = \sum_{p=1}^{n} \dfrac{(\omega\theta_m)^2}{p^2 + (\omega\theta_m)^2} \\ \dfrac{G''(\omega) - \omega\eta_s}{NkT} = \sum_{p=1}^{n} \dfrac{p\,(\omega\theta_m)}{p^2 + (\omega\theta_m)^2} \end{cases} \tag{3.18а}$$

Модель КСР по своей природе «линейная», т. е. она дает результаты, укладывающиеся в рамки линейной теории вязкоупругости.

Эта модель была предложена для объяснения поведения макромолекул в предельно разбавленных растворах. Однако основные представления, заложенные в этой модели, остаются во многом справедливыми и для концентрированных растворов, и для текучих полимеров в блоке. Однако в этих случаях величина сегментального коэффициента трения η обусловлена сопротивлением перемещению цепочки со стороны не только низкомолекулярного растворителя, но и других макромолекул, содержащихся в системе.

Модель КСР сыграла исторически важную роль в физике полимеров, показав возможности молекулярно-статистического подхода к анализу релаксационных свойств полимерных систем. Особое значение имеет тот факт, что для предсказания существования релаксационного спектра полимера оказалось достаточным предположения о возникновении при деформациях различных видов («мод») движения однотипных структурных элементов (названных «субмолекулами» или «сегментами»), соединенных в цепочку. Это наглядно продемонстрировало, что наличие релаксационного спектра, даже очень широкого, еще никак не свидетельствует о сложности химического строения цепи или разнообразии природы (механизма) ее молекулярно-кинетических движений.

1.3. Модель свободно проницаемого клубка (модель Бики *). В модели КСР рассматривается поведение растягиваемой цепочки, подвергнутой действию продольных сил. Модель Бики основывается на анализе более естественной конформации макромолекулы — клубка, который помещается в поле сдвиговых сил, как это показано на рис. 3.3, где кружки представляют собой узлы взаимодействия сегментов (или собственно сегменты) с окружающей средой. Исследуется движение этих сегментов относительно центра масс. Отклонение положения данного сегмента от среднестатистического вызывает появление силы, стремящейся вернуть его в наиболее вероятное положение. Эта сила прямо пропорциональна отклонению от равновесного положения, что моделируется пружиной. Таким образом, движение отдельных сегментов относительно центра масс моделируется набором максвелловских элементов, один из концов которых жестко связан с центром масс, а на втором конце помещен шарик, погруженный в вязкую жидкость и связанный с центром масс пружиной.

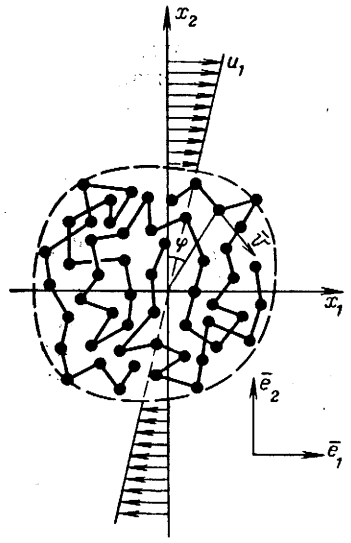


Рис. 3.3. Статистический макромолекулярный клубок в гидродинамическом поле.

Рассмотрение макромолекулы в модели Бики в виде набора сегментов, каждый из которых представляется максвелловским элементом, близко к идеям, заложенным в модели КСР. Основное же различие между ними состоит в том, что в модели Бики учитывается влияние вращательного движения макромолекулярного клубка на поведение сегментов. Полное перемещение клубка складывается из поступательного перемещения центра масс и вращения клубка относительно этой точки.

Пусть за начало координат выбран центр масс макромолекулы и анализируется движение некоторого произвольно выбранного сегмента (выделен на рис. 3.3) относительно начала координат (центра масс). Там же показан профиль скоростей. Предполагается, что макромолекулярный клубок совершенно не искажает того распределения скоростей, которое бы существовало в отсутствие макромолекулы. Это означает, что клубок абсолютно проницаем (протекаем) для потока и не вносит возмущений в движение окружающей среды. Аналогичное предположение в неявном виде использовалось при анализе движений шариков в модели КСР.

В выбранной точке, положение которой определяется ее радиусом-вектором r, скорость потока V относительно начала координат выражается следующим образом:

$$V = \dot{\gamma} e_1 \cdot (r \cdot e_2)$$

где e_1 и e_2 — показанные на рис. 3.3 единичные векторы, направленные по координатным осям, а $\dot{\gamma}$ — градиент скорости $\dot{\gamma} = du_1/dx_2$.

* Bueche F., J. Chem. Phys., 1954, v. 22, № 4, p. 603—609.

Последнее равенство можно представить в форме, не использующей векторные обозначения:

$$V=\dot{\gamma}r\cos\varphi$$

Угол φ показан на рис. 3.3. Окружная компонента скорости V_φ равна

$$V_\varphi=V\cos\varphi=\dot{\gamma}r\cos^2\varphi$$

Угловая скорость ω сегмента, находящегося в выбранной точке пространства, вычисляется как

$$\omega=\frac{V_\varphi}{r}=\dot{\gamma}\cos^2\varphi \qquad (3.19)$$

При этом предполагается, что форма макромолекулы при движении не изменяется, т. е. рассматриваются только установившиеся, но не переходные режимы течения.

Угловая скорость сегмента меняется при вращении макромолекулы, поскольку она зависит от угла φ. Усредненное по времени значение угловой скорости $\langle\omega\rangle$ соответствует значению ω, усредненному по углу, поскольку вращение происходит периодически. Поэтому

$$\langle\omega\rangle=\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\omega\,d\varphi=\frac{\dot{\gamma}}{2} \qquad (3.20)$$

Таким образом, при движении (течении) полимерной системы в сдвиговом потоке с градиентом скорости $\dot{\gamma}$ сегменты, а следовательно, сама макромолекула, вращаются с угловой скоростью, в среднем равной $\dot{\gamma}/2$.

При вращении макромолекулярного клубка возникают колебания сегментов относительно центра масс с частотой, равной $\dot{\gamma}/2$. Вследствие этого появляются потери на трение, интенсивность которых зависит от частоты колебаний, т. е. в конечном счете от градиента скорости. Вязкое сопротивление деформированию складывается из двух компонент: диссипации энергии при вязкоупругих колебаниях и при течении растворителя. Поэтому вязкость η системы можно определить как

$$\eta=\eta_s+D/\dot{\gamma}^2$$

где D — интенсивность диссипации энергии при вязкоупругих колебаниях.

Теория Бики приводит к двум конечным формулам: зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига $\eta(\dot{\gamma})$, обусловленной описанным механизмом, и совершенно такой же по внешней форме зависимости динамической вязкости η' от частоты ω. Первая из этих формул приводилась в гл. 2 [см. (2.44)] при обсуждении возможных объяснений эффекта аномалии вязкости. Вторая автоматически получается из 2.44 заменой η на η' и $\dot{\gamma}$ на ω.

Наибольшее время релаксации в теории Бики θ_m^B равно

$$\theta_m^B=\frac{12(\eta_0-\eta_s)}{\pi^2NkT}=2\theta_m \qquad (3.21)$$

Как в теории КСР, остальные времена релаксации θ_p^B могут быть выражены через θ_m^B простым соотношением $\theta_p^B=\theta_m^B\cdot p^{-2}$. Это позволяет выразить зависимость $\eta'(\omega)$ через θ_m^B или набор значений θ_p^B эквивалентным способом:

$$\frac{\eta'(\omega)-\eta_s}{\eta_0-\eta_s}=1-\frac{6}{\pi^2}\sum_{p=1}^{n}\frac{(\omega\theta_m^B)^2}{p^2\left[p^4+(\omega\theta_m^B)^2\right]}\left[2-\frac{(\omega\theta_m^B)^2}{p^4+(\omega\theta_m^B)^2}\right]=$$

$$=1-\frac{6}{\pi^2}\sum_{p=1}^{n}\frac{(\omega\theta_p^B)^2}{p^4+p^2(\omega\theta_p^B)^2}\left[2-\frac{(\omega\theta_p^B)^2}{p^2+(\omega\theta_p^B)^2}\right] \qquad (3.22)$$

Предсказание соответствия зависимостей $\eta(\dot{\gamma})$ и $\eta'(\omega)$ является основным результатом теории Бики, представляющим интерес для анализа релаксационных свойств текучих полимерных систем. Что касается количественного расчета релаксационных характеристик, то модель Бики не обеспечивает удовлетворительного соответствия теории с экспериментальными наблюдениями, особенно в области высоких частот (малых времен), так как по Бики предсказывается значительно более сильная зависимость компонент комплексного модуля от частоты, нежели это реально наблюдается. Согласно Бики в области малых времен запаздывания, когда предсказываемый теорией линейчатый спектр можно аппроксимировать непрерывной функцией, $\Phi(\lambda)$ оказывается пропорциональной $\lambda^{1/2}$, а $L(\lambda)\sim\lambda^{3/2}$.

Таким образом, модель Бики важна прежде всего в связи с развитием качественного представления о необходимости рассмотрения вращения макромолекулярного клубка при сдвиговых деформациях и как следствие этого в связи с качественным объяснением известного экспериментального факта аналогии между формами зависимостей эффективной вязкости от скорости сдвига и динамической вязкости текучих полимерных систем от частоты (подробнее см. раздел 4 настоящей главы).

1.4. Модель непроницаемого клубка (модель Кирквуда — Райзмана — Зимма). Дальнейшим развитием теоретических представлений о вязкоупругих свойствах полимерных цепочек явилась модель Зимма *, основанная на развитии работ Дж. Кирквуда и Дж. Райзмана. Эта модель (в дальнейшем обозначаемая буквами КРЗ) основана на анализе поведения такой же макромолекулярной цепочки, как и модель КСР. Но существенно новым моментом в теории КРЗ явилось рассмотрение гидродинамического взаимодействия

* Zimm B., J. Chem. Phys., 1956, v. 24, № 2, p. 269—278; Zimm B., Roe G., Epstein L., J. Chem. Phys., 1956, v. 24, № 2, p. 279—280.

отдельных сегментов цепи между собой. Это означает, что в отличие от рассмотренных выше моделей КСР и Бики при расчетах в модели КРЗ учитывается факт возмущения поля скоростей жидкости, вызванного присутствием в ней посторонних частиц.

В принципе возможны два крайних случая: первый — полимерная цепочка не вносит возмущений в поток, т. е. гидродинамическое взаимодействие отсутствует; этот предельный случай сводится к модели КСР; и второй — пространство, занимаемое макромолекулой, оказывается совершенно непроницаемым для растворителя (модель непроницаемого клубка), чему отвечает максимально возможное гидродинамическое влияние данного сегмента на движение окружающей среды.

В последнем случае при описании влияния среды на движение шарика, моделирующего перемещение сегмента, величина силы F_i, действующей на i-шарик, должна вычисляться как $\eta\,(V_i - W_i)$, а не $\eta\,(V_i - W_i^0)$, как это было в модели КСР. Различие здесь состоит в том, что должна приниматься во внимание разность скоростей шарика V_i и скорости потока, возмущенного наличием всех сегментов W_i, а не скорости невозмущенного потока W_i^0, какой она была бы в данной точке, если бы в растворе не было макромолекул. Величина W_i выражается через W_i^0 и сумму взаимодействий в системе:

$$W_i = W_i^0 + \sum_{k=1}^{n} T_{ik} F_k$$

где каждое слагаемое суммы выражает составляющую возмущения, обусловленную k-тым сегментом, в точке, в которой расположен рассматриваемый i-тый сегмент. Величина F_k — это сила, с которой k-тый сегмент взаимодействует с окружающей средой, а параметр T_{ik} определяет интенсивность возмущения, выражаемую через номера сегментов.

Количественные расчеты, выполненные Б. Зиммом, относились к случаю совершенно непроницаемого клубка, хотя в его работе содержался метод расчета влияния частичной проницаемости клубка на его релаксационные свойства.

Динамические компоненты комплексного модуля упругости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, по которым наиболее удобно и наглядно проводить сопоставление теории с экспериментом, выражаются в любой теории так, как это записано в формулах (3.17), но в зависимости от принятой модели по-разному вычисляются времена релаксации θ_p. Так, в модели КСР θ_m, выраженное через концентрацию c и молекулярную массу M полимера, записывается [ср. с (3.15)] следующим образом:

$$\theta_m = 0{,}608\,\frac{(\eta_0 - \eta_s)\,M}{cRT} \qquad (3.23)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

В модели КРЗ максимальное время релаксации θ_m^Z несколько отличается от θ_m, так что для непроницаемого клубка

$$\theta_m^Z = 0{,}422\,\frac{(\eta_0 - \eta_s)\,M}{cRT} \qquad (3.24)$$

Однако наиболее существенное различие теорий КСР и КРЗ состоит в форме распределения времен релаксации: для модели КРЗ характерно более узкое распределение времен релаксации, чем для модели КСР. Это видно из сравнения первых семи значений времен релаксации моделей КСР (θ_p) и КРЗ (θ_p^Z), которые ниже сопоставляются в виде отношений максимальных значений θ_m и θ_m^Z к θ_p и θ_p^Z соответственно:

	$p=$	1	2	3	4	5	6	7
По КСР	θ_m/θ_p	1	4	9	16	25	36	49
По КРЗ	θ_m^z/θ_p^z	1	3,17	5,99	9,38	13,24	17,50	22,13

Различие распределений времен релаксации приводит к разным предсказаниям относительно вида функций $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, хотя в обоих случаях, как это видно из формул (3.17), они могут быть представлены в безразмерных переменных. Это существенно облегчает сопоставление результатов эксперимента с теоретическими предсказаниями. На рис. 3.4 показаны частотные зависимости динамических функций для моделей КСР и КРЗ, приведенные к безразмерному виду. Для этого построения зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ в модели КСР рассчитывали по формулам (3.18), а в модели КРЗ аргумент приводился к переменной $(\omega\theta_m)$ и расчет проводился по формулам

$$\begin{cases} \dfrac{G'(\omega)\,M}{cRT} = \displaystyle\sum_{p=1}^{n} (\theta_p')^2\,\frac{(\omega\theta_m)^2}{1+(\theta_p'\omega\theta_m)^2} \\ \dfrac{[G''(\omega) - \omega\eta_s]\,M}{cRT} = \displaystyle\sum_{p=1}^{n} \theta_p'\,\frac{(\omega\theta_m)}{1+(\theta_p'\omega\theta_m)^2}, \end{cases} \qquad (3.25)$$

где приведенные времена релаксации θ_p' выражаются через θ_p^Z следующим образом:

$$\theta_p' = \theta_p^Z/\theta_m = \left(\theta_p^Z/\theta_m^Z\right)\left(\theta_m^Z/\theta_m\right) = 0{,}695\left(\theta_p^Z/\theta_m^Z\right)$$

Это позволяет построить зависимости G' и $(G'' - \omega\eta_s)$ от приведенной частоты в одних и тех же координатах для обеих теорий.

Для проверки теоретических предсказаний необходимо совместить любую точку экспериментальной кривой с выбранной точкой на графике расчетной зависимости и затем сравнить ход экспериментальных и теоретических кривых. Критическим моментом, по которому следует давать оценку соответствия теории эксперименту,

является область высоких частот, ибо при низких частотах, приблизительно до $\omega\theta_m \approx 1$, обе модели дают практически совпадающие результаты. Но в области высоких частот теория КСР предсказывает, что G' должен совпадать с $(G'' - \omega\eta_s)$, причем в обоих случаях тангенс угла наклона графика в двойных логарифмических координатах

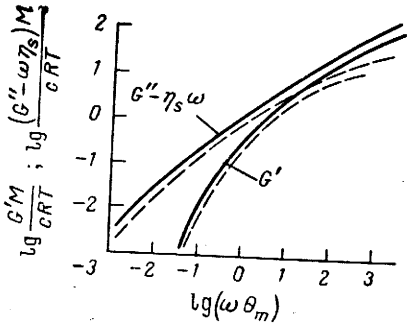


Рис. 3.4. Динамические функции, предсказываемые теориями КСР (пунктирные линии) и КРЗ (сплошные линии).

должен равняться $^1/_2$. Согласно же теории КРЗ $(G'' - \omega\eta_s)$ превышает G' в $\sqrt{3}$ раза, и наклон обоих графиков составляет $^2/_3$.

1.5. Модель частично проницаемого клубка. Для случаев, промежуточных между выше рассмотренными крайними моделями [моделью абсолютно проницаемого клубка (модель КСР) и моделью совершенно непроницаемого клубка (модель КРЗ)], относительная проницаемость выражается параметром взаимодействия h, крайние значения которого 0 и ∞ отвечают соответственно теориям КСР и КРЗ. При любых промежуточных значениях h получающиеся значения p-го времени релаксации θ_p^h лежат между соответствующей парой значений θ_p и θ_p^Z. Зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, рассчитанные по фомуле (3.17) с использованием значений времен релаксации θ_p^h, отвечающих различным значениям h, лежат между кривыми, показанными на рис. 3.4.

Идеально-статистическое (гауссово) распределение положений сегментов макромолекулярной цепи в пространстве реализуется только в тета-растворителе, в котором взаимодействие полимер—полимер эквивалентно взаимодействию полимер — растворитель. В зависимости от природы (или «качества») растворителя это распределение может отличаться от гауссова, что приводит к дополнительным возмущающим эффектам, изменяющим значения времен релаксации системы.

В случае гауссова распределения среднеквадратичное расстояние $\langle r^2 \rangle^{0,5}$ между i-тым и k-тым сегментами длиной L согласно теории свободносочлененной цепи, выражается как

$$\langle r^2 \rangle = |k-i| L^2$$

Отклонения от гауссова распределения выражаются в изменении формы зависимости среднеквадратичного расстояния $\langle r^2 \rangle^{0,5}$ от

разности номеров сегментов, а именно: предполагается, что для негауссова распределения

$$\langle r^2 \rangle = |k-i|^{1+\varepsilon} L^2$$

Величина параметра ε служит количественной мерой отклонения от гауссова распределения и, следовательно, характеризует особенности взаимодействия полимера с растворителем. Параметр ε влияет на объем макромолекулярного клубка в растворе и может быть связан с соотношением между молекулярной массой полимера и характеристической вязкостью предельно разбавленного раствора. Поэтому при исследовании вязкоупругих свойств растворов полимеров в «хороших» растворителях необходимо учитывать влияние параметра ε на спектр распределения времен релаксации и, следовательно, на форму зависимостей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$.

Н. Чогл вычислил * частотные зависимости компонент динамического модуля для различных значений h и ε (последний может изменяться от 0 для тета-растворителя до 0,20). Совмещая экспериментально найденные функции $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ с графиками, полученными теоретическим расчетом, можно найти h и ε, для которых для исследованной системы достигается наилучшее согласие с экспериментом. Независимым способом проверки получаемых при этом результатов является оценка величины ε по результатам измерения зависимости характеристической вязкости от молекулярной массы для выбранной системы полимер — растворитель. Очевидными преимуществами для постановки экспериментальной проверки теории обладают растворы в тета-растворителе, поскольку для них заранее известно, что $\varepsilon = 0$. Некоторые экспериментальные результаты по проверке модели частично проницаемого клубка будут рассмотрены ниже.

1.6. Вязкоупругие свойства коротких и жестких цепей. Изложенные выше теоретические результаты касались поведения клубкообразных макромолекул, в которых пространственное распределение сегментов подчинялось гауссовому закону или, во всяком случае, не слишком отклонялось от «идеального» статистического распределения. В этих случаях рассматривается макромолекулярная цепь с большим числом (n) сегментов, что приводит к появлению спектра, состоящего из широкого набора времен релаксации. Часто можно принять, что $n \to \infty$. Однако n может быть невелико. Это приводит к появлению зависимости формы динамических функций от n, так что безразмерные зависимости $G'(\omega\theta_m)$ и $G''(\omega\theta_m)$ теряют свою

* Tschoegl N. W., J. Chem. Phys., 1963, v. 39, N 1, p. 149—153; v. 40, № 2, p. 473—479; Tschoegl N. W., Ferry J. D., J. Phys. Chem., 1964, v. 68, № 4, p. 867—871; Frederick J. E., Tschoegl N. W., Ferry J. D., J. Phys. Chem., 1964, v. 68, № 7, p. 1974—1982. Аналогичные расчеты по модели Зимма с учетом возможности частичной проницаемости клубка для цепей ограниченной длины были выполнены А. Петерлином: Peterlin A., J. Polymer Sci., 1967, A-2, v. 5, № 1, p. 179—193. Наиболее полные результаты соответствующих вычислений содержатся в работе: Lodge A. S., Wu Y.-J., Rheol. Acta, 1971, v. 10, № 4, p. 539—553.

«универсальность», существующую при больших n. Это иллюстрируется рис. 3.5, на котором представлены результаты расчетов частотной зависимости динамической вязкости η' в координатах $(\eta'-\eta_\infty)/(\eta_0-\eta_\infty)-(\omega\theta_m)$ (η_0 и η_∞ — предельные значения η', отвечающие соответственно условиям $\omega \to 0$ и $\omega \to \infty$). Крайние

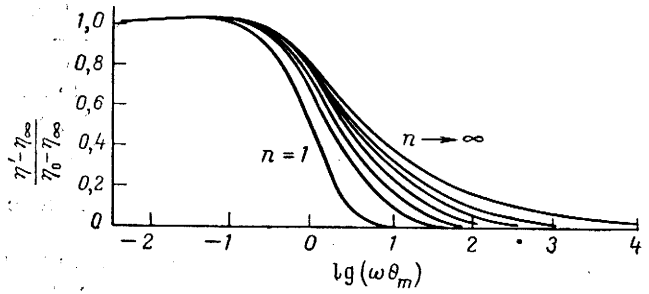


Рис. 3.5. Частотные зависимости динамической вязкости по теории КРЗ при различном числе (n) сегментов в цепи. Для кривых слева направо n равно 1, 5, 10, 15, 50, 100, ∞ (Ferry J. D., J. Polymer Sci., 1966, C, v. 15, p. 307—316).

случаи ($n = 1$ и $n \to \infty$) описывают релаксацию максвелловской модели и модели КРЗ для цепи, состоящей из неограниченно большого числа сегментов. Очевидно, что по мере расширения спектра времен релаксации зависимость $\eta'(\omega)$ становится более «размазанной» и уменьшение динамической вязкости с частотой происходит в тем более широком диапазоне частот, чем больше n и, следовательно, чем больше число характерных времен релаксации системы.

Если цепь становится очень короткой в том смысле, что она не может трактоваться как совокупность статистических сегментов, весь аппарат рассмотренных выше теорий становится в принципе непригодным для расчета вязкоупругих свойств полимерной системы. В этом случае для описания релаксационных свойств макромолекул нужна иная механическая модель. Такая модель, предложенная Дж. Кирквудом и П. Ауэром * (модель КА), основана на рассмотрении макромолекулы в растворе как жесткой палочки. Очень близкие результаты получаются, если суспензию жестких палочек заменить суспензией эллипсоидальных частиц удлиненной формы. Пример динамических характеристик такой системы согласно расчетам, основанным на модели КА, показан на рис. 3.6. Если сравнить рис. 3.4 и 3.6, то становится совершенно очевидным различие в предсказаниях теорий статистических клубков (модели КСР и КРЗ) и жестких частиц (модель КА).

Вязкоупругие свойства суспензии жестких макромолекул зависят от их формы. Крайними случаями здесь являются сферические недеформируемые частицы, раствор которых вообще не проявляет вязкоупругих свойств, отличных от релаксационных свойств самого

* Kirkwood J. G., Auer P. L., J. Chem. Phys., 1951, v. 19, № 3, p. 281—283.

растворителя, и палочкообразные жесткие частицы, поведение которых описывается теорией КА, а позднее с близкими результатами рядом других теорий (Р. Серф и Г. Шерага).

Исследование вязкоупругих свойств растворов жестких макромолекул различной формы, рассматриваемых в теории КА и близких ей теориях других авторов, особено важно применительно к объектам биологического происхождения: в силу особенностей внутримолекулярных связей в таких макромолекулах сохраняется жесткая конформация цепей, обусловливающая специфику релаксационных свойств их растворов.

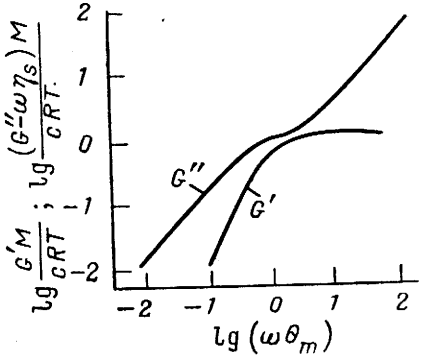


Рис. 3.6. Динамические функции, предсказываемые теорией КА (Ferry J. D., J. Polymer Sci., 1966, C, v. 15, p. 307—316).

1.7. Экспериментальные результаты. Теоретические предсказания частотных зависимостей компонент динамического модуля, вычисленные согласно обсуждавшимся выше моделям вязкоупругих свойств полимерных систем, неоднократно являлись предметом обширных экспериментальных проверок.

Важнейшим обстоятельством, которое следует учитывать при сопоставлении теорий с экспериментом, является то, что все теоретические результаты получены в предположении однородности молекулярных весов в исследуемом образце полимера. Учет молекулярно-массового распределения в полимерных образцах вносит трудно учитываемые осложнения. Поэтому достаточно надежные результаты проверки теории могут быть получены только при исследовании вязкоупругих свойств растворов монодисперсных полимеров. Конечно, понятие о монодисперсном полимере является в практических условиях не вполне строгим, ибо всегда в полимере присутствуют фракции различных молекулярных масс. В экспериментальной практике монодисперсными полимерами обычно называют высокомолекулярные соединения, характеризуемые отношением среднемассовой молекулярной массы к среднечисловой массе, близким к 1,05—1,1.

Сопоставление теории с экспериментом удобно проводить, пользуясь безразмерными значениями модуля и частоты. Совмещение экспериментальных кривых с теоретическими осуществляется путем их относительного сдвига вдоль координатных осей, причем, если интерес представляет форма зависимостей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, а не оценка величины наибольшего времени релаксации, то значения аргумента определяются только с точностью до произвольной постоянной. Типичный пример такой обработки экспериментальных данных показан на рис. 3.7 для серии растворов монодисперсных полистиролов в толуоле при варьировании состава раствора и

молекулярной массы полимера в довольно широком диапазоне. Представленные экспериментальные данные в целом хорошо согласуются с теорией КРЗ; это относится ко многим другим данным по вязкоупругим свойствам растворов гибкоцепных полимеров, приводимым в литературе.

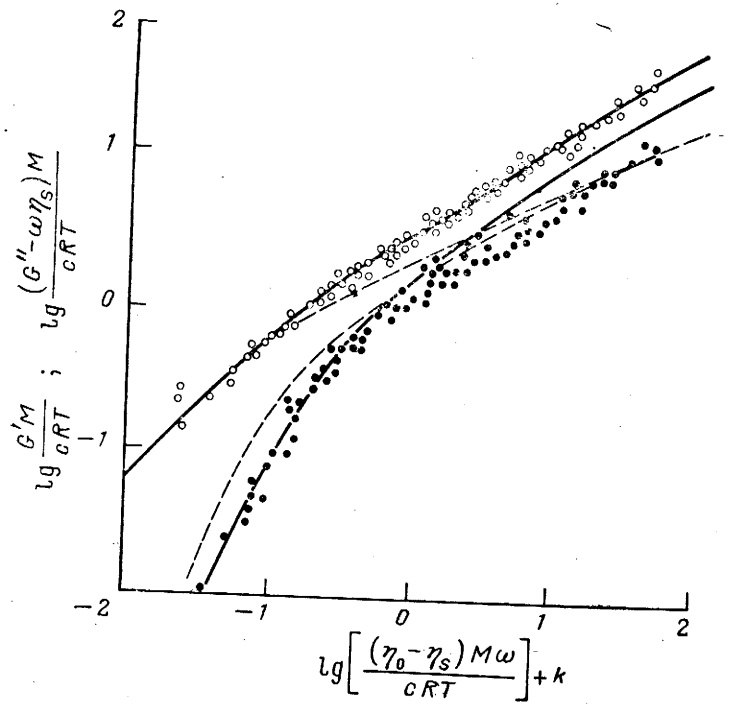


Рис. 3.7. Экспериментальные результаты исследования динамических свойств растворов монодисперсных полистиролов в толуоле. Диапазон исследованных значений молекулярной массы: от $4{,}77\cdot10^4$ до $1{,}2\cdot10^6$, диапазон концентраций от 2,71 до 0,49 г/дл; концентрация уменьшается по мере увеличения молекулярной массы полимера.

Пунктирные линии — теория КСР; сплошные линии — теория КРЗ; ○ — G'; ● — G'' (Harrison J. C., Lamb J., Matheson A. J., J. Phys. Chem., 1964, v. 68, № 5, p. 1072—1078).

Однако возможны и иные случаи. Так, на рис. 3.8 показаны частотные зависимости G' и G'' для растворов полиизобутилена, которые очень неплохо согласуются с предсказаниями теории КСР. Действительно, соответствие экспериментальных данных по вязкоупругим свойствам растворов полимеров предсказаниям той или иной теории зависит от индивидуальных характеристик системы — природы полимера и особенностей его взаимодействия с растворителем, молекулярной массы полимера и концентрации раствора. Весь комплекс известных экспериментальных данных по вязкоупругим свойствам разбавленных растворов гибкоцепных полимеров укладывается в область, границы которой очерчиваются теориями КСР и КРЗ. Поэтому, подбирая параметры h и ε в модели частично

проницаемого клубка, всегда удавалось обеспечить разумное соответствие теории эксперименту.

Общая закономерность влияния концентрации на характер вязкоупругих свойств растворов гибкоцепных полимеров сводится к тому, что по мере повышения содержания полимера в системе наблюдается

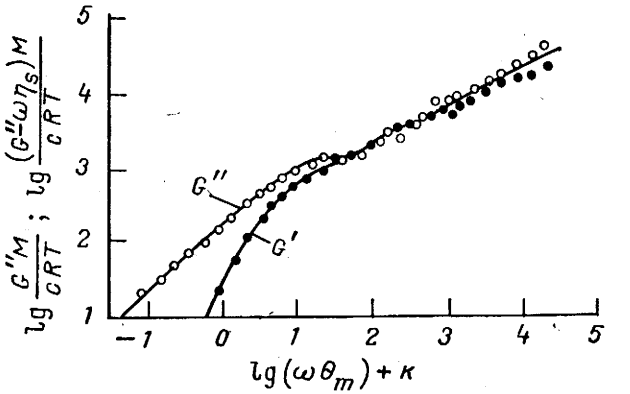


Рис. 3.8. Экспериментальные результаты исследования динамических свойств 4%-ного раствора полиизобутилена в минеральном масле (Tschoegl N. W., Ferry J. D., Koll.-Z., 1963, Bd. 189, № 1, S. 37—42).

тенденция перехода от поведения, предсказываемого теорией КРЗ, к описываемому моделью КСР. К аналогичным последствиям приводит возрастание молекулярной массы полимера. Это показано на рис. 3.9 в виде «карты» распределения значений параметра гидродинамического взаимодействия h в зависимости от молекулярной массы и концентрации раствора для системы полистирол — арохлор *. Аналогичные «карты» известны и для других систем полимер — растворитель. В качестве одной из осей карты выбирается параметр ε. Это позволяет одновременно учесть роль молекулярной массы полимера и значения ε, связанного с размерами молекулярного клубка в выбранном растворителе.

Рассмотрение влияния концентрации и молекулярной массы на характер частотных зависимостей компонент динамического модуля в терминах теорий КСР и КРЗ справедливо только до тех пор, пока при высоких концентрациях и (или) высоких значениях молекулярной массы полимера не происходит качественного изменения рассматриваемых зависимостей, обусловленного появлением области высокоэластического состояния. Это отвечает качественному изменению механизма проявления вязкоупругих свойств полимерных

* Арохлор — частично хлорированный дифенил, широко используется при исследовании свойств растворов полистирола и некоторых других полимеров в качестве «хорошего» растворителя с высокой вязкостью. В зависимости от степени хлорирования вязкость арохлора составляет для марок 1232, 1248 и 1254 соответственно 0,014, 0,27 и 9,0 Па·с (при 25 °С).

систем, и изложенные теоретические представления, объясняющие наблюдаемые зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ вязкоупругими свойствами индивидуальной гибкоцепной макромолекулы, становятся некорректными, ибо доминирующее значение приобретает вязкоупругость структурной сетки. Вязкоупругие свойства полимерных систем такого типа будут рассмотрены в разделе 3 настоящей главы.

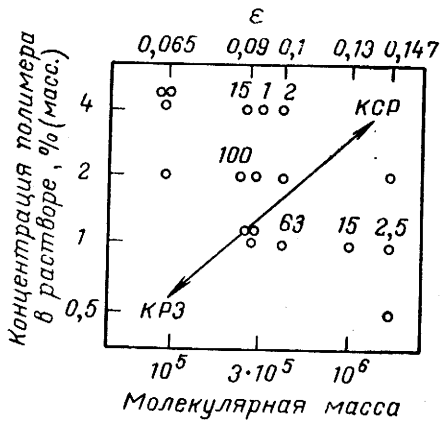


Рис. 3.9. Значения параметров гидродинамического взаимодействия h (указаны у точек) для растворов монодисперсных полистиролов с разной молекулярной массой в арохлоре-1248. Стрелки указывают направление изменения значений параметров, отвечающих переходам к крайним случаям — моделям КРЗ и КСР.

При экспериментальном исследовании вязкоупругих свойств растворов жестких макромолекул было обнаружено, что даже в том случае, когда макромолекула в выбранном растворителе сохраняет строго спиральную конформацию (например, поли-γ-бензил-*L*-глютамат в *м*-метоксифеноле), поведение такого раствора удовлетворительно описывается моделью жестких палочек только в области относительно невысоких частот *. При повышении частоты наблюдаются усиливающиеся отклонения от предсказаний теории КА, и частотные зависимости компонент динамического модуля приближаются к теоретическим предсказаниям, полученным для модели статистического клубка. При повышении содержания жестких макромолекул в растворе усиливается их межмолекулярное взаимодействие, что способствует отклонению конформаций цепей от строго спиральных, и вследствие этого усиливаются отклонения свойств растворов от предсказаний теории КА. При исследовании растворов тех же самых полимеров, но в растворителях, в которых они принимают форму статистического клубка, или если переход из спиральной конформации в клубкообразную совершается по каким-либо иным причинам, такие системы обнаруживают закономерности проявлений вязкоупругих свойств, предсказываемые теориями статистических клубков.

1.8. Вязкоупругие характеристики предельно разбавленных растворов. Наиболее надежная проверка теоретических представлений о закономерностях проявлений гибкости полимерной цепи связана с измерениями вязкоупругих характеристик разбавленных растворов в области очень низких концентраций c с последующей экстраполяцией экспериментальных данных к $c \to 0$. Такие исследования стали возможными в связи с разработкой * новой высокочувствительной аппаратуры для измерений динамических свойств низкомодульных растворов (с модулем упругости G' до 1 Па), с помощью которой были определены функции $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ для весьма широкого круга объектов при содержании полимера в растворе, не превышающем нескольких долей процента **. Значение этих измерений такое же, как и надежных определений вязкости очень разбавленных растворов, что позволило оперировать понятием характеристической вязкости предельно разбавленных растворов. Здесь речь идет о понятиях, аналогичных характеристической вязкости растворов, а именно о характеристических значениях компонент динамического модуля $[G']$ и $[G'']$, причем эти величины определяются как

$$[G'] = \lim_{c \to 0} (G'/c); \qquad [G''] = \lim_{c \to 0} [(G'' - \omega\eta_s)/c]$$

Определение $[G']$ и $[G'']$ состоит в построении графиков зависимостей $(G'/c)^2$ (в ранних работах G'/c, но использование квадратичной зависимости оказалось более надежным) и $[(G''-\omega\eta_s)/c]$ от c, которые представляют собой прямые линии, и экстраполяции их к $c = 0$.

Экспериментальные результаты, полученные для различных полимеров — полидиметилсилоксана, полибутадиена, полистирола и др., — показывают, что в целом все они ведут себя как частично проницаемые клубки, так что при соответствующем выборе параметра взаимодействия h обеспечивается удовлетворительное соответствие теории с экспериментом, и химическая природа гибкой полимерной цепи не играет здесь никакой роли. Пример результатов сопоставления теории с экспериментальными данными, относящимися к предельно разбавленным растворам, представлен на рис. 3.10 для растворов полистирола в двух различных тета-растворителях. Согласие теории с экспериментом сохраняется и для растворов в «хороших» растворителях. Дальнейшие исследования показали также, что рассмотрение частотных зависимостей $[G']$ и $[G'']$ позволяет подтвердить существующие теоретические представления о вязкоупругих свойствах не только линейных, но и разветвленных макромолекул, поведение растворов которых может трактоваться в терминах модели Зимма при учете частичной проницаемости макромолекулярного клубка. При этом, однако, значение h для разветвленных полимеров оказывается несколько меньшим, чем для линейных макромолекул того же химического строения.

---

* Tschoegl N. W., Ferry J. D., J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 4, p. 1474—1477.

* Schrag J. L., Johnson R. M., Rev. Sci. Instr., 1971, v. 42, № 2, p. 224—232; «Приборы для научных исследований», 1971, № 2, с. 38—46.

** Указанной теме посвящено большое число работ Дж. Ферри и его школы: «Macromolecules», 1971, v. 4, № 2, p. 210—214; v. 5, № 1, p. 17—19; 1973, v. 6, № 3, p. 467—468; Polymer J., 1970, v. 1, № 6, p. 742—749; 1971, v. 2, № 4, p. 541—549; 1973, v. 4, № 1, p. 24—28; № 6, p. 668—674. Обзор выполненных исследований был дан в статье: Ferry J. D., Accounts of Chem. Research, 1973, v. 6, № 1, p. 60—65.

Что касается предельно разбавленных растворов жесткоцепных полимеров, то — как и в ранних исследованиях, выполнявшихся в области относительно высоких концентраций — для них в высокочастотной области наблюдаются резкие расхождения теоретических предсказаний, основанных на модели жестких палочек, и экспериментальных данных *. При этом частотные зависимости $[G']$ и $[G'']$

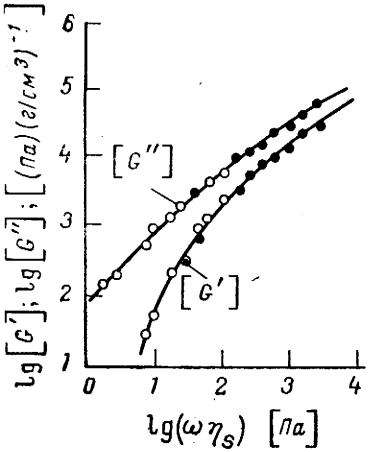


Рис. 3.10. Сопоставление теоретически рассчитанных частотных зависимостей компонент динамического модуля для модели частично проницаемого клубка (сплошная линия, отвечающая значению параметра взаимодействия $h = 0{,}25$) с экспериментальными данными, относящимися к предельно разбавленным растворам полистирола (с $M = 8{,}6 \cdot 10^6$) в двух тета-растворителях — декалине (○) и бис-2-этилгексилфталате (●) (Johnson R. M., Schrag J. L., Ferry J. D., Polymer J., 1970, v. 1, № 6, p. 742—749).

при высоких ω очень хорошо описываются моделью частично проницаемого клубка. Однако авторы оригинальной работы подчеркивают, что этот факт не следует трактовать как свидетельство действительного существования клубкообразной конформации макромолекул. Этот результат довольно показателен: он ясно говорит о невозможности однозначного сопоставления экспериментальных результатов измерений реологических свойств полимерной системы с ее структурными характеристиками, так что согласие наблюдаемых зависимостей с предсказаниями тех или иных теорий еще не является достаточным доказательством реальности физической модели, используемой для соответствующих расчетов.

1.9. Динамические свойства при очень высоких частотах. Проблема определения предельных динамических свойств полимерных цепочек в области очень высоких частот является самостоятельной задачей, не рассматриваемой существующими теориями. Ответ на вопрос о действительном поведении полимерной системы в области очень высоких частот может быть получен путем прямых экспериментальных измерений.

Такие измерения были выполнены в ряде работ. Типичный пример полученных результатов показан на рис. 3.11. Судя по этим данным, предельная динамическая (наименьшая ньютоновская) вязкость раствора η'_∞ оказывается существенно выше вязкости раствора

* Warren T. C., Schrag J. L., Ferry J. D., «Biopolymers», 1973, v. 12, № 8, p. 1905—1915.

рителя η_s. Существование неравенства $\eta'_\infty > \eta_s$ может быть объяснено тем, что при высоких частотах макромолекулярные клубки, действительно не деформируясь и не давая вклада в вязкоупругие потери, ведут себя по отношению к растворителю как инертный наполнитель; хорошо известно, что вязкость жидкости, содержащей твердый наполнитель, выше, чем ее собственная вязкость. В этом

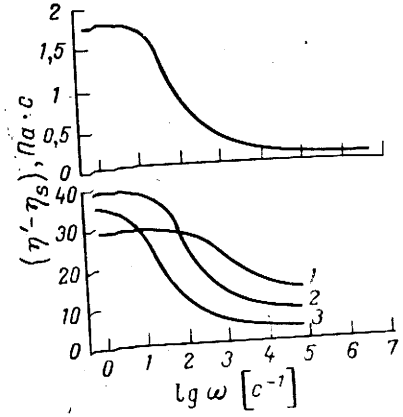


Рис. 3.11. Частотные зависимости динамических вязкостей растворов полистирола при 25 °С. Характеристика растворов: *1* — $M = 19{,}8 \cdot 10^3$, $c = 0{,}075$ г/см³; *2* — $M = 82 \cdot 10^3$, $c = 0{,}0507$ г/см³; *3* — $M = 267 \cdot 10^3$, $c = 0{,}0274$ г/см³; для верхней кривой $M = 860 \cdot 10^3$, $c = 0{,}0154$ г/см³. Растворитель арохлор-1248 (Massa D. J., Schrag J. L., Ferry J. D., «Macromolecules», 1971, v. 4, № 2, p. 210—214).

отношении показательно, что в предельной области высоких частот, где $\eta' = \eta'_\infty = \text{const}$, для серии растворов различных концентраций и полимеров разной молекулярной массы характеристическая величина $(\eta'_\infty - \eta_s)/\eta_s c$ остается практически постоянной (по данным, показанным на рис. 3.11), т. е. дополнительный вклад в вязкие потери при высоких частотах, обусловленный присутствием полимера, пропорционален только объемному содержанию макромолекул в растворе.

При распространении области исследованных частот в мегагерцевый диапазон были обнаружены новые экспериментальные факты, заставляющие пересмотреть вопрос о предельных свойствах полимерной системы. Дело в том, что при $\omega > 10^6$ Гц зависимость динамической вязкости от частоты начинают проявлять такие соединения, которые при меньших частотах ведут себя как ньютоновские жидкости, в частности низкомолекулярные растворители. Еще более показательны в этом отношении результаты исследования частотной зависимости динамической вязкости растворов монодисперсного полистирола в *н*-дибутилфталате *, который при 25 °С по отношению к полистиролу близок к тета-растворителю. Для этой системы в довольно широкой области частот, доходящей до 100 МГц, наблюдается существование практически постоянного квазипредельного значения динамической вязкости. Но при дальнейшем повышении частоты до 300 МГц вязкость вновь начинает уменьшаться. Этот

* Moore R. S. e. a., J. Chem. Phys., 1969, v. 50, № 12, p. 5088—5100.

эффект обусловлен тем, что при столь высоких частотах начинает снижаться динамическая вязкость самого растворителя. Контрольные измерения динамической вязкости растворителя доказали, что при частотах больших 100 МГц η' становится меньше, чем η_s. Поэтому, по-видимому, зависимость $\eta'(\omega)$, показанная на рис. 3.11, представляет лишь часть полной кривой $\eta'(\omega)$, так что при еще более высоких частотах снижение динамической вязкости должно продолжаться.

2. Метод суперпозиции

Форма частотных зависимостей динамических функций различна в зависимости от выбранной модели полимерной системы. Но для любой модели зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ оказывается возможным представить в безразмерном виде, используя в качестве аргумента «приведенную» частоту $(\omega\theta_m)$, а в качестве переменных — «приведенные», нормированные, значения компонент модуля:

$$\begin{cases} G'_r = \dfrac{G'}{NkT} = \dfrac{G'M}{cRT} \\ G''_r = (G'' - \omega\eta_s)\dfrac{1}{NkT} = (G'' - \omega\eta_s)\dfrac{M}{cRT} \end{cases} \qquad (3.26)$$

Или для полимера, не содержащего растворителя

$$G'_r = \frac{G'M}{\rho RT}; \quad G''_r = \frac{(G'' - \omega\eta_s)M}{\rho RT} \qquad (3.26а)$$

где ρ — плотность.

Отсюда следует, что зависимости $G'_r(\omega\theta_m)$ и $G''_r(\omega\theta_m)$ должны быть «универсальными» для той группы систем, для которых одинаков характер распределения времен релаксации или поведение которых описывается одной и той же молекулярно-кинетической моделью (теорией).

Тогда использование приведенных переменных позволяет совместить зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, полученные для разных систем или для разных условий измерения, если в составляемых случаях одинаковы по форме релаксационные спектры. Этот метод обработки (обобщения) экспериментальных данных, относящихся к различным температурам, концентрациям и молекулярным массам полимеров, носит название метода (или принципа) суперпозиции.

2.1. Температурно-частотная суперпозиция. Метод суперпозиции был впервые предложен А. П. Александровым и Ю. С. Лазуркиным в 1939 г. как чисто эмпирический способ обработки экспериментальных данных по частотным зависимостям компонент динамического модуля, измеренным при разных температурах. Ими было

замечено, что динамические функции, отвечающие различным температурам, подобны друг другу по форме, но сдвинуты вдоль оси частот на величину a_T, которую называют температурным фактором сдвига или приведения. Тогда, выбирая в качестве аргумента приведение ωa_T, можно построить обобщенные зависимости компонент динамического модуля $G'(\omega a_T)$ и $G''(\omega a_T)$, инвариантные по отношению к температуре. Практически это осуществляется параллельным сдвигом экспериментально полученных зависимостей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ на расстояние a_T вдоль оси $\lg\omega$. Тогда получаются зависимости G' и G'' от (ωa_T), приведенные к выбранной температуре T_0. Величина фактора сдвига a_T — безразмерная. Для температуры T_0, выбранной за температуру приведения, $a_T = 1$; для всех других температур a_T определяется эмпирическим путем. Процедура приведения сводится к определению температурной зависимости фактора сдвига $a_T(T)$, а результаты — к построению обобщенной (температурно-инвариантной) характеристики динамических свойств системы.

Сравнение аргумента (ωa_T) с безразмерным параметром $(\omega\theta_m)$ позволяет установить, что по своему физическому смыслу a_T — это отношение максимальных времен релаксации при различных температурах к максимальному времени релаксации при температуре T_0, к которой осуществляется приведение, так что функция $a_T(T)$ характеризует температурную зависимость максимальных времен релаксации.

Изменение температуры также должно учитываться при вычислении G'_r и G''_r путем введения температурно-плотностной поправки [см. формулу (3.26а)]. Если при температуре приведения плотность равна ρ_0, то температурно-плотностная поправка находится как $(\rho_0 T_0/\rho T)$. Аналогичным образом вычисляется поправка для растворов, поскольку температурный коэффициент плотности полимера и растворителя в общем случае различен. На практике обычно температурно-плотностная поправка невелика и ею часто можно пренебречь.

Выбор температуры приведения несущественен, и замена температуры T_0 приводит к смещению всей температурно-инвариантной кривой вдоль оси абсцисс на величину, определяемую отношением значений a_T при этих температурах. Поэтому аргумент (ωa_T) определяется с точностью до произвольной постоянной.

Сравнение a_T с θ_m позволяет выразить $a_T(T)$ через температурную зависимость вязкости — величины, которая может быть непосредственно и независимо измерена. Действительно, θ_m может быть представлено в форме $\theta_m = K(\eta_0 - \eta_s)/\rho T$, где константа K объединяет величины, остающиеся постоянными при осуществлении температурной суперпозиции. Из определения a_T следует, что при $T = T_0$ $a_T = 1$. Это позволяет исключить константу K и представить a_T как

$$a_T = \frac{\eta_0(T) - \eta_s(T)}{\rho(T)T} \cdot \frac{\rho_0 T_0}{\eta_0(T_0) - \eta_s(T_0)} \qquad (3.27)$$

Для концентрированных растворов и блочных полимеров $\eta_s \ll \eta_0$, и поэтому

$$a_T = \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} \cdot \frac{\rho_0 T_0}{\rho T} \qquad (3.27а)$$

Если пренебречь температурно-плотностной поправкой по сравнению с изменением вязкости, то

$$a_T = \eta_0(T)/\eta_0(T_0) \qquad (3.27б)$$

Из высказанных соображений следует, что температурная зависимость фактора сдвига a_T может быть определена по температурной зависимости вязкости системы. Действительно, вязкость может быть определена как интегральная характеристика релаксационных свойств материала [см. формулу (1.98)]. Поэтому изменение шкалы частот с температурой в a_T раз точно так же скажется и на изменении вязкости системы.

Тождественность температурных зависимостей вязкости и температурного фактора приведения динамических функций позволяет перенести все, что говорилось в гл. 2 в отношении вида и общих свойств функции $\eta(T)$ для полимерных систем, к анализу температурных зависимостей динамических функций. Так, применительно именно к анализу динамических функций для описания температурной зависимости времен релаксации в литературе очень широко используется уравнение ВЛФ (см. с. 124), хотя сам метод температурной суперпозиции отнюдь не сводится к какому-либо конкретному виду функции $a_T(T)$ и требует лишь эквивалентности форм зависимостей динамических функций при различных температурах.

Метод температурной суперпозиции особенно важен в тех случаях, когда экспериментально при различных температурах получают зависимости, лишь частично перекрывающиеся при сдвиге вдоль оси $\lg \omega$. Тогда совмещение таких кривых позволяет чрезвычайно расширить диапазон изменения аргумента и охватить столь широкие области приведенных частот, которые нереально или очень трудно охватить прямыми методами измерения модулей при одной температуре, ибо для этого пришлось бы выполнять измерения при изменении частоты до 10—16 десятичных порядков.

Выше принцип температурной суперпозиции формулировался применительно к анализу температурных зависимостей компонент комплексного модуля упругости. Однако в силу существования соотношений линейной теории вязкоупругости изменение аргумента (частоты) в a_T раз в одной из вязкоупругих функций отвечает совершенно такому же изменению шкалы частот при рассмотрении функций релаксации и ползучести. Это приводит к общему определению принципа температурно-временной или температурно-частотной суперпозиции как способа совмещения любых характеристик вязкоупругих свойств полимерных систем путем сдвига исходных временных или частотных зависимостей соответствующих функций вдоль оси $\lg \omega$ или $\lg t$ на величину температурного фактора сдвига $\lg a_T$

зависящего от температуры. При этом приведенная временная шкала ($t = \omega^{-1}$) выражается следующим образом:

$$t_r = \omega_r^{-1} = (\omega a_T)^{-1} = t/a_T$$

Приведенные (температурно-инвариантные) функции релаксации φ_r и ползучести ψ_r выражаются через исходные функции с помощью температурно-плотностной поправки:

$$\varphi_r = \varphi(T_0\rho_0/T\rho);$$

$$\psi_r = \psi(T\rho/T_0\rho_0)$$

Возможности принципа температурной суперпозиции иллюстрируются рис. 3.12, на котором представлены функции ползучести и релаксации для полиизобутилена и серии монодисперсных полистиролов различной молекулярной массы при изменении аргумента в диапазоне до 16 десятичных порядков, а также на рис. 3.13, где показаны частотные зависимости динамических функций полистиролов. Обобщенные температурно инвариантные характеристики такого типа, как показаны на рис. 3.12, получены для большого числа разнообразных полимерных систем, что позволило установить общие закономерности проявления релаксационных свойств разных полимеров и указать характерные параметры, по которым можно проводить классификацию состояний полимеров в зависимости от их вязкоупругих свойств.

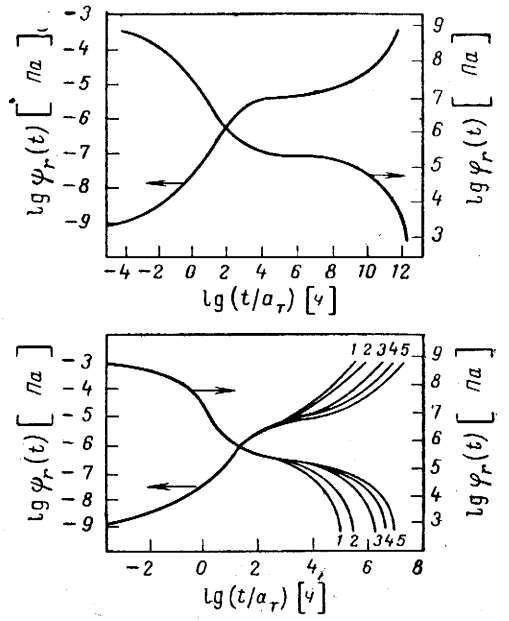


Рис. 3.12. Температурно-инвариантные функции ползучести и релаксации полиизобутилена с широкими ММР (*а*) и монодисперсных полистиролов (*б*) с молекулярными массами $M \cdot 10^{-5}$:

1 — 0,8; *2* — 1,25; *3* — 1,93; *4* — 2,39; *5* — 2,67 (Tobolsky A. V., J. Polymer Sci., 1965, C, v. 9, p. 157—191).

Общим для широкого круга аморфных полимеров и расплавов кристаллических полимеров является прежде всего сам вид функций релаксации и ползучести в широкой области значений $t_r = t/a_T$. Исходя из этого вида вязкоупругих функций, можно определить характерные области частот (или отвечающих им температур), в которых поведение системы отличается определенными особенностями. Это — область почти постоянных предельно высоких значений (для растяжения порядка $3 \cdot 10^9$ Па) функции релаксации

(релаксационного модуля), что связано со стеклообразным состоянием материала; область убывающих значений релаксационной функции, которая изменяется от $\sim 3 \cdot 10^9$ до $\sim 10^6$ Па; эту область можно называть переходной или областью кожеподобного состояния полимера; более или менее широкое плато постоянных значений

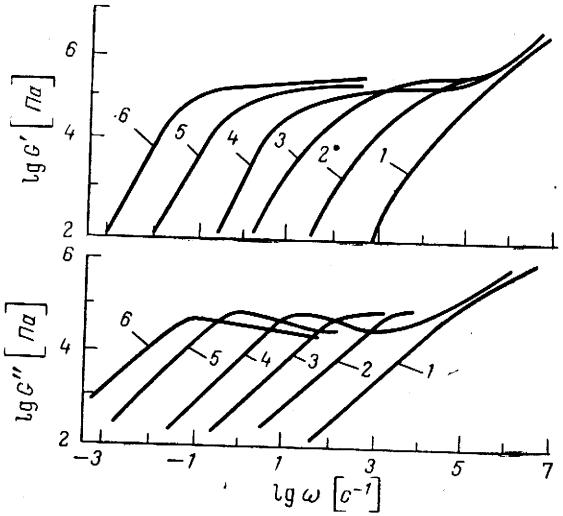


Рис. 3.13. Динамические характеристики полистиролов с узкими ММР при 190 °С. Молекулярные массы образцов $M \cdot 10^{-5}$:
1 — 0,20; *2* — 0,59; *3* — 1,80; *4* — 2,15; *5* — 5,10; *6* — 8,60 (Виноградов Г. В. и др., Пласт. массы, 1971, № 5, с. 11—18).

релаксационной функции, которую отождествляют с высокоэластическим состоянием полимерной системы, и, наконец, область быстрой релаксации при больших значениях t_r, которую связывают с текучим состоянием полимера. Конечно, во всех случаях речь идет об одном и том же материале, и изменение его поведения, характеризуемого значениями релаксационной функции, происходит вследствие варьирования частоты нагружения или температуры.

2.2. Концентрационно-инвариантные характеристики вязкоупругих свойств растворов. Эмпирический подход к построению концентрационно-инвариантных характеристик вязкоупругих свойств полимерных систем основан на наблюдениях, совершенно аналогичных описанным выше при обсуждении принципа температурной суперпозиции. Если зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ для растворов различных концентраций подобны по форме, то они могут быть совмещены друг с другом путем горизонтального сдвига вдоль оси lg ω на величину концентрационного фактора a_c, который зависит от концентрации. Но при этом следует также учесть необходимость вертикального сдвига вдоль оси модулей. Поэтому при построении концентрационно-инвариантных характеристик вязкоупругих свойств удобно исходить из рассмотрения заранее нормированных функций, как это

описывалось выше, чтобы эмпирически находить только величину концентрационного фактора сдвига.

Такой характеристикой вязкоупругих свойств растворов является, например, динамическая вязкость, поскольку ее удобно рассматривать в виде зависимости η'/η_0' от ωa_c, где η_0' — начальное значение

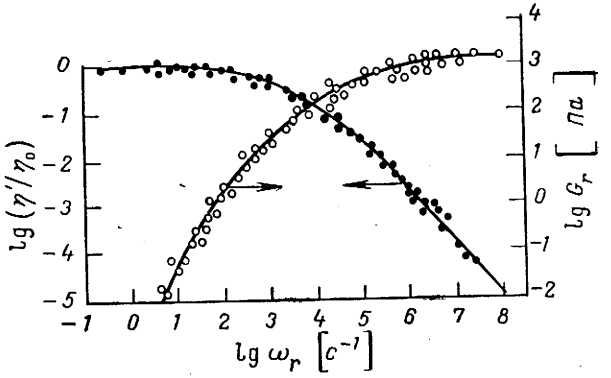


Рис. 3.14. Концентрационно-инвариантные характеристики динамической вязкости и динамического модуля растворов полиизобутилена с $M = 1 \cdot 10^6$ в декалине. Первичные данные получены при исследовании 3—100%-ных растворов полимера (De Witt T., Markowitz H., Padden F. J. Jr., Zapas L. J., J. Coll. Sci., 1955, v. 10, № 2, p. 174—188).

динамической вязкости, отвечающее предельному случаю $\omega \to 0$, или, что то же самое, начальная ньютоновская вязкость системы η_0. При нормировке значений η' по η_0 автоматически обеспечивается приведение по оси ординат, поскольку при $\omega = 0$ отношение $\eta'/\eta_0 = 1$.

Сравнение частоты, приведенной по концентрации, $\omega_r = \omega a_c$ с величиной аргумента ($\omega\theta_m$) позволяет заключить, что концентрационный фактор a_c определяется двумя сомножителями:

$$a_c = \eta_0(c)/c$$

Эксперимент показывает, однако, что введение в a_c концентрации в первой степени не обеспечивает в общем случае получения концентрационно-инвариантной характеристики динамической вязкости. Поэтому, придерживаясь эмпирического подхода к построению концентрационно-инвариантных характеристик вязкоупругих свойств полимерных систем, в качестве аргумента этих зависимостей следует использовать функцию

$$a_c = \eta_0(c)/f_1(c) \qquad (3.28)$$

где зависимость $f_1(c)$ в общем случае нелинейная и ее точная форма должна устанавливаться эмпирически.

Типичный пример концентрационно-инвариантной характеристики динамической вязкости показан на рис. 3.14 для растворов полиизобутилена в декалине при изменении содержания полимера в растворе от 3 до 100%. При этом функция $f_1(c)$ представлялась как c^α, где показатель α изменялся от 1 до 3. Там же показана приведенная (концентрационно-инвариантная) характеристика динамического модуля G_r', построенная с использованием той же функции $f_1(c)$. Приведенный пример свидетельствует о возможности построения концентрационно-инвариантных динамических функций в очень

широком диапазоне (около 9 десятичных порядков) изменения аргумента при надлежащем выборе фактора приведения a_c.

Функция $f_1(c)$ имеет смысл концентрационной зависимости некоторого характерного модуля раствора. Действительно, в гл. 2 при обсуждении вопроса о построении концентрационно-инвариант-

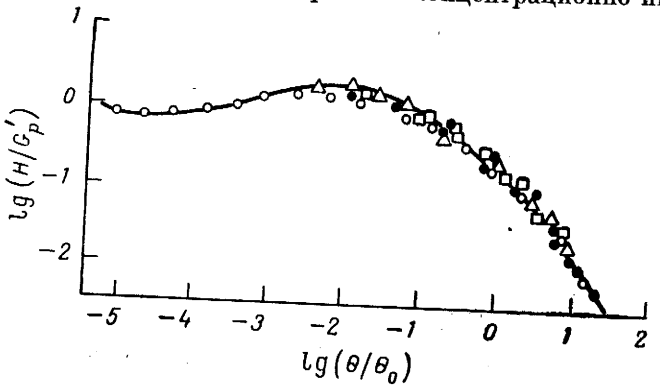


Рис. 3.15. Релаксационный спектр в безразмерных координатах (D r e v a l V. E. e. a., Europ. Polymer J., 1973, v. 9, № 1, p. 85—99):
○ — раствор полиизобутилена в толуоле и декалине (объемная доля полимера φ_2 от 0,338 до 1,0); Δ — раствор полистирола в этилбензоле ($\varphi_2 = 0{,}67$) и декалине ($\varphi_2 = 0{,}65$); ● — раствор полиметилметакрилата в толуоле ($\varphi_2 = 0{,}65$) и дигексилфталате (φ_2 от 0,4 до 0,65); □ — раствор ацетата целлюлозы в циклогексаноне ($\varphi_2 = 0{,}25$) и диоксане ($\varphi_2 = 0{,}25$).

ных характеристик вязкостных свойств растворов указывалось, что безразмерный аргумент должен иметь вид $(\gamma\eta_0/G_0)$. Для динамических функций аналогичную роль играет аргумент $[\omega\eta_0/f_1(c)]$. Отсюда очевидна тождественность $G_0(c)$ и $f_1(c)$. Нетрудно показать, что эта же функция должна использоваться в качестве нормирующего параметра для G' и G'' при вычислении приведенных значений этих величин, а также при нормировке релаксационного спектра, размерность которого такая же, как и модуля. Справедливость такого подхода иллюстрируется рис. 3.15, представляющим собой обобщение экспериментальных данных по релаксационным (вязкоупругим) свойствам большого числа разнообразных растворов полимеров, полученных при варьировании концентрации в широких пределах.

При рассмотрении динамических функций растворов полимеров всегда удобно нормировать зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ по характерным точкам этих функций: G' по значению G'_p, отвечающему плато высокоэластичности, и G'' по его значению в максимуме G''_m, соответствующему переходу из текучего в высокоэластическое состояния. Роль a_c в этом случае может играть некоторое характерное время релаксации θ_0, например такое, при котором достигается максимум функции $G''(\omega)$. Соответствующий пример, иллюстрирующий такой способ построения обобщенных (концентрационно-инвариантных) динамических функций растворов полимеров, показан на рис. 3.16.

2.3. Приведение по молекулярной массе. Рассмотрение методов построения характеристик вязкоупругих свойств полимерных систем, инвариантных по отношению к молекулярной массе полимера, в сущности, должно быть повторением сказанного выше о методе построения концентрационно-инвариантных характеристик. Точно так же, как и в случае концентрации, влияние молекулярной массы на сдвиг по оси частот проявляется двояко: через величину вязкости

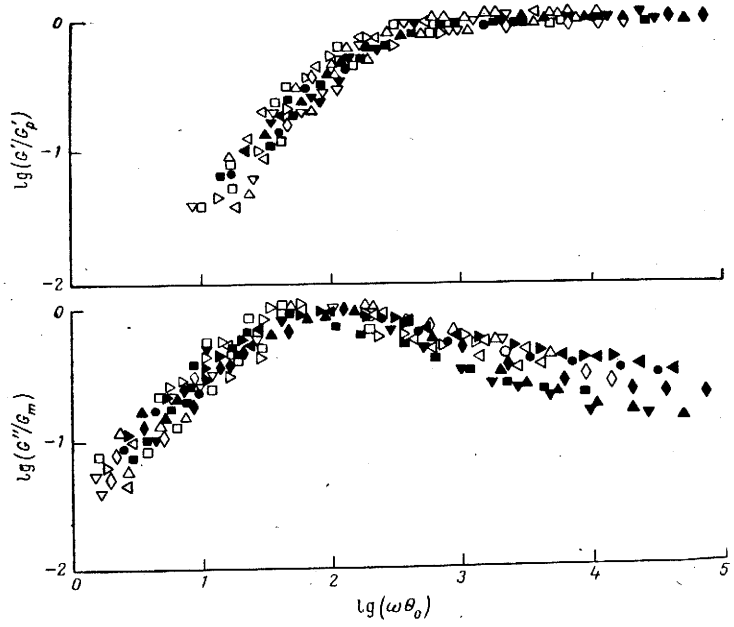


Рис. 3.16. Концентрационно-инвариантные характеристики динамических свойств растворов полибутадиенов различных молекулярных масс в различных растворителях (Б л и н о в а Н. К. и др., «Механика полимеров», 1973, № 1, с. 132—137).

η_0 и некоторую функцию от молекулярной массы, в общем случае не являющуюся линейной. Поэтому фактор сдвига по молекулярной массе a_M следует выражать отношением

$$a_M = \eta_0(M)/f_2(M) \qquad (3.29)$$

где $f_2(M)$ — некоторая заранее неизвестная функция.

Согласно теориям, изложенным в разделе 1 настоящей главы, эта функция равна M^{-1}, однако при рассмотрении полимеров с достаточно высокими молекулярными массами оказывается, что эта функция равна единице, и приведение по оси $\lg\omega$ осуществляется сдвигом на величину $\lg\eta_0$. Это обусловлено тем обстоятельством, что $f_2(M)$, как и $f_1(c)$, имеет смысл модуля высокоэластичности, а для высокомолекулярных полимеров G_0 не зависит от молекулярной массы. Это существенно упрощает обобщение экспериментальных данных по вязкостным и вязкоупругим свойствам полимеров с различными молекулярными массами, в частности для них отсутствует

вертикальный сдвиг функций $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, хотя для общности можно записать, что

$$G'_r = G' f_2(M); \quad G''_r = G'' f_2(M)$$

2.4. Некоторые ограничения метода суперпозиции. Как следует из изложенного, для полимерных систем с одинаковым по форме релаксационным спектром могут быть построены обобщенные характеристики их вязкоупругих свойств, которые получаются, если нормировать вязкоупругие функции и их аргументы по независимым параметрам — температуре, концентрации, молекулярной массе. Приведенная частота ω_r в общем случае должна выражаться следующим образом:

$$\omega_r = \omega\theta_m = \omega\,[\eta_0(T, M, c) - \eta_s(T)]\,\frac{1}{\rho T \cdot f_1(c) \cdot f_2(M)} \qquad (3.30)$$

Множитель θ_m отражает влияние перечисленных параметров системы на значение ее наибольшего времени релаксации. Аналогичным образом приведенное время t_r выражается как

$$t_r = \frac{t}{\theta_m} = \frac{\rho T f_1(c) f_2(M)}{\eta_0(T, M, c) - \eta_s(T)} \qquad (3.30а)$$

В простейших случаях функции $f_1(c) = c$ и $f_2(M) = M^{-1}$; тогда ω_r сводится к безразмерному параметру $\omega\theta_m$, который получается в различных теориях механических свойств макромолекул, рассматриваемых как статистические клубки. В более общем случае это не так, и вопрос о форме функций $f_1(c)$ и $f_2(M)$ не имеет общего решения.

Метод суперпозиции в различных формах получил очень широкое распространение при обработке экспериментальных данных, полученных при измерении различных функций, характеризующих вязкоупругие свойства полимерных систем. Поэтому важно установить границы его применимости. В самом общем виде границы справедливости этого метода определяются исходным требованием подобия формы релаксационного спектра сравниваемых систем или (для данной системы) подобием спектра при изменении внешних параметров (температуры и давления, хотя последний фактор достаточно широко не исследовался). Выполнение этого требования автоматически обеспечивает применимость метода суперпозиции, хотя конкретный вид зависимостей факторов сдвига от температуры, концентрации и молекулярной массы не устанавливается выполнением этого требования.

В очень многих случаях вязкоупругие свойства полимерных систем действительно оказываются подобными по форме. Однако можно с уверенностью указать несколько типичных случаев, когда основное условие, обеспечивающее возможность суперпозиции, не выполняется. Это — прежде всего изменение концентрации раствора и переход от концентрированных к разбавленным растворам. Даже

в области относительно невысоких концентраций происходит постепенное изменение формы спектра, так что в зависимости от концентрации релаксационный спектр данной системы может занимать положение, промежуточное между предсказываемыми теориями КСР и КРЗ. Изменение параметра гидродинамического взаимодействия в теории частично проницаемого клубка также приводит к невозможности суперпозиции экспериментальных данных. Сходным образом влияет и изменение природы растворителя, если при этом принципиально меняется характер взаимодействия полимера с растворителем, например происходит переход типа клубок — спираль и существенно изменяются релаксационные свойства полимерной цепочки.

Последний случай, реально ограничивающий возможность применения метода температурной суперпозиции, связан с существованием нескольких различных релаксационных механизмов, каждый из которых может характеризоваться своим температурным коэффициентом (или энергией активации). Тогда при разных температурах времена релаксации, относящиеся к различным распределениям, будут давать различный вклад в наблюдаемые вязкоупругие функции, что приведет к невозможности совмещения экспериментальных данных в обобщенную характеристику.

Указанные ограничения метода суперпозиции встречаются для текучих полимерных систем относительно редко, за исключением, пожалуй, случаев перехода к разбавленным растворам с отвечающим этому изменением спектра и специфических эффектов, наблюдаемых при изучении релаксационных свойств макромолекулярных систем биологического происхождения. Как общее правило, различные варианты метода приведения широко и с успехом используются в практике исследования вязкоупругих свойств полимерных систем и являются важным способом обобщения и расширения диапазона рассмотрения экспериментальных данных.

Важным является вопрос о существовании «универсального» вида релаксационных спектров полимерных систем сходного состава в аналогичных состояниях. Часто удается, как это, например, известно для расплавов и концентрированных растворов полидисперсных полимеров, получить универсальный вид релаксационных функций и спектра распределения времен релаксации. Пример справедливости такого подхода показан на рис. 3.15; построенный в нормированных координатах релаксационный спектр оказывается общим для очень широкого круга растворов полимеров, причем индивидуальные свойства системы здесь описываются с помощью двух параметров θ_m и G_0 (или η_0 и G_0). Еще проще этот вопрос решается для расплавов полидисперсных полимеров *, вязкоупругие

* Виноградов Г. В., Малкин А. Я. и др., ДАН СССР, 1964, т. 154, № 6, с. 1421—1424; Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Ж. прикл. мех. и техн. физ., 1964, № 5, с. 66—74; J. Polymer Sci., 1966, A-2, v. 4, № 1, p. 135—154.

свойства которых описываются «универсальным» релаксационным спектром (рис. 3.17), а индивидуальные свойства полимера представляются с помощью только одного параметра η_0. По этому параметру нормируются времена релаксации в спектре (θ/η_0) и частоты $(\omega\eta_0)$ при рассмотрении динамических функций.

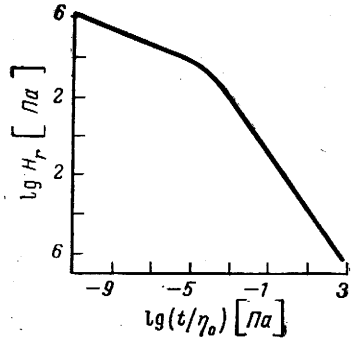


Рис. 3.17. «Универсальный» логарифмический спектр, характеризующий распределение времени релаксации расплавов полидисперсных полимеров.

Использование «универсальных» спектров, описывающих вязкоупругие свойства широкого круга полимерных систем, важно для прикладных целей, особенно если отсутствует иная информация о поведении конкретного материала. Разумеется, существуют полимерные системы с различными по характеру релаксационными спектрами. Но представляется важным, что полимерные системы по форме распределения времен релаксации можно объединить в довольно широкие группы, включающие многие материалы. Для них положение спектра определяется характерной величиной времени релаксации θ_m, ибо остальные времена релаксации в спектре выражаются через θ_m, и роль температуры, концентрации и других факторов в проявлении вязкоупругих свойств материала выражается посредством их влияния на θ_m.

3.5. Вязкоупругие свойства концентрированных растворов и расплавов

Описанный в разделе 1 механизм вязкоупругости полимерных систем основан на рассмотрении деформации индивидуальных полимерных цепочек, каждая из которых представляется в виде совокупности независимых сегментов (субцепей). При деформации такой цепочки возникает набор мод движений, что и приводит к возникновению дискретного спектра взаимосвязанных времен релаксации. Наиболее прямо этой модели отвечают разбавленные растворы полимеров. Общие принципы теории вязкоупругости полимерных цепочек остаются справедливыми для концентрированных растворов и расплавов, ибо для этих систем первопричиной проявления вязкоупругих свойств является способность индивидуальной цепочки к различным модам движений. Но для этих концентрированных систем теория должна быть пересмотрена и видоизменена прежде всего с учетом взаимодействия цепочек между собой, что приводит к нелинейности зависимости полного сопротивления перемещению от длины цепи макромолекулы.

3.1. Низкомолекулярные вязкоупругие системы. В диапазоне частот, доходящих до значений порядка 10^6 с$^{-1}$, низкомолекулярные

жидкости, как общее правило, не проявляют вязкоупругих свойств, т. е., другими словами, их времена релаксации лежат в области значений $\theta < 10^{-6}$ с, но при более высоких частотах, доходящих до $3\cdot10^8$ Гц, и в низкомолекулярных жидкостях удается обнаружить релаксационные явления. В соответствии со сказанным в разделе 2, к эффектам, эквивалентным повышению частоты, должно приводить понижение температуры. Практически же этим способом не удается существенно увеличить приведенную частоту $\omega_r = \omega a_T$, ибо вязкость низкомолекулярных жидкостей относительно слабо зависит от температуры, и поэтому величина температурного фактора a_T, вообще говоря, невелика, и проведение измерений даже в широкой области температур не приводит к существенному повышению ω_r. Например, вязкость воды при ее охлаждении от температуры кипения до температуры замерзания увеличивается всего в 6 раз, что эквивалентно такому же изменению приведенной частоты.

Существует, однако, группа простых (неполимерных) жидкостей, которые при переохлаждении стеклуются. Это позволяет существенно расширить представления о вязкоупругих свойствах конденсированных систем, сопоставив их со свойствами собственно полимерных систем. Типичным примером являются измерения ползучести и релаксации канифоли, переохлажденной быстрым замораживанием. Эти измерения показали *, что она характеризуется очень узким распределением времен релаксации, так что его можно с достаточно хорошей точностью аппроксимировать максвелловской моделью с одним временем релаксации.

Детальные исследования большого числа органических стеклующихся жидкостей, включая низкомолекулярные полимеры, показали **, что они также характеризуются узким (хотя и не максвелловским) спектром распределения времен релаксации. Количественное представление об этом эмпирически найденном спектре можно составить, если воспользоваться получаемыми на основании расчетов по этому спектру частотными зависимостями компонент комплексной податливости и модуля упругости. Эти зависимости имеют вид

$$G' = \frac{4G_\infty (x/2)^{3/2}\left[1+(x/2)\right]^{1/2}}{\left\{\left[1+(x/2)^{1/2}\right]^2+(x/2)\right\}^2}; \quad G'' = \frac{2G_\infty (x/2)\left[1+(2x)^{1/2}\right]}{\left\{\left[1+(x/2)^{1/2}\right]^2+(x/2)\right\}^2} \tag{3.31}$$

$$I' = \frac{1}{G_\infty} + \frac{1}{(x/2)^{1/2}}; \quad I'' = \frac{1}{\omega\eta_0} + \frac{1}{G_\infty (x/2)^{1/2}} \tag{3.31а}$$

$$x = \omega\eta_0/G_\infty$$

где η_0 — вязкость; G_∞ — мгновенный модуль упругости.

---

* Tobolsky A. V., Taylor R. B., J. Phys. Chem., 1963, v. 67, № 11, p. 2439—2442.

** Barlow A. J. e. a., Proc. Royal Soc., 1967, v. A298, № 1455, p. 467—480; p. 481—494; v. A300, № 1462, p. 356—372; 1969, v. A309, № 1499, p. 497—520; Lamb J., Rheol. Acta, 1969, v. 8, № 3, p. 428—430; Proc. Fifth Intern. Congr. Rheol., 1970, v. 4, p. 325—335.

Предсказываемые этими функциями зависимости динамической вязкости и динамического модуля от частоты показаны на рис. 3.18 в безразмерных переменных. Величина (η_0/G_∞) играет роль характерного времени релаксации системы.

Релаксационные явления в стеклующихся органических жидкостях развиваются в диапазоне значений аргумента $(\omega\eta_0/G_\infty)$

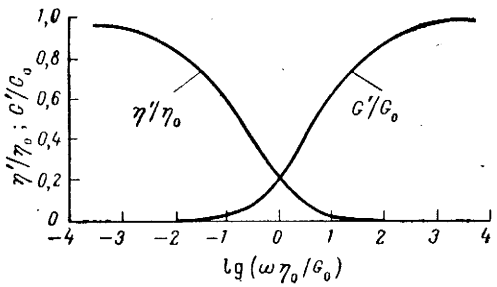


Рис. 3.18. Характерные зависимости динамических функций от частоты (в безразмерной форме) для стеклующихся жидкостей (по Дж. Лэмбу).

от 10^{-1} до 10^3, т. е. при изменении приведенной частоты до четырех десятичных порядка. Это, конечно, не очень узкий диапазон времен релаксации, но, во всяком случае, он существенно уже, чем спектр времен релаксации высокомолекулярных полимеров, для которых нередко наблюдаются релаксационные явления при изменении частоты в диапазоне до 14 десятичных порядков.

Описанные выше результаты применимы для стеклующихся жидкостей в области температур, близких к стеклованию. По мере повышения температуры из-за того, что движения молекул перестают быть кооперативными, происходит сужение релаксационного спектра, и для очень высоких температур (по отношению к температуре стеклования) спектр может вырождаться до одного значения времени релаксации, как это и наблюдалось для канифоли.

3.2. Общие представления о вязкоупругих свойствах концентрированных растворов и расплавов высокополимеров. При переходе от разбавленных растворов к концентрированным системам и полимерам в блоке, а также при переходе от низкомолекулярных соединений к высокополимерам постепенно изменяется характер проявления вязкоупругих свойств, отражаемый видом частотных зависимостей динамических функций $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$. Это хорошо видно из сопоставления приводившихся рис. 3.7 или 3.10 с рис. 3.13 и 3.16.

В ранних исследованиях динамических свойств концентрированных растворов и расплавов измерения выполнялись на образцах с широким молекулярно-массовым распределением (ММР). Это затрудняло анализ экспериментальных данных и делало невозможным получение однозначных результатов относительно связи молекулярных параметров полимера и особенностей его химического строения с вязкоупругими свойствами материала, так как основные особенности проявления релаксационных свойств высокополимера в случае образца с широким ММР оказываются сглаженными, ибо результирующие зависимости образуются наложением большого числа функ-

ций, каждая из которых обладает своими характерными особенностями и точками.

Типичными для динамических характеристик концентрированных растворов и полимеров в блоке являются следующие их особенности (см. рис. 3.13). На зависимости $G'(\omega)$ появляется плато, высота которого G'_p практически не зависит от молекулярной массы и температуры. Когда молекулярная масса полимера достигает примерно $5M_c$ (напомним, что M_c — это такое критическое значение молекулярной массы, при достижении которой происходит резкое изменение характера зависимости наибольшей ньютоновской вязкости от молекулярной массы; см. гл. 2), на зависимости $G''(\omega)$ появляется максимум, положение которого примерно отвечает выходу на плато зависимости $G'(\omega)$, а при более высоких частотах функция $G''(\omega)$ проходит через минимум. Минимуму $G''(\omega)$ отвечает, очевидно, минимум на частотной зависимости тангенса угла механических потерь.

Существование плато высокоэластичности на частотной зависимости $G'(\omega)$ является характернейшей особенностью механических свойств резин, обусловленной присутствием трехмерной сетки химических связей. При этом значение модуля на плато G'_p связано со строением структурной сетки и выражается через величину молекулярной массы отрезка цепи между соседними поперечными связями M_e следующим образом:

$$G'_p = \frac{\rho RT}{M_e} \qquad (3.32)$$

где ρ — плотность полимера; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура, при которой измеряется модуль G'_p.

Эта формула справедлива с точностью до постоянного множителя, величина которого получается в разных теориях механического поведения резин несколько различной и который, возможно, зависит от особенности топологии сетки. С помощью формулы (3.32) можно определить величину M_e, которая количественно характеризует плотность сетки химических связей и может быть названа молекулярной массой «динамического сегмента» или просто «сегмента» цепи.

Если сопоставить резину с линейным полимером, то следует найти адекватную физическую модель, которая бы объяснила существование в текучем полимере свойств, характерных для резины с ее сеткой перманентных химических связей. Такой моделью согласно существующим представлениям является сетка с временными (флуктуационными) узлами, образованными как чисто механическими переплетениями макромолекул, так и любыми видами физических взаимодействий, локализованных в ряде точек по длине цепи. Введение понятия о сетке зацеплений является не более чем приемом моделирования свойств системы, имеющим эквивалентный характер, когда детальная структура материала неизвестна, но важно представление измеряемых характеристик материала через параметры, связанные с особенностями молекулярного строения среды.

Важнейшим параметром флуктуационной сетки зацеплений является среднее время «жизни» узла, или, что то же самое, время релаксации при механическом воздействии на элементы, образующие узел. Если это время неограниченно велико и сравнимо со временем существования химических связей, то напряжения в сетке не релаксируют, если не считать механизма химической релаксации из-за разрыва химических связей. Тогда полимер способен неограниченно долго сохранять деформации или напряжения. Этот случай отвечает резинам или вообще полимерам с трехмерным структурным каркасом. Если время релаксации очень мало, во всяком случае существенно меньше, чем продолжительность наблюдения, то структурные элементы, с точки зрения наблюдателя, оказываются совершенно не связанными, они свободно проскальзывают в узлах, и система ведет себя как типичная жидкость. Во всех промежуточных случаях разыгрывается широкий комплекс релаксационных явлений, связанный с существованием набора (спектра) времен релаксации движений полимерной цепи. При этом весь спектр упрощенно можно разделить на две части — область медленных релаксационных процессов, завершающихся медленнее, чем распадаются узлы сетки флуктуационных связей, и область быстрых релаксационных процессов, которые осуществляются быстрее, чем происходит релаксация в структурных узлах сетки. По отношению к первой группе времен релаксации факт существования сетки является определяющим для поведения системы, по отношению ко второй группе он не существен.

Процессы быстрой релаксации происходят в текучих полимерах так же, как в резинах или в отдельных несвязанных цепях, ибо они обусловлены движением коротких сегментов. Поэтому область быстрых релаксационных процессов может быть подобной для всех систем от предельно разбавленных до концентрированных растворов линейных полимеров и резин. Область же медленных релаксационных процессов в общем случае различна у систем разного строения, и описание релаксационных свойств материала в этой области является основной задачей теорий концентрированных полимерных систем.

В действительности всегда происходит наложение релаксационных процессов обоих типов, и граница между ними размыта существованием распределения расстояний между узлами сетки и различием их природы в реальном материале. Это, в частности, приводит к тому, что при течении, происходящем с определенной скоростью, часть узлов сохраняется в виде квазистабильной сетки, а часть оказывается распавшимися достаточно быстро, чтобы их присутствие было несущественным для сопротивления течению материала. Поэтому в зависимости от скорости внешнего воздействия реакция системы на это воздействие может оказаться совершенно различной.

Основным структурным параметром флуктуационной сетки зацеплений, как и сетки химических связей, является ее плотность, характеризуемая величиной молекулярной массы (M_e) отрезка цепи между соседними узлами. Величина M_e по аналогии с тем, как это

делается для резин, может быть определена по экспериментально измеряемому значению модуля G'_p с помощью формулы (3.32).

По своему смыслу параметр M_e должен быть связан с жесткостью молекулярной цепи и зависеть от наличия и строения присоединенных к ней групп, поскольку этими факторами определяется интенсивность межмолекулярных взаимодействий, отражаемая сеточной моделью полимерных систем. При рассмотрении зависимости вязкости от молекулярной массы в качестве основной молекулярной характеристики, определяемой этими же факторами, было использовано понятие о критической молекулярной массе M_c. По-видимому, следует ожидать существования соответствия между величинами M_e и M_c. Действительно, независимые определения этих величин для ряда полимеров показали *, что молекулярная масса динамического сегмента равна примерно половине M_c (рис. 3.19), т. е.

$$M_c \approx 2M_e \tag{3.33}$$

Тогда в качестве безразмерной характеристики длины молекулярной цепи может использоваться либо число динамических сегментов в ней, равное (M/M_e), или же кратная ей величина отношения $M/M_c = M/2M_e$.

Протяженность плато высокоэластичности по частотной оси $\Delta \lg \omega$ зависит от молекулярной массы. Этот важный экспериментальный результат может быть представлен в обобщенной форме, если в качестве меры длины молекулярной цепи различных полимеров использовать число динамических сегментов. Обработка экспериментальных данных, полученных при исследовании динамических свойств ряда полимеров в блоке, позволила построить общую зависимость протяженности плато высокоэластичности $\Delta \lg \omega$ от числа динамических сегментов (рис. 3.20). Эта зависимость описывается формулой

$$\Delta \lg \omega = \alpha \lg (M/M_e) + B \tag{3.34}$$

Величина углового коэффициента α несколько зависит от способа оценки границ плато высокоэластичности, поскольку переход к нему и со стороны низких частот, и в высокочастотной области совершается довольно плавно, но, во всяком случае, α близко к показателю степени 3,4 в зависимости вязкости от молекулярной массы (см. гл. 2). Это обусловлено тем, что высокочастотная граница плато высокоэластичности не зависит от молекулярной массы цепи, ибо она определяется сегментальной релаксацией, а низкочастотная граница плато, как и вся область медленных релаксационных процессов, смещается по частотной оси пропорционально вязкости полимера.

Константа B в формуле (3.34) связана с оценкой числа динамических сегментов в цепи, необходимых для того, чтобы появилось

* Porter R. S., Johnson J. F., Rheol. Acta, 1968, v. 7, № 4, p. 332—335; Малкин А. Я., Дзюра Е. А., Виноградов Г. В., ДАН СССР, 1969, т. 188, № 6, с. 1328—1331.

плато высокоэластичности. Точка пересечения прямой на рис. 3.20 с осью абсцисс как раз отвечает появлению плато (так как для этой точки $\Delta \lg \omega = 0$). Из рис. 3.20 следует, что при этом $M = 4M_e$, т. е. молекулярная масса M_p, при которой на частотной зависимости $G'(\omega)$ появляется плато, равна учетверенной молекулярной массе

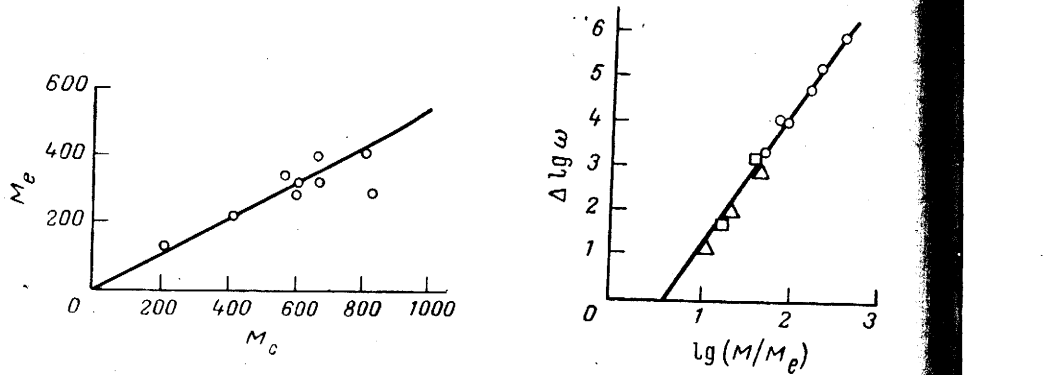


Рис. 3.19. Соотношение между M_e и M_c для полиметилметакрилата, полибутадиена, поливинилацетата, полиизобутилена, полистирола и натурального каучука (Porter R. S., Johnson J. F., Rheol. Acta, 1968, v. 7, № 4, p. 332—335).

Рис. 3.20. Зависимость протяженности плато высокоэластичности $\Delta \lg \omega$ от числа динамических сегментов в полимерной цепи для полибутадиенов (○), полистиролов (△) и поливинилацетатов (□) с различными молекулярными массами (Vinogradov G. V. e. a., J. Polymer Sci., 1971, A-2, v. 9, № 7, p. 1153—1171).

динамического сегмента или удвоенной критической молекулярной массе. Тогда формула (3.34) может быть переписана следующим образом:

$$\Delta \lg \omega = \alpha \lg (M/4M_e) = \alpha \lg (M/2M_c) = \alpha \lg (M/M_p) \qquad (3.34a)$$

При введении в полимер низкомолекулярного растворителя в области концентраций, когда в системе еще сохраняется флуктуационная сетка зацеплений, наблюдаются следующие характерные изменения релаксационных свойств *: снижение значений G'_p и модуля потерь G''_m в точке максимума зависимости $G''(\omega)$, постепенное вырождение плато на зависимости $G'(\omega)$ и исчезновение экстремального хода зависимости $G''(\omega)$. В области высоких концентраций для гибкоцепных полимеров зависимости G'_p и G''_m от концентрации полимера в растворе φ_2 близки к квадратичным: $G'_p \sim \varphi_2^2$ и $G''_m \sim \varphi_2^2$ и на них не влияет качество растворителя (рис. 3.21). При дальнейшем снижении концентрации полимера трудно достоверно определить значения G'_p и G''_m, и поэтому становится невозможным говорить о концентрационных зависимостях этих параметров системы.

Для серии полимеров одного и того же полимергомологического ряда или концентрированных растворов при достаточно высоком

* Блинова Н. К., Малкин А. Я., Виноградов Г. В., «Механика полимеров», 1973, № 1, с. 132—137; Europ. Polymer J., 1973, v. 9, № 11, p. 1231—1249.

содержании полимера в растворе форма частотных зависимостей функций $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ в области частот до достижения плато высокоэластичности подобна. Поэтому соответствующие серии зависимостей совместятся, так что единственной индивидуальной характеристикой системы будет значение характерного времени релаксации,

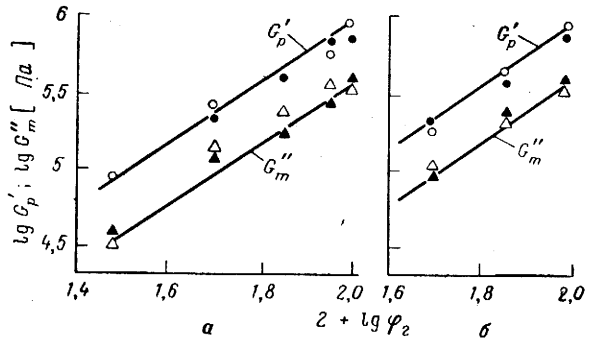


Рис. 3.21. Концентрационные зависимости характерных параметров динамических функций для растворов полибутадиенов в метилнафталине (*а*) и дигептилфталате (*б*). Молекулярные массы полимеров $M \cdot 10^{-5}$: светлые точки — 2,4; темные точки — 1,5.

зависящего от молекулярной массы полимера и его содержания в растворе.

Исходя из сказанного выше, форма релаксационных спектров, отвечающая области медленных релаксационных явлений (до выхода на плато зависимости $G'(\omega)$ и достижения максимума зависимости $G''(\omega)$), нечувствительна к длине полимерной цепи и концентрации раствора. Одинакова должна быть и форма спектра, ответственная за комплекс релаксационных явлений в области плато высокоэластичности и минимума потерь, если только сравниваются полимеры с одинаковым числом динамических сегментов в цепи. Последнее положение иллюстрируется рис. 3.22, на котором построены частотные зависимости тангенса угла механических потерь для двух различных полимеров — полибутадиена и полистирола, но молекулярные массы сравниваемых образцов подобраны так, чтобы приведенная длина цепи была примерно одной и той же. Нормировка по частотной оси осуществлялась таким выбором характерного времени релаксации θ_0, чтобы совпадали положения минимумов. Как видно из рис. 3.22, это обеспечивает практическую идентичность частотных зависимостей $\operatorname{tg} \delta$ для различных полимеров.

Сформулированные выше общие закономерности проявления вязкоупругих свойств концентрированных растворов и расплавов полимеров достаточно отчетливо наблюдаются для монодисперсных или близких к ним полимеров. По мере расширения молекулярно-массового распределения такая ясная картина исчезает и возникает проблема, пока не имеющая общего решения, суммирования вкладов

в вязкоупругие свойства материала, даваемых различными фракциями.

Рассмотрение динамических характеристик полимеров позволяет дать общую классификацию их релаксационных состояний. Так, область низких частот отвечает текучему состоянию линейных полимеров, область плато на частотной зависимости модуля $G'(\omega)$ отвечает высокоэластичному состоянию линейных полимеров, когда они теряют способность течь и при быстрых водействиях ведут себя как квазиструктурированные системы. Переход из одного состояния в другое происходит в области частот, которые соответствуют максимуму модуля потерь или тангенса угла механических потерь. При еще более высоких частотах, когда модуль G' начинает возрастать по сравнению со значением G'_p, осуществляется переход к области стеклообразного состояния, однако здесь уже утрачиваются черты, специфичные для текучих полимерных систем, поскольку, как уже говорилось, поведение материала в этой области не зависит от молекулярной массы полимера и от того, сохраняется ли линейность макромолекул или они связаны редкими поперечными химическими связями. Поэтому рассмотрение этой области очень быстрых релаксационных явлений и соответственно больших частот выходит за рамки задач настоящей книги.

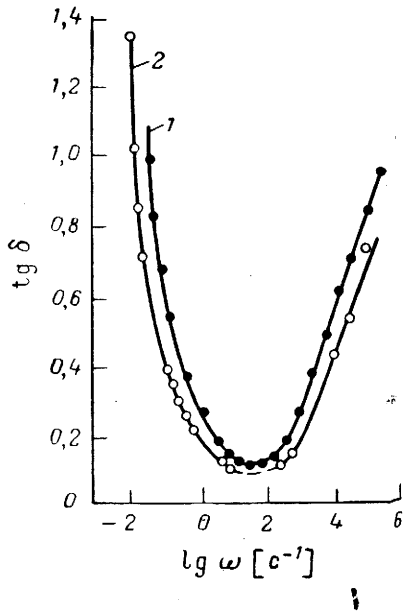


Рис. 3.22. Частотные зависимости тангенса угла механических потерь для полибутадиена с $M/M_e = 44$ (*1*) и полистирола с $M/M_e = 51$ (*2*) (Виноградов Г. Н., Даюра Е. А., Малкин А. Я., ИФЖ, 1970, т. 18, № 6, с. 965—978).

Измерение релаксационных свойств полимергомологических рядов, начиная с мономеров и олигомеров и вплоть до типичных высокополимеров, позволяет составить следующую общую картину изменения вязкоупругих свойств при характерных значениях молекулярных масс. Если M_k — молекулярная масса кинетического сегмента, участвующего в единичном акте переноса при вязком течении, то при достижении молекулярных масс порядка (5—10) M_k возникают зацепления и величина $M_e = (5—10)\, M_k$ отвечает расстоянию между узлами флуктуационной сетки зацеплений [см. формулу (3.32)]. В области молекулярных масс M_c, близких к $2M_e$, образуется сетка зацеплений, что приводит к изменению характера зависимости вязкости от молекулярной массы и возможности развития больших обратимых (высокоэластических) деформаций. При дальнейшем увеличении длины цепи, когда $M = M_p \approx (4—5)\, M_e$ появляется перегиб на зависимости $G''(\omega)$, соответствующий выделению высокоэластического состояния. В этой же области молекулярных масс стабилизируется значение температуры стеклования в данном полимергомологическом ряду. Однако полное завершение изменений свойств и переход к характеристикам, типичным для высокополимеров, происходит при существенно бо́льших молекулярных массах порядка $10M_c$ или $20M_e$. Здесь четко проявляются максимумы в релаксационном спектре, на зависимости $G'(\omega)$ стабилизируется плато высокоэластичности и вещество окончательно приобретает все черты полимера, которые уже больше не изменяются при дальнейшем возрастании молекулярной массы.

3.3. Обобщение модели «ожерелья» для концентрированных растворов (влияние зацеплений на релаксационный спектр). Согласно основному допущению сеточной модели полимера в блоке и в концентрированных растворах взаимодействие окружения с данной цепью локализовано в отдельных, довольно редко расположенных точках. Участок цепи между зацеплениями по-прежнему рассматривается как последовательность большого числа одинаковых сегментов. Движение соседних сегментов совершается независимо от существования зацеплений, но при перемещении цепи в целом в движение неизбежно вовлекаются окружающие ее макромолекулы. Эта схема была предложена Ф. Бики и использовалась для расчета зависимости вязкости от молекулярной массы концентрированных растворов и расплавов (см. гл. 2). Эта же схема была перенесена Дж. Ферри с соавторами * для расчета влияния зацеплений на релаксационные свойства растворов полимеров.

Поскольку движение коротких участков цепи осуществляется независимо от наличия зацеплений, связанные с этими движениями времена релаксации остаются для концентрированных растворов такими же, как и для разбавленных, причем они не зависят ни от концентрации раствора, ни от полной длины цепи (т. е. от молекулярной массы полимера). Движение длинных участков цепи, приводящих к возникновению больших времен релаксации, в сильной степени чувствительно к наличию зацеплений и вызывает значительное увеличение больших времен релаксации. Это возрастание больших времен релаксации приводит, в частности, к сильной зависимости вязкости от молекулярной массы ($\eta \sim M^{3,4}$), поскольку вязкость системы в основном связана с вкладом медленных релаксационных процессов. Граница между областями неизменных и увеличивающихся из-за наличия зацеплений времен релаксации определяется критической молекулярной массой M_c, поскольку именно при $M = M_c$ происходит изменение характера зависимости $\eta(M)$.

Таким образом, если молекулярная масса полимера меньше, чем M_c, то следует ожидать неизменности распределения времен

* Ferry J. D., Landel R. F., Williams M. C., J. Appl. Phys., 1955, v. 26, № 4, p. 359—362.

релаксации по сравнению с рассчитанными для модели «ожерелья», т. е. все времена релаксации θ_p в спектре выражаются в соответствии с формулой (3.16).

При $M > M_c$ релаксационный спектр можно условно разделить на две части. В области больших времен релаксации, когда $p < p_e$ (простейшим допущением является возможность вычисления p_e как $M/2M_e = M/M_c$), значения θ_p определяются макроскопической вязкостью η, сильно зависящей от молекулярной массы. Если же $p > p_e$, т. е. рассматривается область коротких времен релаксации, то здесь определяющую роль играет не макроскопическая вязкость, а величина сопротивления деформированию, которое оказывалось бы перемещению свободной цепи, не взаимодействующей с соседними макромолекулами. Времена релаксации, составляющие спектр, выражаются через макроскопическую вязкость системы η следующим образом:

$$\theta_p = 6\eta M / f(l)\,\pi^2 p^2 \rho RT \qquad (3.35$$

Функция $f(l)$, (где $l = M/M_c$), отражающая влияние зацеплений, может быть представлена следующим образом:

$$f(l) = \begin{cases} 1 & \text{при } p \leqslant p_e \\ l^{2.4} & \text{при } p > p_e \end{cases}$$

Тогда выражение для спектра времен релаксации принимает вид

$$\theta_p = \begin{cases} 6\eta M/\pi^2 p^2 \rho RT & \text{при } p \leqslant p_e \\ 6\eta M/l^{2,4}\pi^2 p^2 \rho RT & \text{при } p > p_e \end{cases} \qquad (3.35а)$$

Отсюда видно, что в области медленных релаксационных процессов теория предсказывает очень сильную зависимость времен релаксации от молекулярной массы (так как $\eta \sim M^{3,4}$, то для малых значений p величина $\theta_p \sim M^{4,4}$). Так же, как и в теории высокоэластичности резин, рассматриваемая модель приводит к выводу о том, что модуль высокоэластичности, выражаемый как отношение вязкости к максимальному времени релаксации, должен быть обратно пропорционален молекулярной массе. Протяженность плато высокоэластичности в релаксационном спектре должна зависеть от молекулярной массы как $(M/M_c)^{2,4}$, ибо она определяется фактором l, который разделяет область быстрых и медленных релаксационных процессов.

Сопоставление теоретических предсказаний, следующих из изложенной модели, с экспериментальными данными удобнее всего проводить для частотной зависимости модуля $G'(\omega)$. Поскольку спектр распределения времен релаксации дискретный, зависимость $G'(\omega)$ вычисляется по обычной формуле, относящейся к сумме максвелловских элементов с различными временами релаксации:

$$G'(\omega) = \frac{\rho RT}{M} \sum_{p=1} \frac{\omega^2 \theta_p^2}{1 + \omega^2 \theta_p^2}$$

где значения θ_p представляются формулой (3.35а).

Результаты соответствующих расчетов для образцов низко- и высокомолекулярного полиизобутиленов представлены на рис. 3.23. Как видно, разделение релаксационного спектра на две области дает качественное согласие с экспериментально определенной зависимостью $G'(\omega)$. Оно позволяет объяснить возникновение плато высокоэластичности и резкое расширение спектра релаксационных явлений по

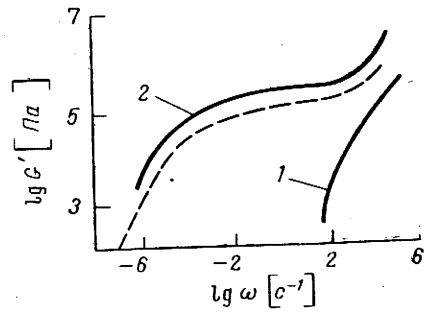


Рис. 3.23. Частотные зависимости модуля упругости при 25 °С для полиизобутиленов с молекулярными массами $1{,}09 \cdot 10^4$ (*1*) и $1{,}56 \cdot 10^5$ (*2*). Сплошные линии — эксперимент. Пунктирная линия — расчет по временам релаксации, модифицированным с учетом существования зацеплений (Дж. Ферри, Р. Лэндел и М. Вильямс).

мере увеличения молекулярной массы полимера. Это достигается введением в качестве коэффициента сопротивления перемещению цепи величины, пропорциональной макроскопической вязкости системы и, следовательно, сильно зависящей от молекулярной массы, вместо используемого в оригинальной теории КСР коэффициента локального сопротивления перемещению сегмента, линейно возрастающего по мере увеличения длины цепи.

Отсутствие хорошего количественного согласия изложенной теории с экспериментом связано с недостаточной точностью описания релаксационных свойств отдельной цепи моделью КСР. Неудовлетворительным в теории является также предсказание полного отсутствия релаксационных процессов в области значений времен от $(6\eta M/l^{2,4}\pi^2 p_e^2 \rho RT)$ до $(6\eta M/\pi^2 p_e^2 \rho RT)$, причем для высокомолекулярных образцов, где l велико, эта область оказывается весьма широкой. Неверен также вывод относительно обратной пропорциональности модуля высокоэластичности молекулярной массе полимера.

Тем не менее важна основная идея о том, что область медленных релаксационных процессов в концентрированных растворах и у полимеров в блоке оказывается сдвинутой в сторону больших времен релаксации из-за межмолекулярных взаимодействий. Фактически это означает, что должно использоваться некоторое эквивалентное, или эффективное, значение коэффициента сопротивления, учитывающее взаимосвязанность движений макромолекул, вместо коэффициента, введенного в теории КСР для индивидуальной цепочки в предельно разбавленном растворе. Представление об эффективном значении коэффициента сопротивления перемещению сегментов цепи широко используется в различных вариантах молекулярно-кинетических теорий концентрированных растворов, так как это позволяет перейти

от рассмотрения движений всей совокупности макромолекул к обсуждению релаксационных свойств отдельной цепи.

3.4. Модель «сетки» с проскальзыванием в узлах зацеплений. Выдвинутая Дж. Ферри с соавторами концепция, объясняющая сдвиг длинновременной части релаксационного спектра в сторону больших времен релаксации образованием зацеплений макромолекулярных цепей, получила обоснование в теории А. Чомпфа и Дж. Дуйзера*, которые рассмотрели релаксационные свойства системы цепочек, образующих сетку. Их модель является обобщением ранее предложенной Дж. Дуйзером и А. Ставерманом модели сетки химических связей, между узлами которой располагается вязкоупругая цепочка. Длина отрезка цепи между узлами достаточно велика, чтобы для него существовал спектр времен релаксации, описываемый моделью КСР. Особенностью модели * Чомпфа — Дуйзера — Ставермана (сокращенно ЧДС) является допущение возможности проскальзывания цепей в узле сетки, характеризуемое новым параметром — коэффициентом δ, определяющим относительную свободу скольжения. Эта схема автоматически сводится к двум крайним случаям: если $\delta = 0$, то модель описывает сетку химических связей со стабильными узлами, т. е. вязкоупругие свойства резины; если $\delta = 1$, то межмолекулярные взаимодействия не оказывают никакого влияния на вязкоупругую релаксацию цепи и модель описывает систему невзаимодействующих цепей, т. е. вязкоупругие свойства разбавленных растворов. Во всех промежуточных случаях, представляющих основной интерес для теории концентрированных растворов, $0 < \delta < 1$.

Таким образом, в модели ЧДС, в отличие от теории КСР, предполагается, что перемещение некоторых точек в цепи ограничено из-за дополнительного сопротивления, вследствие чего их движение замедляется. Поведение такой цепочки, содержащей узлы, замедляющие ее движение, было исследовано методами, аналогичными изложенным выше при рассмотрении модели КСР. Это привело к предсказанию существования спектра времен релаксации, состоящего из двух областей. В области малых времен релаксации замедляющие движение узлы никак не влияют на вязкоупругую релаксацию, и их присутствие не сказывается на форме спектра времен релаксации, который в этой области полностью обусловлен движением коротких участков цепи. В длинновременной области, связанной с движением участков цепи, длина которых соизмерима или больше расстояния между узлами, спектр, рассчитанный для модели КСР, смещается без изменения его формы в сторону больших времен релаксации на величину, пропорциональную δ. В теории ЧДС величина δ представляет собой параметр, который подбирается в зависимости от молекулярной массы полимера и его концентрации так, чтобы наилучшим образом обеспечить согласие теории с экспериментальными данными. В частности, эти зависимости могут соответствовать форме, предложенной Дж. Ферри с соавторами.

* Duiser J. A., Staverman A. J. In: Physics of Non-Crystalline Solids. Ed. by J. A. Prins. Amsterdam, North-Holland Publ. Co., 1965, p. 376—387; Chompff A. J., Duiser J. A., J. Chem. Phys., 1966, v. 45, № 5, p. 1505—1514; Chompff A. J., Prinse W., J. Chem. Phys., 1968, v. 48, № 1, p. 235—243.

Детали расчета спектра в теории ЧДС и до некоторой степени результаты расчета зависят от принимаемых предположений относительно характера распределения точек взаимодействия вдоль цепи, но, как указывают авторы теории, функции $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, предсказываемые теорией, слабо чувствительны к деталям формы релаксационного спектра и, следовательно, указанные обстоятельства играют второстепенную роль.

Таким образом, модель ЧДС приводит к тем же результатам, что и предположение Дж. Ферри с соавторами о роли зацеплений в проявлении вязкоупругих свойств концентрированных растворов. Это обусловлено общей сущностью подхода к определению релаксационных свойств материала, состоящего в распространении модели статистической сетки флуктуационных зацеплений на концентрированные растворы и расплавы полимеров и допущении того, что межмолекулярные взаимодействия в таких системах могут трактоваться как следствие локальных воздействий других макромолекул на данную в некотором числе точек, редко расположенных вдоль цепи. Это дает возможность перейти от рассмотрения ансамбля взаимодействующих макромолекулярных цепей к анализу поведения единичной цепи с определенными внутренними свойствами. При этом окружающей среде могут приписываться различные свойства. Молекулярные взаимодействия в узлах зацеплений, в которых возникает дополнительное сопротивление движению цепи, могут моделироваться не обязательно движением узла в вязкой жидкости. Можно предполагать, например, что взаимодействие носит вязкоупругий характер *. Это, однако, не приводит к принципиально новым предсказаниям относительно проявлений релаксационных свойств полимерных сиситем.

3.5. Теория Тобольского — Аклониса (ТА) **. Эта теория, аналогично рассматривавшимся в разделах 3.3 и 3.4, основана на разделении всего релаксационного спектра на коротко- и длинновременную составляющие, связанные с различными типами молекулярных движений. Предполагается, что процессы быстрой релаксации обусловлены крутильными колебаниями и внутренним вращением групп атомов в цепных молекулах. Как и в модели «ожерелья» (теории КСР), набор времен релаксации θ'_p выражается соотношением

$$\theta'_p = \theta'_m p^{-2} = \theta'_{\text{мин}} (n/p)^2$$

* Hayashi S., J. Phys. Soc. Japan, 1963, v. 18, № 1, p. 131—138; № 2, p. 249—256; 1964, v. 19, № 1, p. 101—107; № 12, p. 2306—2312.

** Tobolsky A. V., Aklonis J. J., J. Phys. Chem., 1964, v. 68, № 7, p. 1970—1973; Tobolsky A. V., J. Polymer Sci., 1965, C, № 9, p. 157—191.

где θ'_m — максимальное и $\theta'_{мин}$ — минимальное значения времен релаксации в области быстрых релаксационных процессов, а n — число мод движений, обусловливающих совокупность релаксационных движений первого типа. Число n должно быть велико, ибо в движения, связанные с быстрой релаксацией, вовлекаются очень короткие участки цепи и, следовательно, число n таких участков между соседними зацеплениями велико, а их модуль упругости имеет порядок модуля упругости G_g полимера в застеклованном состоянии. Так как n велико, дискретный спектр может быть заменен непрерывным. Тогда функция релаксации принимает следующую приближенную (но довольно близкую к точной) форму:

$$\varphi'(t) = G_g \frac{\theta'^{0,5}_{мин}}{\theta'^{0,5}_{мин} + t^{0,5}} \qquad (3.36)$$

При $t \to 0$, функция релаксации дает значение мгновенного модуля, G_0, равное G_g, а в довольно широком временном интервале при $t \gg \theta'_{мин}$ релаксация происходит по закону

$$\varphi(t) \sim t^{-0,5}$$

Основная особенность теории ТА состоит в описании группы больших времен релаксации, связанных с движением длинных участков цепи. Центральную роль здесь играет максимальное время релаксации, отождествляемое с временем «жизни» узлов зацеплений θ''_m, а остальные времена релаксации θ''_p выражаются через θ''_m, как обычно в модели «ожерелья», с помощью соотношения

$$\theta'' = \theta''_m p^{-2}$$

т. е. новое характерное значение θ''_m появляется из-за смещения спектра в сторону больших времен релаксации, обусловленного зацеплениями.

Существенным предположением теории ТА является ограничение спектра медленных релаксационных явлений малым числом дискретных значений времени релаксации, из-за чего оказывается невозможным переход к непрерывному спектру. Модуль упругости G_e, связанный с существованием области относительно медленных процессов, обусловлен движениями участков цепи между зацеплениями, т. е. тем же механизмом, что и модуль высокоэластичности резин. Поэтому он должен отвечать значению модуля в области плато высокоэластичности.

Вторая составляющая релаксационной функции $\varphi''(t)$ выражается суммой конечного числа слагаемых:

$$\varphi''(t) = G_e \sum_{p=1}^{z} e^{-t/\theta''_p}$$

где z — число динамических сегментов в макромолекулярной цепи.

Составляющие спектра различаются значениями предельного модуля (G_g или G_e) и максимального времени релаксации (θ'_m или θ''_m, причем $\theta''_m \gg \theta'_m$). Схематично ход составляющих $\varphi(t)$ показан на рис. 3.24. Из этой схемы видно, что величина $\theta'_{мин}$ характеризует значение времени t, при котором начинается экспериментально обнаруживаемая релаксация напряжений. Отклонения от

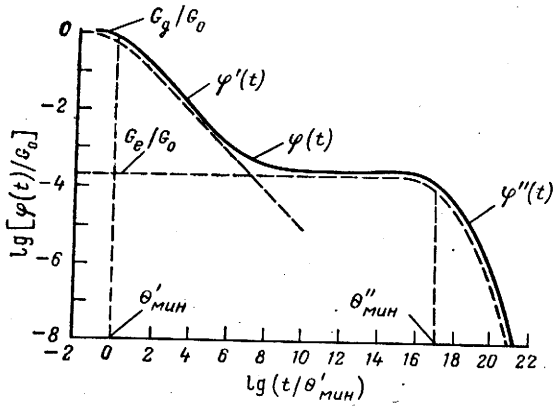


Рис. 3.24. Функция релаксации, состоящая из двух компонент φ' и φ''. Функция $\varphi(t)$ нормирована по мгновенному модулю G_0, а время — по минимальному времени релаксации $\theta'_{мин}$ (по А. Тобольскому и Дж. Аклонису).

плато при больших значениях t начинаются, когда $t \approx \theta''_{мин}$, где $\theta''_{мин}$ — время релаксации, связанное с движением динамического сегмента как единого целого. Это означает, что с ростом $\theta''_{мин}$ увеличивается длина плато высокоэластичности по временной шкале. Другими словами, с увеличением $\theta''_{мин}$ возрастает среднее время «жизни» узлов структурной сетки, обусловливающей вязкоупругую релаксацию и препятствующей развитию необратимого течения.

Скорость релаксации при $t > \theta''_{мин}$ определяется числом динамических сегментов в полимерной цепи. Если z велико, то функцию $\varphi''(t)$ можно аппроксимировать выражением типа (3.36), и должен существовать диапазон значений t, когда напряжения убывают по закону $t^{-0,5}$. Если z мало, т. е. молекулярная масса цепи не слишком велика, то такого участка не существует и основная часть релаксации будет происходить по экспоненциальному (максвелловскому) закону с характерным временем релаксации $\theta''_m = z^2\theta''_{мин}$.

Таким образом, теория ТА предсказывает существование релаксационной функции такого типа, которую схематически можно заменить двумя фигурами — трапецией в области малых значений t и прямоугольником в области высоких значений t. При переходе к релаксационному спектру это эквивалентно замене функции $H(\lg\theta)$, показанной на рис. 3.25, двумя составляющими такой же геометрической формы, как и использованные для схематичного представления

релаксационной функции. Эти составляющие часто называют «клинообразными» (или просто «клином») и «коробчатыми» релаксационными спектрами. Такая замена вполне удовлетворительна для широкого временного диапазона при качественном рассмотрении вопроса.

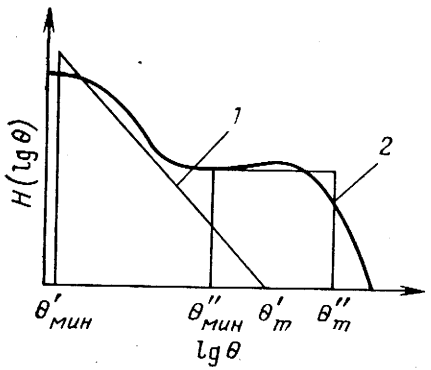


Рис. 3.25. Схематическое представление релаксационного спектра H (lgθ) в виде двух составляющих — треугольной H' (lgθ) (*1*) в области малых и прямоугольной H'' (lgθ) (*2*) при больших временах релаксации (по А. Тобольскому).

Две составляющие релаксационного спектра записываются следующим образом:

$$H(\lg\theta) = H'(\lg\theta) + H''(\lg\theta)$$

где

$$H' = \begin{cases} G_g(\theta'_{\text{мин}}/\theta)^{0,5} & \text{при } \theta'_m > \theta > \theta'_{\text{мин}} \\ 0 & \text{при } \theta < \theta'_{\text{мин}} \text{ и } \theta > \theta'_m \end{cases}$$

$$H'' = \begin{cases} G_e & \text{при } \theta''_m > \theta > \theta''_{\text{мин}} \\ 0 & \text{при } \theta < \theta''_{\text{мин}} \text{ и } \theta > \theta''_m \end{cases}$$

Вязкость при установившемся течении выражается через интеграл по релаксационному спектру [см. формулу (1.98)], что дает

$$\eta = 2G_g\theta'_{\text{мин}}\left[(\theta'_m/\theta'_{\text{мин}})^{0,5} - 1\right] + \sum_{p=1}^{z} G_e\theta''_p = 2G_g(\theta'_m\theta'_{\text{мин}})^{0,5} + G_e\theta''_m\sum_{p=1}^{z} p^{-2}$$

Первое слагаемое отражает вклад малых времен релаксации, а второе — коробчатой части спектра. Поскольку времена релаксации клинообразной части спектра θ'_p пренебрежимо малы по сравнению с временами релаксации θ''_p, можно записать:

$$\eta = G_e\theta''_m\sum_{p=1}^{z} p^{-2}$$

Если бы z было очень велико, то сумма в правой части строго равнялась бы $\pi^2/6 \approx 1{,}64$. При не очень больших z сумма отличается от $\pi/6$, но уже начиная с $z = 8$, это отличие составляет не более 10%. Поэтому с хорошей точностью можно принять эту сумму равной 1,64.

Тогда получается следующая формула, связывающая вязкость с другими константами материала:

$$\eta = 1{,}64G_e\theta''_m \qquad (3.37)$$

Величина G_e не зависит от молекулярной массы полимера, поскольку это — модуль полимера в высокоэластическом состоянии, который определяется свойствами динамического сегмента, но не цепи в целом. Поэтому вид зависимостей η и θ''_m от молекулярной массы должен быть одинаковым, а именно, обе эти величины пропорциональны M^α, где α близко к 3,4. Зависимость θ''_m от молекулярной массы определяет также влияние M на протяженность плато высокоэластичности по частотной оси $\Delta \lg \omega$. Начало плато на рис. 3.24, отвечающее точке пересечения функций $\varphi'(t)$ и $\varphi''(t)$, не зависит от M, а длинновременная граница плато смещается пропорционально M^α. Поэтому $\Delta \lg \omega \sim M^\alpha$, как это следует из многих известных экспериментальных данных.

Теория ТА не позволяет установить соответствие между молекулярной массой, при которой появляется плато высокоэластичности M_p, и M_c, что может быть сделано лишь на основании независимого анализа экспериментальных данных.

При переходе от одного полимергомологического ряда к другому могут изменяться константы, характеризующие спектральные функции, но (согласно представлениям теории ТА) не вид этих функций. Более того, для большого числа разнообразных полимерных систем величина G_g остается практически постоянной и близкой к значениям порядка 10^9 Па, поэтому клинообразная часть спектра носит в известной степени универсальный характер. Что касается коробчатой части спектра, то для нее индивидуальным свойством полимерной системы является модуль высокоэластичности G_e и, следовательно, отвечающая ему высота коробчатой части спектра $H''(\lg\theta)$.

Теория ТА дает качественно верные предсказания о релаксационных свойствах полимерных систем и о характере влияния на них различных факторов. Однако трудно ожидать количественного соответствия эксперименту вязкоупругих функций, рассчитанных по упрощенной схеме разделения релаксационного спектра на клинообразную и коробчатую области. Так, согласно теории ТА в области больших времен релаксации отношения $\theta''_m/\theta''_{m-1}$, $\theta''_m/\theta''_{m-2}$, $\theta''_m/\theta''_{m-3}$ должны изменяться как p^2, т. е. составлять величины, равные 4, 9 и 16. Согласно же собственным измерениям авторов теории эти отношения для монодисперсных полистиролов различной молекулярной массы лежали в диапазонах значений 4,8—5,7; 18—25 и 77—110. Хотя результаты получаются и не вполне однозначные, но, во всяком случае, распределение времен релаксации оказывается существенно более редким, чем это предсказывается теорией.

Открытым вопросом в теории ТА, как и в других выше рассмотренных теориях, является проблема оценки влияния полидисперсности полимера на релаксационный спектр и соответственно вязкоупругие характеристики материала.

3.6. Теория Близарда — Марвина — Озера. При построении механических моделей — аналогов вязкоупругого поведения полимерных систем — возможны различные способы комбинирования простейших элементов — вязкого демпфера и упругой пружины (см. гл. 1). Подобным же образом при построении механических аналогов полимерной цепочки допустимы различные предположения о том, каким именно образом суммируются сопротивления течению и упругой деформации макромолекулы при приложении внешней нагрузки. В зависимости от способа представления вязкоупругих свойств цепочки могут быть получены разные спектры времен релаксации, что приводит к существенно различным предсказаниям относительно ожидаемых особенностей механического поведения полимерной системы.

Выше были рассмотрены модели типа «ожерелья» и их обобщения для концентрированных растворов; общим для этой группы моделей было предположение о последовательном соединении вязких и упругих элементов, образующих сегменты цепи. В настоящем разделе будут рассмотрены модели полимерной цепочки, в которых предполагается возможность параллельного соединения вязких и упругих элементов, что приводит к предсказанию иного вязкоупругого поведения, чем в излагавшихся выше случаях.

Некоторые модели вязкоупругой цепочки с параллельным присоединением элементов показаны на рис. 3.26, где схема *а* была рассмотрена Ф. Бики *, схема *б* — Р. Близардом ** и схемы *в* и *г* — Р. Марвином и Х. Озером ***. Общим для всех этих моделей является представление макромолекулы в виде упругой цепочки, разбиваемой на субмолекулы (сегменты) с одинаковой жесткостью C (или C_2), к каждому из которых параллельно присоединяется вязкий (или вязкоупругий) элемент, моделирующий сопротивление при перемещении сегмента в окружающей среде.

В модели Бики (схема «*а*») учтена возможность вязкого сопротивления двух типов — одного, связанного с движением отдельного сегмента, что характеризуется значением мономерного коэффициента трения r_1, и другого, обусловленного зацеплениями с остальными макромолекулами, что описывается коэффициентом r_2, который зависит от числа сегментов в цепи. Последнее необходимо, чтобы модель правильно передавала зависимость вязкости от молекулярной массы полимера в области больших значений молекулярной массы.

Модель Близарда (схема «*б*») описывает поведение вязкоупругого твердого тела, обладающего комплексом релаксационных свойств, но не способного к течению из-за того, что основная цепочка представляет собой упругую нить, жестко закрепленную одним концом.

* Bueche F., J. Appl. Phys., 1956, v. 26, № 6, p. 738—749.
** Blizard R. B., J. Appl. Phys., 1951, v. 22, № 6, p. 730—735.
*** Marvin R. S., Oser H., J. Res. NBS, 1962, v. 66B, № 4, p. 171—180; Oser H., Marvin R. S., J. Res. NBS, 1963, v. 67B № 2, p. 87—90.

В отличие от этого, в модели Марвина — Озера (схема «*в*») в основную цепочку введен вязкий элемент, что соответствует переходу к вязкоупругой жидкости. Наконец, в наиболее полном варианте модели Марвина — Озера (схема «*г*») дополнительно учтено, что сопротивление перемещению сегмента может носить вязкоупругий

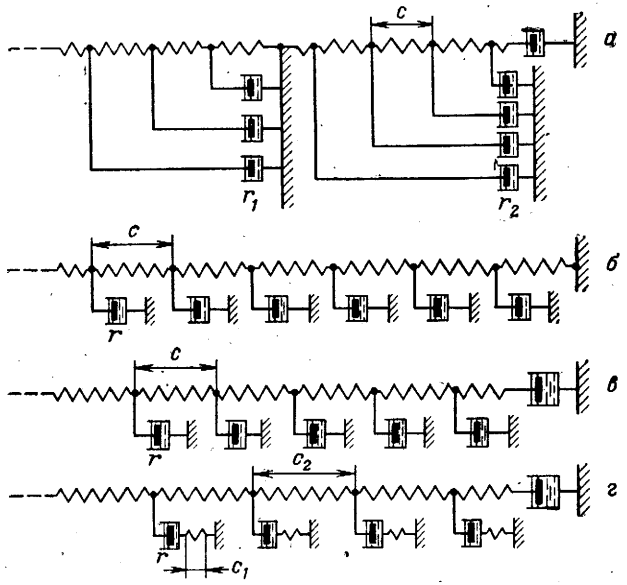


Рис. 3.26. Механические модели поведения макромолекул в концентрированных растворах, построенные путем параллельного соединения упругой цепочки с вязким сопротивлением деформированию сегментов:
а — модель Бики с двумя группами времен релаксации; *б* — модель Близарда вязкоупругого твердого тела; *в* — модель Марвина вязкоупругой жидкости; *г* — модель Марвина — Озера вязкоупругой жидкости с вязкоупругим сопротивлением движения сегмента.

характер. Этому отвечает введение упругого элемента с высокой жесткостью C_1 ($C_1 \gg C_2$), что позволяет учесть вязкоупругие эффекты при деформации полимерной цепочки в области очень высоких частот. Для области, далекой от стеклования, различие между моделями, показанными на схемах «*в*» и «*г*», исчезает.

Наибольший интерес представляет рассмотрение механических свойств модели, показанной на рис. 3.26, *г*, которая в дальнейшем будет называться моделью Близарда — Марвина — Озера (БМО), поскольку отличие схем «*в*» и «*г*» от «*б*» непринципиально.

Важным исходным положением теории является предположение о законе вязкого сопротивления перемещению сегментов. В простейшем варианте теории БМО, как и в модели КСР, предполагается, что $r = \eta/N$, где η — вязкость системы, которая представляет собой сумму вязких сопротивлений перемещению всех сегментов. Отсюда сразу же следует, что вязкость η пропорциональна N, т. е. в конечном счете молекулярной массе полимера. Вязкоупругие свойства

такой цепочки, моделирующей поведение разбавленных растворов полимеров, как показали Р. Марвин и Х. Озер, очень близки к предсказываемым теорией КСР; в частности, функции $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ для модели БМО подобны полученным в модели КСР. Другими словами, для области разбавленных растворов способ построения модели

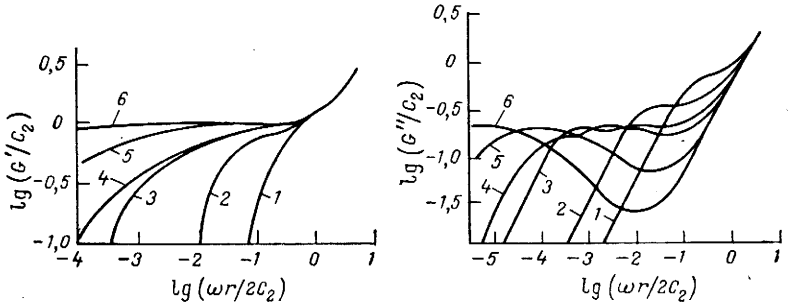


Рис. 3.27. Частотные зависимости компонент динамического модуля в нормированной (безразмерной) форме, рассчитанные по теории БМО для значений параметра $\lg l = \lg(M/M_c)$:

1 — 0,12; *2* — 0,35; *3* — 0,75; *4* — 0,90; *5* — 1,50; *6* — 2,0.

вязкоупругой цепочки оказывается несущественным, и новых результатов из модели БМО по сравнению с теорией КСР получить не удается.

Однако важное обобщение теории БМО достигается, если воспользоваться идеей о разделении спектра времен релаксации на две области. Тогда для полимеров большой молекулярной массы или для концентрированных растворов получается следующее выражение для комплексного динамического модуля G^* через параметры механической модели:

$$G^* = \frac{\nu C_2}{[1+(C_2/C_1)\,\nu^2]^{0,5}} \cdot \frac{\operatorname{th}\nu + L\operatorname{th}(K\nu)}{1+L\operatorname{th}\nu\operatorname{th}(K\nu)} \qquad (3.38)$$

где

$$\nu = (i\omega r/C_2)^{0,5} = (1+i)\,(\omega r/2C_2)^{0,5}$$

$$L = [(l^{3,4}-1)/(l-1)]^{0,5}; \quad K = L\,(l-1); \quad l = M/M_c$$

Из этой формулы могут быть получены частотные зависимости компонент комплексного модуля, хотя это требует выполнения довольно громоздких вычислений.

Для конкретных применений формулу (3.38) удобно представить в нормализованном виде, для чего вводится приведенное значение динамического модуля (G^*/C_2). Зависимости (G'/C_2) и (G''/C_2) от $(\omega r/2\,C_2)$, рассчитанные по теории БМО при разных значениях параметра l, показаны на рис. 3.27 для областей вязкого течения, плато высокоэластичности и начала перехода из высокоэластического в стеклообразное состояние. Величина C_2 имеет смысл модуля G'_p на плато высокоэластичности высокомолекулярных полимеров, а параметр $(r/2\,C_2)$ представляет собой характерное время релаксации θ_m.

Теория БМО приводит к ряду предсказаний относительно особенностей формы динамических функций и влияния на нее длины

молекулярной цепи. Прежде всего видно, что при $l \geqslant 10$ на частотной зависимости $G'(\omega)$ появляется четко выраженное плато, отвечающее развитой области высокоэластического состояния, а на зависимости $G'(\omega)$ обнаруживается максимум при переходе от области текучего в высокоэластическое состояние и минимум в области плато высокоэластичности. С увеличением молекулярной массы протяженность плато функции $G'(\omega)$ и расстояние между максимумом и минимумом функции $G''(\omega)$ по частотной оси возрастают. В области $5 \leqslant l \leqslant 10$ предсказывается существование двух минимумов и максимумов функции, впрочем выраженных так слабо, что практически в довольно широком диапазоне частот для указанных значений параметра l следует ожидать постоянства значений G''.

Для полимеров достаточно высокой молекулярной массы (оцениваемой величиной l) теория устанавливает определенное соотношение между параметрами, характеризующими максимум на зависимости $G''(\omega)$, и уровнем плато высокоэластичности. Так, значение функции $G''(\omega)$ в максимуме равно $0{,}207\,C_2$. Отсюда следует, что

$$G''_{\text{макс}} = 0{,}207 G'_p \qquad (3.39)$$

Частота $\omega_{\text{макс}}$, при которой достигается максимум функции $G''(\omega)$, смещается по мере увеличения длины цепи в сторону меньших значений. Согласно теории БМО

$$\omega_{\text{макс}} = C_2/rL^2$$

Частота $\omega_{\text{мин}}$, при которой $G''(\omega)$ проходит через минимум, выражается через те же параметры:

$$\omega_{\text{мин}} = 1{,}04 C_2/rL^2 l$$

Соответствующее этой частоте значение модуля потерь $G''_{\text{мин}}$ равно:

$$G''_{\text{мин}} = 1{,}04 C_2/L^{2/3}$$

Тогда величина тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg}\delta$ в минимуме его частотной зависимости выражается только через параметр L:

$$(\operatorname{tg}\delta)_{\text{мин}} = 1{,}04 L^{-2/3}$$

Вместо этой формулы Х. Хёгберг, С. Лавелл и Дж. Ферри * предлагают несколько иное выражение, полученное ими вычислением на ЭВМ значений $(\operatorname{tg}\delta)_{\text{мин}}$ для модели БМО в диапазоне значений l от 2 до ~20, а именно:

$$(\operatorname{tg}\delta)_{\text{мин}} = 1{,}02 l^{-0,80} \qquad (3.40)$$

Принимая, что $M_e = M_c/2$, получаем

$$(\operatorname{tg}\delta)_{\text{мин}} = 1{,}81\,(M/M_e)^{-0,80} \qquad (3.40а)$$

* Högberg H., Lovell S. E., Ferry J. D., **Acta Chem.** Scand., 1960, v. 14, № 6, p. 1424—1431.

Результаты сопоставления экспериментальных данных с этой формулой (рис. 3.28) показывают, что она качественно правильно передает характер зависимости $(\mathrm{tg}\,\delta)_{\text{мин}}$ от (M/M_e) вплоть до $(M/M_e) \approx 150$, но числовой коэффициент оказывается равным 2,5.

При больших значениях (M/M_e) величина $(\mathrm{tg}\,\delta)_{\text{мин}}$ становится практически постоянной, что не противоречит формуле (3.40), поскольку она получена для ограниченной области относительно небольших значений параметра (M/M_e).

Характерное время релаксации $\theta_0 = r/2\,C_2$ в модели БМО может быть выражено через непосредственно измеряемые параметры. Комбинируя записанные выше выражения для $\omega_{\text{мин}}$, $G''_{\text{мин}}$ и G'_p, нетрудно получить, что

$$\theta_0 = \frac{1}{2\omega_{\text{мин}}}\left(\frac{G''_{\text{мин}}}{G'_p}\right)$$

Из рис. 3.27 видно, что, когда частота ω достигает значений порядка θ_0^{-1}, влияние молекулярной массы на вязкоупругие свойства полимера полностью исчезает. Это связано с тем, что в области частот $\omega > \theta_0^{-1}$ вязкоупругие свойства полимерной цепи определяются движениями только в пределах динамического сегмента.

Предсказываемый теорией БМО вид функций $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, а также соотношения между значениями параметров в экстремальных точках и следующие из теории зависимости характерных значений этих функций от длины молекулярной цепи могут служить основой для экспериментальной проверки теории. Один из примеров такой проверки относительно вида зависимости $(\mathrm{tg}\,\delta)_{\text{мин}}$ от длины цепи представлен на рис. 3.28. Другим примером, который может рассматриваться как экспериментальная проверка теории БМО, является найденное * соотношение между G'_p и $G''_{\text{макс}}$ для серии полибутадиенов с узкими молекулярно-массовыми распределениями. Это соотношение имеет вид

$$G''_{\text{макс}} \approx 0{,}4G'_p \qquad (3.41)$$

т. е. экспериментальное значение коэффициента (0,4) оказывается вдвое большим, чем теоретически предсказываемое (0,207).

В работе Х. Озера и Р. Марвина приводился пример (рис. 3.29) обработки экспериментальных данных по зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, которые при соответствующем выборе числовых констант удовлетворительно согласуются с теоретически рассчитанными зависимостями динамических функций в широкой области частот, отвечающих переходу из текучего в высокоэластическое состояние, плато высокоэластичности и началу перехода к области стеклообразного состояния.

* Vinogradov G. V. e. a., J. Polymer Sci., 1972, A-2, v. 10, № 6, p. 1061—1084.

3.7. Теория Покровского *. В различных обобщениях модели «ожерелья» принимается, что появление зацеплений приводит к увеличению коэффициента трения, зависящему от молекулярной массы полимера, по сравнению с величиной коэффициента трения сегментов свободной цепи. В работах В. Н. Покровского с соавторами обра-

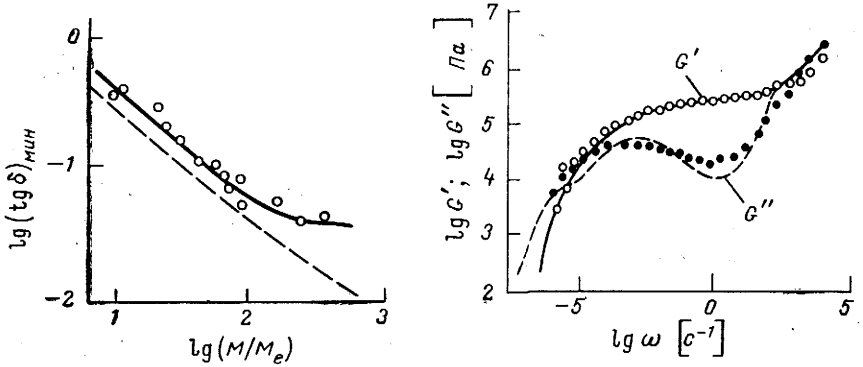


Рис. 3.28. К проверке теории БМО. Пунктирная линия соответствует теоретической формуле (3.40 а). Точки и сплошная линия — эксперимент (Виноградов Г. В., Дзюра Е. А., Малкин А. Я., ИФЖ, 1970, т. 18, № 6, с. 975—978).

Рис. 3.29. Сопоставление экспериментальных данных (точки) по зависимостям $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ для полиизобутилена при 25 °С с функциями, рассчитанными по теории БМО (пример Р. Марвина).

щается внимание на то, что сопротивление перемещению динамических сегментов зависит от их положения вдоль цепи. Это интерпретируется как изменение эффективного коэффициента трения в узлах взаимодействия данной цепи с окружающими ее макромолекулами. Тогда проблема расчета релаксационного спектра сводится к решению задачи о движении отдельной упругой цепочки, в которую входят шарики, помещенные в вязкой среде (как в модели КСР), но закон изменения коэффициента трения по длине цепочки должен задаваться независимо и в рамках данной модели произвольно. Так, в качестве возможного приближения изменение эффективного коэффициента трения ζ по длине цепочки аппроксимируется законом вида

$$\zeta = \beta_0 \frac{L}{N}\left(1 + |bl|^{\delta}\right) \qquad (3.42)$$

где β_0 — минимальное значение коэффициента трения, которым бы определялось сопротивление движению сегмента в отсутствие других макромолекул; L — длина макромолекулы, которая разбивается на N динамических сегментов; l — расстояние данного сегмента от центра тяжести макромолекулы; b и δ — константы.

* Покровский В. Н. и др. Теория вязко-упругого поведения концентрированных растворов и расплавов полимеров при малых частотах воздействия. М., ИХФ АН СССР, 1970, препринт; Vinogradov G. V. e. a., Rheol. Acta, 1972, v. 11, № 3/4, p. 258—274.

Параметр b^{-1} характеризует расстояние по длине цепи, на котором становится существенным влияние окружающих цепей на поведение данной макромолекулы. Эта величина зависит от природы полимера. Параметр δ принимается равным универсальному значению 2,4, что связано с необходимостью выполнения требования

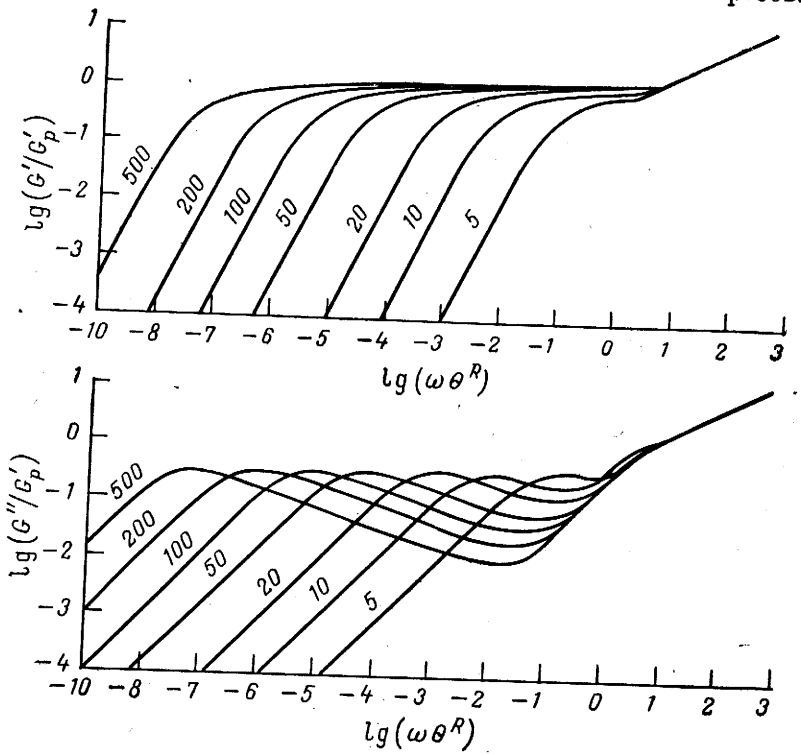


Рис. 3.30. Частотные зависимости динамических функций (в безразмерной форме), рассчитанные согласно модели Покровского.

пропорциональности вязкости длине цепи (а значит, и молекулярной массе) в степени 3,4.

Дальнейшее рассмотрение модели сводится к нахождению времен релаксации цепи θ_l на основании анализа уравнений движения ее элементов совершенно аналогично тому, как это было проведено для вычисления значений времен релаксации модели КСР. При малых значениях слагаемого $(bl)^\delta$ времена релаксации совпадают с полученными для модели КСР, но по мере увеличения (bl) θ_l становятся тем большими (по сравнению с соответствующими значениями времен релаксации модели КСР), чем больше (bl).

Зная релаксационный спектр полимера, можно обычным способом рассчитать динамические функции $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$. Такие зависимости представлены на рис. 3.30 в безразмерной форме: значения G' и G'' нормированы по величине модуля G'_p, отвечающего плато высокоэластичности, а частота ω — по характерному времени релаксации θ^R, которое пропорционально наибольшей ньютоновской вязкости полимера и обратно пропорционально G'_p. В качестве параметра при построении рис. 3.30 используется число динамических сегментов, входящих в одну макромолекулу. Оно указано у соответствующих кривых.

Из модели Покровского вытекает ряд следствий, важных для понимания общих закономерностей проявления вязкоупругих свойств концентрированных растворов и блочных полимеров. Так, теория предсказывает, что при достижении некоторого значения молекулярной массы на зависимости $G'(\omega)$ появляется плато, а на зависимости $G''(\omega)$ — максимум, соответствующий переходу из текучего в высокоэластическое состояние, и минимум в области плато. С увеличением молекулярной массы переход в высокоэластическое состояние смещается в сторону меньших частот. Протяженность плато высокоэластичности пропорциональна числу сегментов в степени 2,4. Переход от высокоэластического состояния к стеклообразному не зависит от молекулярной массы полимера. Соотношение между G'_p и максимальным значением $G''_{\text{макс}}$ приведено ниже:

$$G''_{\text{макс}} = 0{,}32 G'_p$$

Оно лучше согласуется с экпериментальными данными [формула (3.41)], чем соотношение между $G''_{\text{макс}}$ и G'_p, вытекающее из модели БМО [формула (3.39)].

Еще два теоретических результата представляют общий интерес. Это — вывод о том, что в условиях установившегося течения первая разность нормальных напряжений пропорциональна квадрату касательных напряжений (подробно этот вопрос рассматривается в следующей главе), а также соотношение между критической молекулярной массой M_c и молекулярной массой динамического сегмента (отрезка цепи между соседними зацеплениями) M_e, имеющие вид $M_c = 2M_e$. Оба эти результата хорошо согласуются с многочисленными известными экспериментальными данными.

Что касается сопоставления теоретически предсказываемых зависимостей $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ с результатами эксперимента, то прежде всего должно быть отмечено качественное совпадение общего вида рассчитанных динамических функций и характера влияния на них молекулярной массы с тем, что известно в этом отношении для реальных концентрированных растворов, расплавов и несшитых эластомеров. Количественного совпадения результатов расчета и эксперимента удается достичь в областях вязкотекучего и высокоэластического состояний.

В теории Покровского, как и во многих других молекулярно-кинетических теориях, влияние температуры выражается через зависимости от нее факторов приведения — слабую температурную зависимость модуля на плато G'_p и сильную — характерного времени релаксации θ^R. Но дополнительным фактором, рассмотренным в излагаемой теории, является изменение с температурой числа динамических

сегментов в цепи, чему отвечает смещение динамических функций, не связанное с влиянием температуры на G_p' и времена релаксации. По-видимому, это обстоятельство может быть существенным не только при анализе теоретических результатов, но и при конкретной обработке экспериментальных данных, полученных в широком интервале температур, с помощью обычного метода температурно-временной (частотной) суперпозиции, где указанный эффект обычно не рассматривается.

В заключение следует отметить, что по своим основным количественным выводам теория Покровского близка к теории Грессли, которая излагается в следующем разделе.

3.8. Модель «сетки» Лоджа. Модель «сетки» цепей, связанных флуктуационными узлами взаимодействий, является эквивалентным представлением реальной структуры концентрированных растворов полимеров в блоке. В изложенных выше теориях рассмотрение механических свойств сетки проводилось путем введения понятия об эффективном коэффициенте трения в узлах, в которых взаимодействуют концы динамических сегментов цепи. А. Лодж * проанализировал непосредственно модель самой сетки, принимая в качестве основной ее характеристики скорость образования узла между цепями a и b и время его существования до распада. Тогда число узлов, сохраняющееся в единице объема в момент времени t по отношению к раннему моменту времени t', пропорционально величине $N^*(t-t')$, равной

$$N^*(t-t') = \sum_{a,\,b} L_{a,\,b}\, e^{-(t-t')/\theta_{a.\,b}}$$

где $L_{a,b}$ — скорость образования узла цепями a и b; $\theta_{a,b}$ — временная константа, характеризующая скорость распада узла, который имеет смысл времени релаксации соответствующего зацепления.

Напряжения, которые выдерживает сетка в каждый момент времени, пропорциональны N^*, вследствие чего через N^* выражается функция памяти μ, входящая в реологическое уравнение состояния среды. Зависимость напряжений от деформации описывается с помощью интегрального выражения, в которое в качестве ядра входит функция памяти, как обычно в линейной теории вязкоупругости (см. гл. 1). Таким образом, теория Лоджа указывает, что память к предыстории деформирования связана с существованием в материале флуктуационных узлов. Значения констант $L_{a,b}$ и $\theta_{a,b}$ в теории не конкретизируются. Если принять, что все значения $\theta_{a,b}$ равны между собой, либо что могут образовываться узлы только одного типа (т. е. что все $L_{a,b}$, кроме какого-то одного, равны нулю), то формула для N^* сводится к одной экспоненте и весь релаксационный спектр вырождается в одно время релаксации. Тогда модель

* Lodge A. S., Rheol. Acta, 1968, v. 7, № 4, p. 379—392; 1971, v. 10, № 4, p. 539—553.

Лоджа переходит в старую модель сетки, предлагавшуюся М. Грином и А. Тобольским еще в 1946 г. Другими словами, соотношение между моделями сетки Лоджа и Грина — Тобольского такое же, как между теорией линейной вязкоупругости и простейшей максвелловской моделью вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации.

В дальнейшем модель сетки развивалась в двух направлениях. Во-первых, исходное положение теории о том, что распределение расстояний между узлами флуктуационной сетки описывается вероятностным законом Гаусса, было обобщено с тем, чтобы включить в рассмотрение «негауссовы» члены распределения расстояний (М. Ямамото). Это приводит к появлению квадратичных членов в зависимости напряжения сдвига от скорости деформации и предсказанию некоторых нелинейных эффектов. Однако и в этом случае вязкоупругие свойства модели не конкретизируются, так что теория оставляет возможность свободы выбора формы релаксационного спектра и, следовательно, вида всех вязкоупругих функций. Во-вторых, было высказано предположение (А. Кей) о том, что вероятность образования узлов или время их жизни зависят от действующего напряжения. Это предположение, существенно обобщающее теорию Лоджа, позволяет описать различные нелинейные эффекты, в частности явление аномалии вязкости. Однако этот подход связан с произвольным выбором вида функции, которая призвана учитывать влияние напряжений на параметры, характеризующие свойства узлов флуктуационной сетки. Это направление развития модели сетки, отличаясь большой гибкостью, не позволяет конкретизировать предсказания относительно вида вязкоупругих свойств среды.

Хотя в модели сетки используются иные посылки, нежели в модели «ожерелья», между ними может быть установлено соответствие. Физическим основанием для этого является то, что возрастание сопротивления перемещению сегментов цепи в модели «ожерелья» связано с представлением о трении в узлах сетки зацеплений. Однако геометрия движения цепи в сопоставляемых случаях различна: в модели сетки каждая цепь смещается афинно деформации тела как целого (подобно тому, как это происходит в эластомере, связанном сеткой химических связей), в модели «ожерелья» цепь перемещается целиком относительно своего окружения. Тем не менее соотношения между макроскопическими напряжениями и деформациями в модели «ожерелья» совершенно такие же, как в модели сетки, т. е. представляются общим для обоих случаев уравнением линейной теории вязкоупругости. При этом использование модели «ожерелья» имеет то преимущество, что позволяет в конкретной форме выразить значения времен релаксации в спектре. Тогда выражение для функции памяти в модели сетки заменяется эквивалентным ему, но более конкретным выражением

$$\mu(t) = \nu kT \sum_p \theta_p^{-1} e^{-t/\theta_p}$$

где ν — число макромолекул в единице объема; θ_p — значения времен релаксации, рассчитываемые для модели «ожерелья» в том или ином ее обобщенном варианте.

Аналогия между основными соотношениями, получаемыми в моделях сетки и «ожерелья», позволяет связать скорость образования и длительность существования узлов сетки с измеряемыми временами релаксации системы. Значение этого результата состоит еще и в том, что он дает основание при построении механических (или молекулярно-кинетических) моделей и теорий не только разбавленных, но и концентрированных растворов полимеров ограничиваться рассмотрением поведения единичной цепи, разбиваемой на динамические сегменты. Трение при движении каждого из этих сегментов в однородной среде, окружающей цепочку, моделирует не только сопротивление перемещению макромолекулы в низкомолекулярном растворителе, но и взаимодействие данной цепочки с остальными, с которыми она образует сетку флуктуационных контактов (физических взаимодействий любого типа). Конкретные особенности строения системы должны учитываться правильным выбором закона трения. В простейшем случае это может быть линейный закон Ньютона — Стокса, а для концентрированных растворов может вводиться некоторый постоянный или переменный эффективный коэффициент трения. Конкретная форма закона трения может быть либо априорной, либо найденной из каких-либо физических соображений. Но в любом случае существует возможность рассматривать поведение отдельной макромолекулярной цепи для моделирования проявления вязкоупругих (релаксационных) свойств любых полимерных систем, включая концентрированные растворы и расплавы полимеров.

3.9. Модель Грессли *. Общий подход многих молекулярно-кинетических моделей концентрированных растворов и расплавов полимеров, восходящий к модели КРС, связан с предположением о коррелированности движений сегментов, составляющих макромолекулу.

У. Грессли обращает внимание на то, что в действительности такая корреляция не может осуществляться из-за множественности межмолекулярных взаимодействий. Он предполагает, что вязкое сопротивление должно быть пропорционально не разности скоростей сегмента и среды в данной точке, а скорости относительного движения двух центров масс взаимодействующих макромолекул. Поэтому сила вязкого сопротивления перестает быть гладкой функцией координат точек, в которых располагаются сегменты. Конкретные расчеты были выполнены У. Грессли для упрощенной модели некоррелированных сопротивлений движению сегментов, представляющей собой набор шариков, соединенных через свой упругий элемент (пружину) с центром масс и удаленных от него на некоторое среднее расстояние.

* Graessley W. W., J. Chem. Phys., 1971, v. 54, № 12, p. 5143—5157.

Существенным обстоятельством в теории Грессли является предположение о зависимости коэффициента упругости пружины K и коэффициента трения (вязкого сопротивления перемещению шарика) ζ от расстояния сегмента до центра масс. При некоторых предположениях (которые, вообще говоря, могут быть различными) У. Грессли

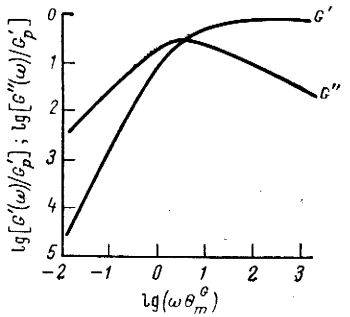


Рис. 3.31. Частотные зависимости компонент динамического модуля в нормированной (безразмерной) форме, рассчитанные для $E = 200$ (по Грессли).

получил все основные количественные результаты своей теории — значения времен релаксации в спектре, динамические функции $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, временную зависимость релаксационного модуля, выражения для вязкости и равновесной податливости через константы модели. Результаты расчетов (т. е. вязкоупругое поведение модели) зависят от числа зацеплений E, приходящихся на одну макромолекулу. На рис. 3.31 показаны предсказываемые моделью Грессли зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ для $E = 200$, причем компоненты комплексного модуля пронормированы по величине νEkT (где ν — число цепей в единице объема), равной G'_p , а ω — по величине максимального времени релаксации θ^G_m. Дальнейшее возрастание E практически не сказывается на форме динамических функций.

Теоретические расчеты релаксационного модуля $G_R(t)$ для спектра времен релаксации, отвечающего модели Грессли, дают кривую, очень близкую к описываемой формулой

$$G_R(t) \sim \exp(-t/\theta_0)^b$$

где θ_0 и b — константы, причем $b = 0{,}585$, что очень близко к часто наблюдаемому экспериментальному значению, равному 0,6.

Теория Грессли устанавливает ряд интересных соотношений между характерными константами материала. Так, критическая молекулярная масса M_c связывается с молекулярной массой отрезка цепи между соседними зацеплениями M_e формулой $M_e = 0{,}397 \cdot M_c$ [ср. с формулой (3.33)]. Значение модуля потерь в максимуме $G''_{\text{макс}}$ оказывается равным $0{,}332\, G'_p$, что очень близко отвечает экспериментальным данным [см. формулу (3.41)], значение модуля упругости G'_s при частоте, отвечающей максимуму модуля потерь, выражается через G'_p как $G'_s = 0{,}383\, G'_p$. Максимум G'' достигается при частоте, существенно меньшей частоты ω_m, при которой значения G' выходят на плато. Величина ω_m связана с θ^G_m соотношением $\omega_m \theta^G_m = 3{,}32$.

Важную роль в теории Грессли играет понятие о числе зацеплений цепи E. Оно связано с равновесной податливостью I_e, определяющей высокоэластические свойства полимера, и входит в формулу для максимального времени релаксации θ_m^G, которое выражается через вязкость η и E следующим образом:

$$\theta_m^G = 3{,}575\eta/\nu EkT \qquad (3.43)$$

Это понятие, как и в других теориях концентрированных растворов, носит эквивалентный смысл, отражая факт сильного межмолекулярного взаимодействия макромолекул, обусловленного их гибкостью. Согласно физическому смыслу зацеплений E пропорционально произведению концентрации полимера на молекулярную массу (cM). Оригинальным моментом теории Грессли является предполагаемое соотношение между I_e и E. Очевидно, что образование зацеплений предопределяет возможность развития высокоэластических деформаций. Однако если во многих молекулярно-кинетических теориях, начиная с модели КСР, предполагается, что $I_e \sim E$, то по Грессли I_e связана с E более сложной зависимостью вида

$$I_e = \frac{\alpha_1 E}{1+\alpha_2 E} \qquad (3.44)$$

где α_1 и α_2 — эмпирические константы.

Поэтому при малых значениях E, как и в любой теории, $I_e \sim E$, а для высокомолекулярных образцов I_e перестает зависеть от E. Это соответствует важному экспериментальному факту, трудному для объяснения другими теориями, независимости податливости (или модуля высокоэластичности) высокомолекулярных полимеров от их молекулярной массы.

Изложенные выше результаты теории Грессли относились к монодисперсному полимеру. Его попытка обобщить теорию для полидисперсных полимеров не была подвергнута сколько-нибудь детальной экспериментальной проверке. Однако некоторые из теоретических выводов заведомо не согласуются с опытом. Так, теория в очень сильной степени преувеличивает влияние полидисперсности на значения I_e смесей монодисперсных образцов.

3.10. Температурная зависимость протяженности плато высокоэластичности. Плато высокоэластичности на частотной зависимости динамического модуля $G'(\omega)$ ограничено частотами ω_p и ω_f (рис. 3.32, *а*). Границы высокоэластического состояния текучего полимера, определяемые частотами ω_p и ω_f, относятся к изотермическим условиям. Если измерения такого рода повторять при разных температурах, то значения ω_p и ω_f окажутся зависящими от температуры. Тогда можно представить, что существует некоторая зависимость $G'(\omega, T)$, одномерным сечением которой являются изотермические функции $G'(\omega)$. Но можно построить другие сечения этой зависимости, отвечающие условию $\omega = \text{const}$, и рассмотреть G' как функцию температуры (см. рис. 3.32, *б*).

Измерение зависимостей вязкоупругих функций от температуры при постоянном значении выбранной частоты (или любого другого временно́го фактора) представляет собой термомеханический метод исследования полимеров. По одному из вариантов этого метода определяется температурная зависимость релаксационного модуля при

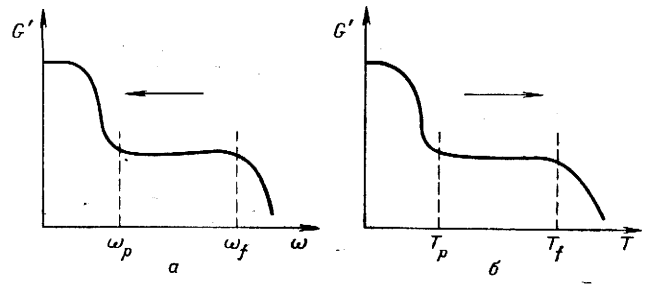


Рис. 3.32. Сечения зависимости $G'(\omega, T)$ для $T = \text{const}$ (*а*) или $\omega = \text{const}$ (*б*). Стрелки показывают направление роста частоты или температуры.

заданной продолжительности релаксации (метод А. Тобольского), по другому — температурная зависимость функции податливости также при выбранной длительности наблюдения (термомеханический метод В. А. Каргина и Т. И. Соголовой *). Может также рассматриваться температурная зависимость модуля упругости G' при выбранной частоте.

По зависимости G' от температуры также определяется длина плато высокоэластичности, но уже не по частотной, а по температурной шкале. Границам плато на рис. 3.32, *б* отвечают значения температур T_p и T_f. Протяженность плато высокоэластического состояния может с равным основанием определяться как область частот, в которой $G' = \text{const}$, или как область температур, в которой выполняется то же условие. Важен, однако, вопрос о связи между $\Delta \lg \omega = \lg(\omega_f/\omega_p)$ и $\Delta T = T_f - T_p$.

С изменением температуры зависимость $G'(\omega)$ качественно не изменяется, хотя частоты ω_p и ω_f сдвигаются и становятся тем более высокими, чем выше температура. Это показано на рис. 3.33, где расстояние между сплошными линиями по вертикали $\Delta \lg \omega$ отвечает протяженности плато высокоэластичности по частотной оси в изотермических условиях, а расстояние по горизонтали ΔT — длине плато высокоэластичности по температурной оси, найденной при $\omega = \text{const}$.

Для того чтобы найти количественное соответствие между величинами ΔT и $\Delta \lg \omega$, необходимо знать уравнения сплошных линий на рис. 3.33, т. е. в конечном счете температурную зависимость времени релаксации — θ_p, отвечающего частоте ω_p, и θ_f, ответственного

* В обычном варианте этого метода измерения производятся при некоторой постоянной нагрузке и определяется не податливость, а изменение размеров образца.

за релаксацию при переходе в область вязкого течения. На основании изложенных в предшествующих разделах соображений о связи релаксационных свойств полимера с его вязкостью нетрудно видеть, что θ_p и θ_f изменяются с температурой аналогично вязкости. Вопрос об общем характере зависимости η (T) был подробно изложен в гл. 2.

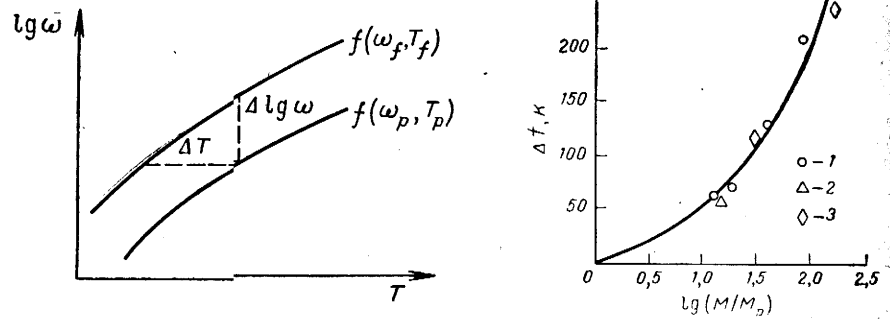


Рис. 3.33. Характер температурных зависимостей частот, отвечающих границам области высокоэластического состояния.

Рис. 3.34. Соотношение между ΔT и отношением (M/M_p) для полибутадиенов (*1*), полистирола (*2*) и кремнийорганического полимера (*3*). (Малкин А. Я., Дзюра Е. А., Виноградов Г. В., ДАН СССР, 1969, т. 188, № 6, с. 1328—1331.)

Здесь для иллюстративных целей можно воспользоваться экспоненциальной формой функции η (T). Тогда

$$\omega_f \approx \theta_f^{-1} \sim \exp(-E/RT_f); \quad \omega_p \approx \theta_p^{-1} \sim \exp(-E/RT_p)$$

где E — энергия активации вязкого течения.

Отсюда следует, что

$$\Delta \lg \omega = \lg(\omega_f/\omega_p) - \frac{E}{2{,}3R}\left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_f}\right) = \frac{E}{2{,}3RT_p} \cdot \frac{\Delta T}{T_p + \Delta T} \qquad (3.45)$$

Формула (3.45) представляет собой выражение для протяженности плато высокоэластичности по частотной шкале, вычисляемой по известной ширине температурной области высокоэластического состояния. Нетрудно записать обратную формулу, выражающую ΔT через $\Delta \lg \omega$:

$$\Delta T = \frac{T_p \cdot \Delta \lg \omega}{(E/2{,}3RT_p) - \Delta \lg \omega} \qquad (3.46)$$

Согласно (3.46) ΔT возрастает неограниченно тогда, когда величина $\Delta \lg \omega$ приближается к $E/2{,}3\,RT_p$. Однако практически это отвечает очень большим значениям $\Delta \lg \omega$. Как общее правило, выполняется неравенство $\Delta \lg \omega \ll E/2{,}3RT_p$. Поэтому соотношение между ΔT и $\Delta \lg \omega$ можно полагать приближенно линейным:

$$\Delta \lg \omega \approx \left(E/2{,}3RT_p^2\right) \Delta T \qquad (3.47)$$

Исходя из формулы (3.45) и учитывая соотношение (3.34а), можно связать протяженность температурной области, отвечающей высокоэластическому состоянию, с молекулярной массой полимера:

$$\lg(M/M_p) = \frac{E}{2{,}3RT_p\alpha} \cdot \frac{\Delta T}{T_p + \Delta T} \qquad (3.48)$$

или

$$\lg(M/M_p) = B\,\Delta T/(C + \Delta T) \qquad (3.49)$$

где B и C — постоянные.

Зависимость такого типа теоретически была впервые получена В. А. Каргиным и Г. Л. Слонимским на основании анализа поведения модели КСР. Экспериментальные данные, иллюстрирующие зависимость ΔT от отношения (M/M_p) для разных полимеров, показаны на рис. 3.34; линия, проведенная на этом рисунке, описывается уравнением (3.49) со значениями констант: $B = 3{,}22$; $C = 122$ и $B/C = 2{,}6 \cdot 10^{-2}$. Полученная зависимость ΔT от (M/M_p) оказалась универсальной для исследованной группы полимеров, хотя это, вообще говоря, не следует из теоретического соотношения (3.48).

4. Корреляция динамических режимов деформирования и стационарного течения полимерных систем

4.1. Введение. При исследовании реологических свойств текучих полимерных систем экспериментально было установлено соответствие (или корреляция) форм функций, характеризующих их свойства при установившихся режимах сдвигового течения (т. е. зависимостей касательных τ и первой разности нормальных σ напряжений от скорости сдвига $\dot\gamma$), и функций, описывающих динамические свойства системы [т. е. G' (ω) и G'' (ω)]. Вместо напряжений могут рассматриваться их коэффициенты $\eta = \tau/\dot\gamma$ и $\zeta = \sigma/2\dot\gamma^2$, которые сопоставляются с динамической вязкостью $\eta' = G''(\omega)/\omega$ и отношением $A_G = G'/\omega^2$ соответственно. При этом существенно следующее. Зависимость динамических функций от частоты определяется в области малых амплитуд, когда эти функции не зависят от амплитуды, т. е. при малых деформациях. Динамические характеристики сопоставляются с зависимостями, измеряемыми на установившихся режимах течения, в условиях, при которых деформации могут быть неограниченно большими. Это значит, что устанавливается корреляция линейных (динамических) режимов с режимами, которые могут быть существенно нелинейными (установившееся течение).

При сопоставлении динамических и стационарных свойств полимерных систем следует иметь в виду, что τ $(\dot\gamma)$ и G' (ω) характеризуют интенсивность диссипации работы внешних сил, а σ $(\dot\gamma)$ и G' (ω)— эластичность системы, т. е. ее способность запасать работу

внешних сил. Именно этим в самом общем смысле объясняется существование корреляции между соответствующими функциями.

Рассматриваемый вопрос имеет два связанных между собой аспекта. С одной стороны, установление аналитической связи между названными выше функциями может быть удобным экспериментальным приемом перехода от одних характеристик полимерной системы к совершенно иным. С другой стороны, существование корреляции между различными характеристиками системы, являясь общей особенностью реологических свойств полимеров, может использоваться как важный факт, на соответствие с которым должны проверяться реологические теории, модели и уравнения состояния.

4.2. Феноменологические теории. Линейная теория вязкоупругости предсказывает существование некоторых, вообще говоря, нелинейных зависимостей G' и G'' от частоты; конкретная форма этих зависимостей определяется особенностями релаксационного спектра данной системы. Касательное напряжение линейно зависит от скорости сдвига. Поэтому здесь нельзя ожидать никакой корреляции между функциями $\eta'(\omega)$ и $\eta(\dot\gamma)$. Единственным исключением является предельная точка

$$\eta_0 = \lim_{\omega\to 0}\eta' = \int_0^\infty \theta F(\theta)\,d\theta$$

Обобщение линейной теории вязкоупругости на случай больших деформаций позволяет рассмотреть вопрос о возможных формах корреляции стационарных и динамических характеристик полимерных систем. Как указывалось в гл. 2, в зависимости от формы примененного дифференциального оператора получаются различные предсказания относительно формы зависимостей $\tau(\dot\gamma)$ и $\sigma(\dot\gamma)$. Однако при этом функции $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ оказываются инвариантными к способу описания нелинейных эффектов при установившемся течении. Поэтому применительно к рассматриваемой проблеме корреляции динамических и стационарных характеристик полимерных систем использование дифференциальных операторов сложного строения позволяет модифицировать теоретические предсказания относительно стационарных характеристик, т. е. функций $\tau(\dot\gamma)$ и $\sigma(\dot\gamma)$, но не влияет на вид функций $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, которые определяются только выбором значений констант используемой реологической модели.

Использование линейного оператора Олдройда D_O для описания соотношений между компонентами тензора напряжений и скоростью деформации при сопоставлении стационарных и динамических свойств вязкоупругих сред приводит к тому *, что зависимость τ от $\dot\gamma$ остается линейной, но дополнительным геометрическим эффектом оказывается появление при сдвиговом течении нормальных

* Леонов А. И., Малкин А. Я., Изв. АН СССР, Сер. Мех. жидкости и газа, 1968, № 3, с. 184—189.

напряжений. Теория предсказывает квадратичный характер зависимости σ от $\dot\gamma$ и совпадение σ с $2G'$ в предельном случае при $\omega \to 0$.

Для того чтобы сравнить предсказания, вытекающие из использования других дифференциальных операторов, целесообразно получить выражения $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ для дискретного распределения времен релаксации, описываемого операторным уравнением (1.104). Соответствующие вычисления приводят к формулам

$$\begin{cases} G'(\omega) = \dfrac{N(\omega)\cdot Q(\omega) - M(\omega)\cdot P(\omega)}{[P(\omega)]^2 + [Q(\omega)]^2} \\ G''(\omega) = \dfrac{N(\omega)\cdot Q(\omega) + M(\omega)\cdot P(\omega)}{[P(\omega)]^2 + [Q(\omega)]^2} \end{cases} \tag{3.50}$$

где

$$\begin{cases} M(\omega) = A_2\omega^2 - A_4\omega^4 + A_6\omega^6 - \ldots \\ N(\omega) = A_1\omega - A_3\omega^3 + A_5\omega^5 - \ldots \\ P(\omega) = B_0 - B_2\omega^2 + B_4\omega^4 - \ldots \\ Q(\omega) = B_1\omega - B_3\omega^3 + B_5\omega^5 - \ldots \end{cases}$$

Коэффициенты A_i и B_i представляют собой набор значений параметров, входящих в операторное уравнение (1.104).

Формулы (3.50) легко сопоставляются с зависимостями $\tau(\dot\gamma)$ и $\sigma(\dot\gamma)$, полученными в разделе 5.10 гл. 2 для различных дифференциальных операторов.

Применение оператора Яуманна к операторному уравнению вязкоупругой жидкости дает зависимости $\tau(\dot\gamma)$ и $\sigma(\dot\gamma)$ [см. формулы (2.51) и (2.52)], совпадающие с результатами вычисления $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ при замене аргумента $\dot\gamma$ на ω, т. е.

$$\begin{cases} \tau(\dot\gamma) = G''(\omega) \\ \sigma(\dot\gamma) = 2G'(\omega) \end{cases} \quad \text{при} \quad \gamma = \omega \tag{3.51}$$

Форма зависимостей $\tau(\dot\gamma)$ и $\sigma(\dot\gamma)$ определяется релаксационными свойствами системы. Использование яуманновского оператора позволяет естественным способом предсказать такие важнейшие свойства полимерных систем, как нелинейный характер функции $\tau(\dot\gamma)$ и неквадратичный характер функции $\sigma(\dot\gamma)$, связав эти явления с релаксационными свойствами материала; эти эффекты возникают всегда, когда система проявляет вязкоупругие свойства, а корреляция динамических и стационарных характеристик является свойством, внутренне присущим всем вязкоупругим жидкостям.

Применение нелинейного оператора Олдройда (см. гл. 1) в выражениях (3.50) приводит к следующим соотношениям между компонентами динамического модуля и напряжениями в установившемся сдвиговом течении:

$$\begin{cases} \tau(\dot\gamma) = \sqrt{3/2}\,G''(\omega) \\ \sigma(\dot\gamma) = 3G'(\omega) \end{cases} \tag{3.52}$$

Условием сопоставления здесь является $\omega = a\dot{\gamma}$, где $a = \sqrt{2/3}$. Соответствующие формулы для η и ζ имеют вид

$$\begin{cases} \eta(\dot{\gamma}) = \eta'(\omega) \\ \zeta(\dot{\gamma}) = G'(\omega)/\omega^2 \end{cases} \tag{3.52a}$$

Таким образом, использование нелинейного оператора Олдройда приводит в предельном случае ($\dot{\gamma} \to 0$ и $\omega \to 0$) к соотношениям линейной теории вязкоупругости, а при достаточно больших значениях $\dot{\gamma}$ и ω — к корреляции динамических и стационарных функций, но со сдвигом по оси $\lg \omega - \lg \dot{\gamma}$, приблизительно равным 0,09 ед. в логарифмическом масштабе.

Примером использования более сложных реологических уравнений состояния для установления корреляции между динамическими функциями и напряжениями при установившемся течении вязкоупругих жидкостей являются результаты, полученные И. Пао *. В его теории при записи реологических уравнений состояния использовался тензор больших деформаций по Грину и обратный ему тензор Фингера, а переход к фиксированной системе координат производился с помощью яуманновской производной. Введение суммы двух мер больших деформаций привело к формулировке реологического уравнения состояния, из которого были получены иные по сравнению с рассмотренными выше выражения для $\tau(\dot{\gamma})$ и $\sigma(\dot{\gamma})$, которые, однако, также связаны с релаксационным спектром системы. И. Пао получил следующие соотношения между $\tau(\dot{\gamma})$, $\sigma(\dot{\gamma})$ и динамическими функциями:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{(G')^2 + (G'')^2}{G''} \\ \sigma &= 2G' \cdot \frac{(G')^2 + (G'')^2}{(G'')^2} \end{aligned} \quad \text{при } \omega = \dot{\gamma} \tag{3.53}$$

Величина $G''/[(G')^2 + (G'')^2]$ представляет собой податливость потерь при сдвиге I'', а $[(G')^2 + (G'')^2]/(G'')^2 = \sin^2\delta$, где δ — угол механических потерь. Поэтому формулы (3.53) можно записать следующим образом:

$$\begin{cases} \tau = G''/\sin^2\delta = (I'')^{-1} \\ \sigma = 2G'/\sin^2\delta \end{cases} \quad \text{при } \omega = \dot{\gamma} \tag{3.53a}$$

В качестве последнего типичного примера использования дифференциальных операторов сложного строения для установления корреляции между напряжениями при установившемся сдвиговом течении и компонентами динамического модуля можно привести результаты, следующие из модели Т. Сприггса **.

* Pao Y.-H., J. Appl. Phys., 1957, v. 28, № 5, p. 591—598; J. Polymer Sci., 1962, v. 61, № 172, p. 413—448.

** Spriggs T. W., Chem. Eng. Sci., 1965, v. 20, № 11, p. 931—940; см. также гл. 1, раздел 9.3 настоящей книги.

Динамические функции вязкоупругой жидкости, отвечающие этой модели, выражаются следующим образом:

$$\begin{cases} G'(\omega) = \dfrac{\eta_0}{\theta\zeta(\alpha)} \displaystyle\sum_{p=1}^{\infty} \frac{(\omega\theta)^2}{p^{2\alpha} + (\omega\theta)^2} \\ G''(\omega) = \dfrac{\eta_0}{\theta\zeta(\alpha)} \displaystyle\sum_{p=1}^{\infty} \frac{(\omega\theta)^2}{p^{2\alpha} + (\omega\theta)^2} p^{\alpha} \end{cases} \tag{3.54}$$

Касательное напряжение и разность нормальных напряжений в модели Сприггса имеют вид

$$\begin{cases} \tau(\dot{\gamma}) = \dfrac{\eta_0}{c\theta\zeta(\alpha)} \displaystyle\sum_{p=1}^{\infty} \frac{(c\dot{\gamma}\theta)}{p^{2\alpha} + (c\dot{\gamma}\theta)^2} \cdot p^{\alpha} \\ \sigma(\dot{\gamma}) = \dfrac{2\eta_0}{c^2\theta\zeta(\alpha)} \displaystyle\sum_{p=1}^{\infty} \frac{(c\dot{\gamma}\theta)^2}{p^{2\alpha} + (c\dot{\gamma}\theta)^2} \end{cases} \tag{3.55}$$

Константа c выражается через независимый параметр модели ε:

$$c^2 = \frac{1}{3}(2 - 2\varepsilon - \varepsilon^2)$$

Если $\varepsilon = -1$, то $c = 1$ и модель Сприггса сводится к модели вязкоупругой жидкости с яуманновской производной и известным распределением времен релаксации; при этом $\dot{\gamma} = \omega$.

Однако, если $\varepsilon \neq -1$, то сопоставление полученных формул показывает, что в общем случае корреляция между компонентами динамического модуля и напряжениями τ и σ принимает следующую форму:

$$\begin{cases} \tau(\dot{\gamma}) = c^{-1}G''(\omega) \\ \sigma(\dot{\gamma}) = 2c^{-2}G'(\omega) \end{cases} \quad \text{при} \quad \omega = c\dot{\gamma} \tag{3.56}$$

или

$$\begin{cases} \eta(\dot{\gamma}) = \eta'(\omega) \\ \zeta(\dot{\gamma}) = G'(\omega)/\omega^2 \end{cases} \quad \text{при} \quad \omega = c\dot{\gamma} \tag{3.56a}$$

Таким образом, теория Сприггса предсказывает, что стационарные и динамические характеристики эквивалентны по форме, но сдвинуты друг относительно друга вдоль оси $\lg \omega - \lg \dot{\gamma}$ на величину $\lg c$, являющуюся внутренним параметром системы.

Использование различных форм записи реологических уравнений состояния в конвективной системе координат с последующим преобразованием этих уравнений в неподвижную систему координат с помощью тех или иных дифференциальных операторов позволяет получать самые различные формы корреляции стационарных и динамических характеристик упруговязких систем. При

определенных предположениях относительно численных значений констант, входящих в реологические уравнения состояния, получаются соотношения (3.51), (3.53), (3.56).

4.3. Молекулярные модели. Молекулярно-кинетические теории полимерных систем основаны, в сущности, на анализе поведения тех же самых механических моделей и их комбинаций, которые используются при построении рассмотренных выше феноменологических моделей. Поэтому основные результаты, получаемые при обоих подходах, практически совпадают. Основное различие между молекулярными и феноменологическими теориями состоит в том, что те константы реологических уравнений, которые при чисто феноменологическом подходе выступают как эмпирические постоянные, в молекулярных моделях связываются с характеристиками полимерных цепей — их длиной, жесткостью и т. п.

Молекулярные модели и их динамические характеристики были рассмотрены в предшествующих разделах настоящей главы. Изложенные там результаты могут быть использованы для сопоставления динамических и стационарных характеристик полимерных систем.

Согласно модели «ожерелья» (теории КСР) полимерная цепочка, обладающая спектром времен релаксации, не проявляет аномалии вязкости, равно как и нормальных напряжений. Поэтому, как и в линейной теории вязкоупругости, при рассмотрении этой модели вопрос о корреляции динамических и стационарных характеристик системы решается отрицательно, за исключением тривиального случая $\eta'(0) = \eta_0$, когда $\omega \to 0$.

Существенное обобщение модели КСР было достигнуто ее распространением на случай больших деформаций. Это потребовало введения дифференциальных операторов, рассматриваемых при анализе кинематики сплошной среды и использованных для построения нелинейных теорий вязкоупругости. Этим способом были получены все те же результаты, что и при обсуждении феноменологических моделей. Такой подход предполагает решение проблемы корреляции динамических и стационарных характеристик вязкоупругих свойств полимерных систем не в рамках собственно молекулярных представлений, а путем привлечения идей о геометрической нелинейности как причине наблюдаемых эффектов. Поэтому естественно, что применение яуманновской производной в модели КСР приводит к соотношению: $\eta'(\omega) = \eta(\dot\gamma)$ при $\omega = \dot\gamma$, а использование тензоров Грина и Фингера для описания больших деформаций — к получению соотношений, вытекающих из теории И. Пао.

С иных позиций проблема соответствия динамических и стационарных характеристик полимерных систем рассматривается Ф. Бики, который исходит из модели пористого молекулярного клубка, вращающегося в потоке при сдвиговом течении. Как это было показано при рассмотрении вязкоупругих свойств такой модели (см. раздел 1.3 настоящей главы), колебания сегментов обусловливают как эффект аномалии вязкости, так и возникновение релаксационного спектра. Это приводит к простой форме корреляции между зависимостями

$\eta(\dot\gamma)$ и $\eta'(\omega)$, а именно: $\eta(\dot\gamma) = \eta'(\omega)$, отвечающей соотношению (3.51).

Таким образом, в отношении корреляции динамических функций и напряжений при установившемся течении молекулярно-кинетические модели не позволяют получить результаты, отличные от тех, которые дают феноменологические теории.

4.4. Экспериментальные результаты. Корреляция динамических и стационарных характеристик полимерных систем была обнаружена в 1954 г. в работах В. Филиппова, Т. де-Уитта с соавторами и Дж. Ферри с соавторами, которые провели независимые измерения функций $\eta(\dot\gamma)$ и $\eta'(\omega)$ для ряда растворов полимеров Вопрос о корреляции нормальных напряжений и модуля G' для растворов полимеров был поставлен Г. Марковицем в 1957 г.

Общей экспериментально наблюдаемой закономерностью в отношении корреляции зависимостей, характеризующих динамические функции и напряжения при установившемся сдвиговом течении, является совпадение значений η_0 с η' и ζ_0 с G'/ω^2 в области малых значений аргументов, когда $\tau \sim \dot\gamma$ и $\sigma \sim \dot\gamma^2$. При возрастании $\dot\gamma$ и ω функции $\tau(\dot\gamma)$ и $G''(\omega)$, с одной стороны, и функции $\sigma(\dot\gamma)/2$ и $G'(\omega)$, с другой стороны, начинают постепенно расходиться, так что при условии сопоставления $\dot\gamma = \omega$ наблюдаются неравенства $\tau > G''$ и $\sigma/2 > G'$, хотя по порядку величины η и η' близки друг к другу. Поэтому предсказания теорий, в которых использовалась яуманновская производная, дают не более чем качественную оценку характера корреляции между $\eta(\dot\gamma)$ и $\eta'(\omega)$. Хотя в отдельных экспериментах наблюдалось неплохое соответствие $\eta(\dot\gamma)$ и $\eta'(\omega)$, это, скорее, следует рассматривать как оценку сравниваемых величин, чем как способ их точного сопоставления.

Невозможность установления прямого соответствия между $\eta(\dot\gamma)$ и $\eta'(\omega)$ заставила искать более сложные методы установления связи между ними. Зависимости $\eta(\dot\gamma)$ и $\eta'(\omega)$, как правило, имеют очень сходный характер, поэтому наиболее распространенной в литературе формой установления соответствия между $\eta(\dot\gamma)$ и $\eta'(\omega)$ были попытки совмещения графиков этих зависимостей путем их сдвига вдоль оси $\lg\dot\gamma$—$\lg\omega$ до совпадения. Это отвечает такой форме корреляции η и η': $\eta(\dot\gamma) = \eta'(\omega)$ при $\dot\gamma = C\omega$ (где C — константа).

В зависимости от природы исследуемой системы и диапазона охваченных измерениями скоростей сдвига и частот значения коэффициента C варьировались от 1, что отвечает простейшей форме использования яуманновской производной, до 5,3. В действительности, значение C не является константой материала, а несколько увеличивается при возрастании скорости сдвига и частоты, примерно в диапазоне от 1 до 4 *. Такое изменение C наиболее точно соответствует

* Леонов А. И., Малкин А. Я., Ж. прикл. мех. и техн. физ., 1965, № 4, с. 107—110.

экспериментальным данным и указывает тем самым на сложный характер соответствия компонент тензора напряжений в установившемся сдвиговом течении и компонент динамического модуля. Таким образом, равенства $\eta(\dot\gamma) = \eta'(\omega)$ и $\tau = CG''$ при $\dot\gamma = C\omega$ согласуются с экспериментом лишь качественно.

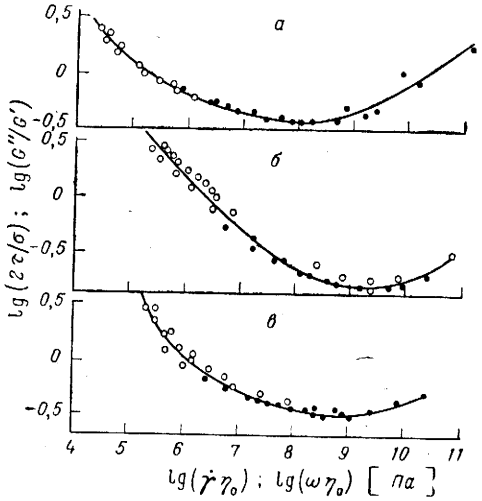


Рис. 3.35. Сопоставление зависимостей $(2\tau/\sigma)$ от $\dot\gamma$ (○) с $\operatorname{tg}\delta$ от ω (●) для полиизобутилена (*а*), бутилкаучука (*б*) и пластифицированного бутилкаучука (*в*). Ось абсцисс нормирована по наибольшей ньютоновской вязкости (Виноградов Г. В., Малкин А. Я. и др. Механика полимеров, 1969, № 1, с. 164—181).

Среди различных вариантов корреляции динамических и стационарных характеристик полимерных систем наибольший интерес представляет эмпирический метод Кокса — Мерца *, согласно которому

$$\eta(\dot\gamma) = \eta^*(\omega) \quad \text{при} \quad \dot\gamma = \omega \tag{3.57}$$

где $|\eta^*| = [(G'/\omega)^2 + (G''/\omega)^2]^{1/2}$ — абсолютное значение комплексной динамической вязкости.

Соотношение (3.57) может быть представлено в другом эквивалентном виде:

$$\tau = |G^*| = G''/\sin\delta \tag{3.57а}$$

Тогда связь между $\sigma(\dot\gamma)$ и динамическими функциями может быть установлена, исходя из (3.57а) и соотношения, выполняющегося для широкого круга полимерных систем ** (рис. 3.35):

$$\operatorname{tg}\delta = 2\tau/\sigma \tag{3.58}$$

Она имеет вид

$$\sigma = 2G'/\sin\delta \tag{3.59}$$

Формулы (3.57) и (3.59) не имеют теоретического обоснования, но лучше всего согласуются с экспериментальными данными **.

* Cox W. P., Merz E. H., J. Polymer Sci., 1958, v. 28, № 118, p. 619—621.

** Виноградов Г. В., Малкин А. Я., «Механика полимеров», 1969, № 1, с. 164—181; Rheol. Acta, 1969, v. 8, № 4, p. 490—496. Яновский Ю. Г., Малкин А. Я. В кн.: Успехи реологии полимеров. Под ред. Г. В. Виноградова. М., «Химия», 1970, с. 52—78.

Для того чтобы проиллюстрировать сравнительные результаты использования различных методов приведения динамической вязкости к эффективной, на рис. 3.36 представлены зависимости $\eta'(\omega)$, $|\eta^*| = \eta'/\sin\delta$ и $\eta''/\sin^2\delta$, которые сопоставляются с экспериментально определенной зависимостью $\eta(\dot\gamma)$. В области низких значений

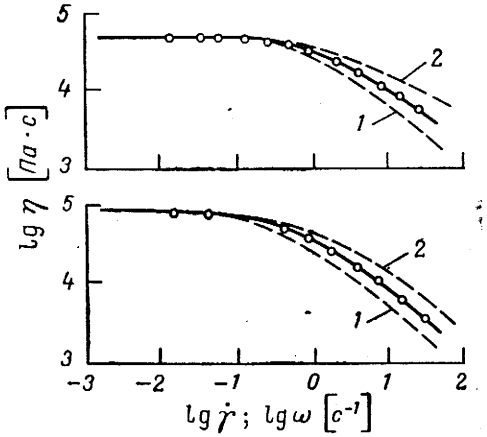


Рис. 3.36. Сопоставление зависимости $\eta(\dot\gamma)$ (сплошные линии) с частотными зависимостями $|\eta^*|$ (○), η' (*1*) и $\eta'/\sin^2\delta$ (*2*) для полиметилметакрилата (*а*) и поливинилацетата (*б*) (Onogi S. e. a., J. Phys. Chem., 1964, v. 68, № 6, p. 1598—1601; J. Polymer Sci., 1966, C, v. 15, p. 81—494; Koll.-Z., 1968, Bd. 222, № 2, S. 110—124).

ω и γ, когда $\sin\delta \approx 1$, все методы приведения дают совпадающие результаты. С выполнением этого же условия ($\delta \approx \pi/2$) связана простота применения метода корреляции η и η' к монодисперсным полимерам, у которых в широкой области напряжений сдвига нелинейные эффекты выражены весьма слабо.

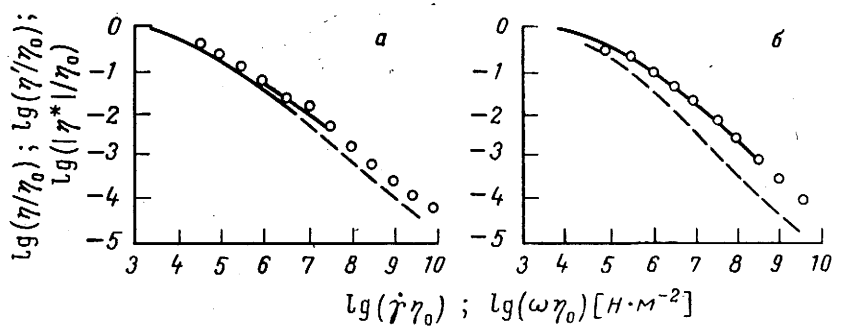


Рис. 3.37. Сопоставление зависимостей $\eta(\dot\gamma)$ (сплошные линии) с зависимостями $|\eta^*|(\omega)$ (точки) для полиизобутилена (*а*) и пластифицированного бутилкаучука (*б*). Пунктирные линии — частотные зависимости динамической вязкости η'.

Надежность сопоставления $\eta(\dot\gamma)$ с $|\eta^*|(\omega)$, а не с другими динамическими характеристиками, при высоких значениях $\dot\gamma = \omega$ иллюстрируется также рис. 3.37, где приведены зависимости $\eta(\dot\gamma)$, $|\eta^*|(\omega)$ и $\eta'(\omega)$ для полиизобутилена и пластифицированного бутилкаучука.

Таким образом, сопоставление $\eta(\dot\gamma)$ с $|\eta^*|(\omega)$ при $\dot\gamma = \omega$ остается в настоящее время наиболее достоверным эмпирическим методом корреляции динамических и стационарных характеристик полимерных систем. Этот важный и справедливый в огромном числе случаев экспериментальный факт должен явиться критерием для оценки адекватности предлагаемых новых феноменологических или молекулярно-кинетических моделей, а также для проверки корректности подбора функций, характеризующих вязкоупругие свойства тех или иных конкретных материалов.

Ниже приведены различные формы корреляции между динамическими стационарными характеристиками свойств упруговязких сред:

Формы корреляции напряжений и компонент динамического модуля		Условие сравнения
$\tau(\dot\gamma) = G''(\omega);$	$\sigma(\dot\gamma) = 2G'(\omega)$	$\dot\gamma = \omega$
$\tau(\dot\gamma) = \sqrt{3/2}G''(\omega);$	$\sigma(\dot\gamma) = 3G'(\omega)$	$\dot\gamma = \sqrt{3/2}\omega$
$\tau(\dot\gamma) = G''(\omega)/\sin^2\delta(\omega);$	$\sigma(\dot\gamma) = 2G'(\omega)/\sin^2\delta(\omega)$	$\dot\gamma = \omega$
$\tau(\dot\gamma) = C^{-1}G''(\omega);$	$\sigma(\dot\gamma) = 2C^{-2}G'(\omega)$	$\dot\gamma = C^{-1}\omega$
$\tau(\dot\gamma) = G''(\omega)/\sin\delta(\omega);$	$\sigma(\dot\gamma) = 2G'(\omega)/\sin\delta(\omega)$	$\dot\gamma = \omega$

Существование корреляции компонент динамического модуля и компонент тензора напряжений представляет собой эффект, специфичный для полимерных систем, обладающих вязкоупругими свойствами и способных к течению. Этот эффект не наблюдается у других неньютоновских систем, например у пластичных дисперсных систем на основе низкомолекулярных соединений, загущенных твердым наполнителем.

5. Релаксационные свойства полимеров при течении и больших деформациях

5.1. Изменение динамических характеристик вязкоупругих материалов при установившемся сдвиговом течении. Многие специфические свойства полимерных систем обусловлены влиянием деформирования на их релаксационные характеристики. Сущность этого явления состоит в том, что при течении среда подвергается непрерывному внешнему воздействию, характерное время которого определяется величиной $\dot\gamma^{-1}$ (или характерная частота — величиной $\dot\gamma$). Релаксационный спектр системы состоит из набора времен релаксации, распределенных в широком диапазоне значений. Поэтому существуют времена релаксации, много большие $\dot\gamma^{-1}$. По отношению к таким характерным временам релаксация происходить не успевает, и воздействие на систему приводит к тому, что в квазистационарных узлах взаимодействия макромолекул накапливаются большие нерелаксирующие нагрузки, что приводит к разрушению этих узлов.

Напротив, для быстрых релаксационных процессов, для которых $\theta_p \ll \dot\gamma^{-1}$, наложение деформирования несущественно и поэтому соответствующие области релаксационного спектра остаются не затронутыми при деформировании. Наконец, существует область релаксационного спектра с временами релаксации, по порядку близкими $\dot\gamma^{-1}$; в этой области приложение деформации вызывает изменение характера релаксационных процессов тем более сильное, чем больше θ_p.

Такая качественная картина изменений релаксационных свойств полимерной системы при наложении установившегося сдвигового течения приобретает количественную наглядность, если измерять динамические функции [зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$] при одновременном наложении, например, установившегося течения и гармонических колебаний.

Возможны две основные схемы измерений динамических функций материала при наложении установившегося течения: гармоническое деформирование с малыми амплитудами, осуществляемое параллельно или ортогонально направлению течения.

Если на установившееся течение накладываются параллельные ему гармонические колебания с малыми амплитудами, то скорость сдвига $\dot\gamma$ изменяется по закону

$$\dot\gamma = \dot\gamma_0 + \xi\omega\cos\omega t$$

где $\dot\gamma_0$ — скорость сдвига в условиях установившегося сдвигового течения; ξ — амплитуда малых деформаций; ω — частота.

В этом случае возникают касательные напряжения, изменяющиеся во времени $\tau(t)$ по закону

$$\tau = \tau_0 + \tau_d\sin(\omega t + \delta)$$

Полагая, как и в отсутствие течения, что амплитуда колебаний напряжения τ_d изменяется пропорционально амплитуде деформации ξ, можно обычным способом ввести динамический модуль $\bar G^*$ и угол механических потерь δ. Обе величины $\bar G^*$ и δ зависят не только от частоты ω, но и от скорости сдвига $\dot\gamma_0$ установившегося течения, т. е. $\bar G^* = \bar G^*(\omega, \dot\gamma_0)$ и $\delta = \delta(\omega, \dot\gamma_0)$. Зависимости $\bar G^*(\dot\gamma_0)$ и $\delta(\dot\gamma_0)$ отражают влияние течения на динамические свойства системы, которые характеризуются функциями $\bar G^*(\omega)$ и $\delta(\omega)$, измеренными при различных значениях параметра $\dot\gamma_0$. Аналогичным образом можно ввести понятие о динамической вязкости в условиях установившегося течения η', которая зависит от $\dot\gamma_0$ и ω.

На основании результатов измерений постоянной компоненты напряжений при гармонических колебаниях можно сформулировать критерий малости амплитуд гармонических колебаний: они должны быть настолько малы, чтобы гармонические колебания не влияли

на отношение $(\tau_0/\dot{\gamma}_0)$, т. е. чтобы «стационарные» характеристики материала не зависели от наложения гармонических колебаний. В этом смысле малые гармонические колебания представляют собой адеструктивный метод исследования материала, с помощью которого удается проследить, как изменяются динамические свойства при

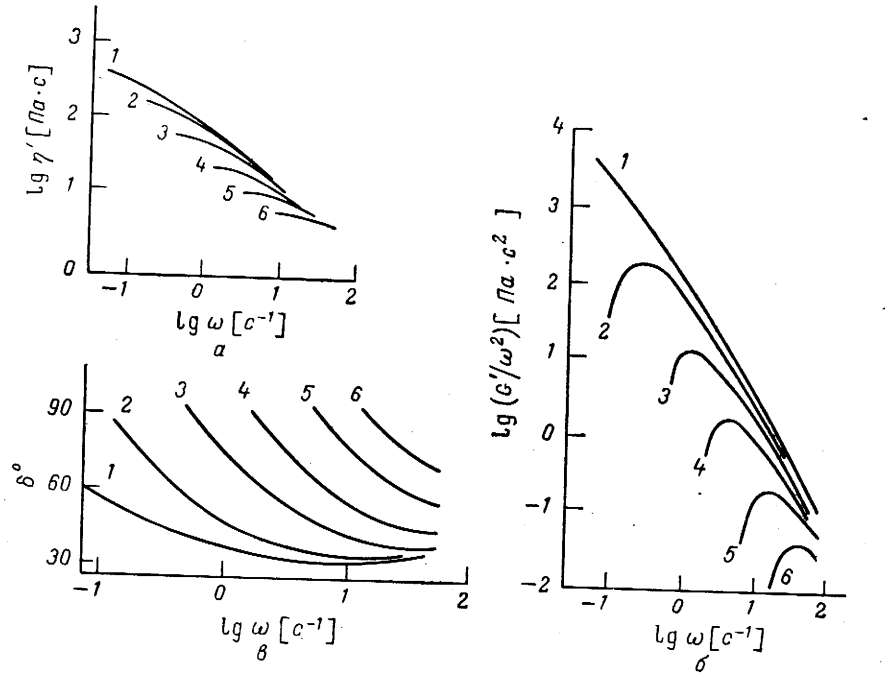


Рис. 3.38. Частотные зависимости динамической вязкости (*а*), параметра (G'/ω^2) (*б*) и угла механических потерь (*в*) для 5%-ного раствора сополимера этилена с пропиленом в декалине при различных скоростях сдвига. Кривые *1—6* относятся к следующим значениям $\lg \dot{\gamma}_0$ в с⁻¹:
— ∞; —0,7; 0; 0,5; 1,0; 1,4 соответственно (Booij H., Rheol. Acta, 1966, v. 5, № 3, p. 215—221)

течении, не оказывая при этом воздействия на сам режим установившегося течения.

Типичные результаты исследований динамических свойств полимера, измеренных при наложении колебаний вдоль направления установившегося течения, показаны на рис. 3.38, где представлены частотные зависимости динамической вязкости η', параметра $A_G = G'/\omega^2$ и угла механических потерь δ при различных градиентах скорости установившегося сдвигового течения. При рассмотрении этого рисунка сразу же обращает на себя внимание своеобразный характер изменения угла механических потерь в зависимости от режима деформирования: с возрастанием $\dot{\gamma}_0$ в области низких частот угол δ увеличивается и при этом существует такая частота, при кото-

рой $\delta = 90°$. Частота ω_0, при которой $\delta = 90°$, зависит от $\dot{\gamma}_0$. Общее соотношение между ω_0 и $\dot{\gamma}_0$ имеет вид *

$$\omega_0 = a\dot{\gamma}_0^b \qquad (3.60)$$

где значения констант a и b зависят от природы конкретного материала (в ранних работах неоднократно приводилось более простое

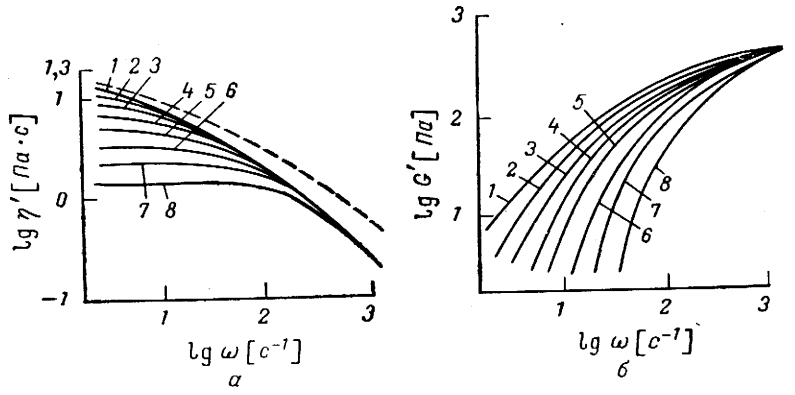


Рис. 3.39. Влияние наложения ортогонального сдвигового течения на зависимости η' (ω) (*а*) и G' (ω) (*б*) для 8,54%-ного раствора полиизобутилена в цетане. Кривые *1—8* соответствуют следующим значениям $\dot{\gamma}_0$ (в с⁻¹):
0,2; 0,36; 12,7; 25,4; 50,9; 102,7; 204,8; 407.
Пунктирная линия соответствует зависимости η ($\dot{\gamma}$), измеренной для установившегося сдвигового течения при $\dot{\gamma} = \omega$ (Simmons J. M., Rheol. Acta, 1968, v. 7, № 2, p. 182—188).

соотношение между ω_0 и $\dot{\gamma}_0$: $\omega_0 = \dot{\gamma}_0/2$, которое, однако, имеет лишь частное значение).

Характерные экспериментальные данные, относящиеся к наложению ортогональных сдвиговых колебаний на установившееся течение, приведены на рис. 3.39. Эти данные качественно вполне аналогичны соответствующим результатам, полученным при колебаниях, совпадающих по направлению с установившимся течением (см. рис. 3.38). Действительно, в области низких частот ($\omega \ll \dot{\gamma}_0$) динамическая вязкость перестает зависеть от частоты, а модуль G' стремится к нулю. При очень высоких частотах ($\omega \gg \dot{\gamma}_0$) зависимость η' (ω) остается нечувствительной к наложению установившегося течения. Все изменения η' и G' происходят в области частот, близких по порядку величины к $\dot{\gamma}_0$.

Таким образом, при течении происходят изменения релаксационных свойств материала, распространяющиеся до тем меньших значений времен релаксации, чем выше скорость деформации в установившемся сдвиговом течении.

Количественная интерпретация экспериментальных данных по влиянию наложенного сдвигового течения на динамические свойства

* Macdonald I. F., Trans. Soc. Rheol., 1973, v. 17, № 3, p. 537—555.

полимерных систем основана на предположении о том, что при градиенте скорости $\dot{\gamma}_0$ изменяется релаксационный спектр материала.

Зависимости $\eta'(\omega)$ и $G'(\omega)$, получаемые при измерении динамических свойств полимерной системы, которая находится в состоянии установившегося сдвигового течения, могут быть поняты и количественно описаны, если принять, что по мере возрастания интенсивности воздействия на материал, выражаемой скоростью деформации, происходит подавление медленных релаксационных процессов, заходящее тем более глубоко по релаксационному спектру, чем выше скорость деформации. Этот вывод наглядно следует из экспериментальных данных, показанных на рис. 3.38 и 3.39, и может быть объяснен такими теориями, в которых учитывается влияние деформирования на скорость релаксационных процессов в материале. В грубой модели для получения качественного представления об особенностях проявлений вязкоупругих свойств среды при ее течении можно принять, что изменение релаксационного спектра происходит ступенчато при θ_0 (где θ_0 — величина порядка $\dot{\gamma}^{-1}$) и мгновенно следует за внешними колебаниями. В более точной модели следует учесть, что в действительности область изменения релаксационного спектра оказывается размытой, а колебания границы задерживаются вследствие тиксотропии полимерных систем. Каждому режиму установившегося течения можно поставить в соответствие релаксационные характеристики, отвечающие этому квазиравновесному состоянию материала.

5.2. Об изменении релаксационного спектра полимера при течении. Уменьшение эффективной вязкости $\eta = \tau/\dot{\gamma}$ и коэффициента нормальных напряжений $\zeta = \sigma/2\dot{\gamma}^2$ при повышении скорости сдвига можно связать с изменением релаксационных свойств полимерных систем, что наглядно подтверждается влиянием наложения сдвигового течения на динамические характеристики материала. При этом можно полагать, что для каждой скорости сдвига при установившемся течении существует свой релаксационный спектр $F(\theta, \dot{\gamma})$, зависящий от $\dot{\gamma}$ и переходящий при $\dot{\gamma} \to 0$ в начальный релаксационный спектр системы $F_0(\theta)$. Тогда зависимости $\eta(\dot{\gamma})$ и $\zeta(\dot{\gamma})$ могут быть представлены в форме

$$\begin{cases} \eta(\dot{\gamma}) = \int_0^\infty \theta F(\theta, \dot{\gamma})\, d\theta \\ \zeta(\dot{\gamma}) = \int_0^\infty \theta^2 F(\theta, \dot{\gamma})\, d\theta \end{cases} \qquad (3.61)$$

С помощью двух записанных интегральных выражений в принципе еще нельзя вычислить функцию $F(\theta, \dot{\gamma})$, но эти формулы могут использоваться как проверочные соотношения, показывающие, насколько удачно предполагаемый характер функции $F(\theta, \dot{\gamma})$ передает

наблюдаемые экспериментально факты. Относительно же вида функции $F(\theta, \dot{\gamma})$ возможны различные гипотезы и предположения.

Так, удовлетворительное соответствие расчета с экспериментом обеспечивается, если учитывать возможность плавного изменения релаксационного спектра в области значений времен релаксации

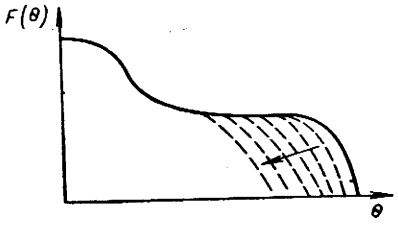


Рис. 3.40. Характер изменения релаксационного спектра $F_0(\theta)$ при возрастании скорости деформации. Направление смещения длинновременной части спектра при возрастании скорости деформации отмечено стрелкой. Пунктирные линии — спектральные функции $F(\theta, \dot{\gamma})$.

порядка $\dot{\gamma}^{-1}$ и предположить, что спектр $F(\theta, \dot{\gamma})$ образуется путем параллельного смещения длинновременной границы начального спектра $F_0(\theta)$ тем большего, чем выше скорость деформации *. Схематично такой характер изменения релаксационного спектра показан на рис. 3.40.

Рассмотрение эффекта аномалии вязкости как следствия изменений релаксационных свойств материала может основываться на различных теоретических представлениях функции $\eta(\dot{\gamma})$. Так, весьма заманчиво использовать для этой цели формулу (2.41), следующую из теории Грессли. Обобщенная форма связи между релаксационными свойствами материала и эффектом аномалии вязкости, описываемым (2.41), имеет вид **

$$\eta(\dot{\gamma}) = \int_0^\infty \theta F_0(\theta) \{h(x)[g(x)]^{2/3}\}\, d\theta \qquad (3.62)$$

где $x = \dot{\gamma}\theta/2$, а функции $h(x)$ и $g(x)$ были получены У. Грессли в его теории аномалии вязкости (см. гл. 2). При $\dot{\gamma} \to 0$ $h(x)[g(x)]^{2/3} = 1$, и формула (3.62) переходит в обычное выражение линейной теории вязкоупругости для η_0. При $\dot{\gamma} > 0$ выражение (3.62) описывает явление аномалии вязкости как следствие изменения релаксационного спектра полимера, причем сравнение (3.61) с (3.62) немедленно приводит к формуле для спектральной функции, измененной деформированием:

$$F(\theta, \dot{\gamma}) = F_0(\theta) \cdot h(\dot{\gamma}\theta/2)\,[g](\dot{\gamma}\theta/2)]^{2/3} \qquad (3.63)$$

Отсюда могут быть получены выражения, описывающие различные нелинейные эффекты, например функции $G'(\omega, \dot{\gamma})$, $G''(\omega, \dot{\gamma})$

* Малкин А. Я. В кн.: Успехи реологии полимеров. Под ред. Г. В. Виноградова. М., «Химия», 1970, с. 171—180.

** Shroff R. N., Shida M., J. Polymer Sci., 1971, C, № 35, p. 153—163; Cote J. A., Shida M., Trans. Soc. Rheol., 1973, v. 17, № 3, p. 401—411.

и др., которые записываются путем замены $F_0(\theta)$ в формулах линейной теории вязкоупругости на $F(\theta, \dot{\gamma})$.

5.3. Зависимость динамических свойств от амплитуды деформации. Важным способом исследования изменений релаксационных свойств полимерных систем при повышении интенсивности воздействия

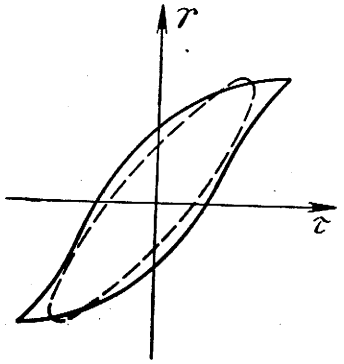


Рис. 3.41. Характер зависимости напряжения от деформации при периодическом деформировании с большими амплитудами (в нелинейной области). Пунктирной линией показан эллипс, наблюдаемый при исследовании материала с линейными вязкоупругими свойствами.

оказались измерения динамических характеристик при больших амплитудах.

Понятие о динамических функциях вводится в теорию вязкоупругости на основании анализа отклика системы на гармонически изменяющееся во времени напряжение или деформацию. При этом предполагается, что существуют такие малые амплитудные значения деформации γ_0 и напряжения τ_0, когда их отношение τ_0/γ_0 не зависит от τ_0 и γ_0, а определяется только частотой. Графическим отражением этого представления является эллиптическая форма фигур, получаемых при записи экспериментальных результатов в координатах $\tau - \gamma$ после исключения времени t, которое играет роль параметра в выражениях для $\tau(t)$ и $\gamma(t)$.

Если амплитуда деформации γ_0 увеличивается, то отклик системы на нагружение постепенно перестает быть линейным, хотя он остается периодическим. Этому отвечает постепенное искажение формы фигуры, получаемой в координатах $\tau - \gamma$, как показано на рис. 3.41. Можно ввести усредненные за цикл характеристики динамических свойств материала при больших амплитудах деформации, определяемые отношением амплитудных значений напряжения к деформации и площадью фигуры на рис. 3.41, которая имеет физический смысл механических потерь за цикл деформирования. Параметрами системы формы отклика на внешнее воздействие можно считать абсолютное значение модуля

$$|G^*| = \tau_0/\gamma_0$$

и угол механических потерь

$$\delta = \arcsin(A\pi/\gamma_0\tau_0)$$

где A — работа, рассеиваемая в виде тепла за каждый цикл деформирования, которая равна площади, ограниченной кривой на рис. 3.41.

Степень нелинейности отклика системы на внешнее воздействие зависит как от величины γ_0, так и от свойств самой полимерной системы. Об этом можно судить, разлагая временную зависимость напряжений в гармонический ряд и сравнивая амплитуды первой и высшей гармоник.

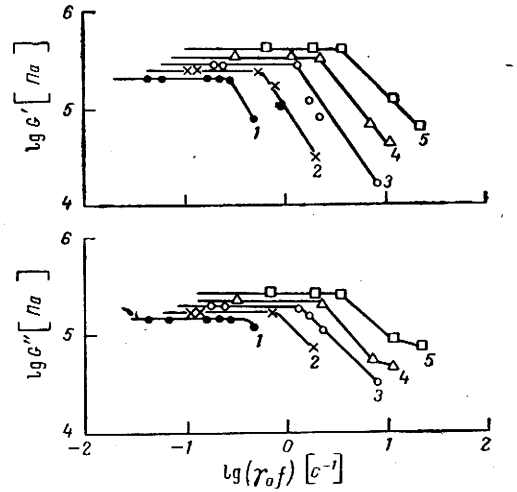


Рис. 3.42. Характер изменения компонент динамического модуля полиизобутилена при гармонических деформациях с различной частотой:
1 — 6 Гц; *2* — 12; *3* — 20; *4* — 32; *5* — 64 Гц (Виноградов Г. В., Яновский Ю. Г., Исаев А. И. В кн.: Успехи реологии полимеров. Под ред. Г. В. Виноградова. М., «Химия», 1970, с. 79—97).

В. Филиппов показал *, что для многих полимерных систем вплоть до очень больших амплитуд порядка нескольких единиц (сотен процентов деформации) кроме первой обнаруживается только третья гармоника, причем отношение амплитуд третьей гармоники к первой не превышает 5%. Это означает, что отклик системы вплоть до очень больших деформаций можно считать линейным и пользоваться для характеристик динамических свойств величинами G' и G'', определенными так, как это делается в области малых амплитуд. Увеличение амплитуды приводит к тому, что обе эти величины G' и G'' становятся зависящими от γ_0 при слабом (часто пренебрежимо малом) отклонении характера изменения напряжения от заданного синусоидального режима деформирования. Такая особенность действия больших амплитуд типична для полимерных систем, способных проявлять очень большие обратимые деформации.

Характер изменения компонент динамического модуля G' и G'' при увеличении амплитуды деформации для различных частот показан на рис. 3.42, из которого видно, что при увеличении амплитуды сверх некоторого критического значения динамические характеристики начинают снижаться в тем большей степени, чем выше γ_0. Это — типичное проявление нелинейности механических свойств полимерной системы при интенсивном внешнем воздействии. Поэтому задание колебаний с большими амплитудами, когда G' и η' зависят от γ_0, перестает быть адеструктивным методом исследования

* Philippoff W., Trans. Soc. Rheol., 1966, v. 10, № 1, p. 317—334.

релаксационных свойств системы и становится фактором, изменяющим ее релаксационные свойства. В этом смысле колебания с большими амплитудами сближаются по характеру воздействия на релаксационные свойства системы с установившимся сдвиговым течением; в обоих случаях происходит снижение вязкости системы

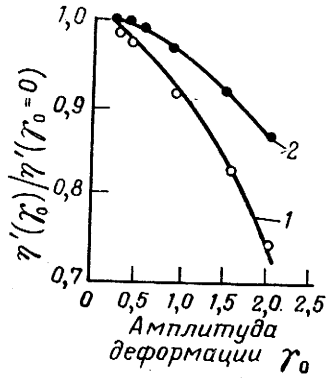


Рис. 3.43. Уменьшение динамической вязкости η' раствора полиизобутилена в декалине при возрастании амплитуды деформации γ_0 при постоянной частоте колебаний $\omega = 314\ с^{-1}$, наложенных в ортогональном направлении на установившееся сдвиговое течение при скорости сдвига 51 $с^{-1}$ (1) и 203,5 $с^{-1}$ (2) (Simmons J. M., Rheol. Acta, 1968, v. 7, № 2, p. 184—188).

соответственно эффективной вязкости η и динамической вязкости (η') и ее жесткости (коэффициента нормальных напряжений и модуля упругости).

Зависимости $G'(\gamma_0)$ и $G''(\gamma_0)$, показанные на рис. 3.42, вполне типичны для однокомпонентных полимерных систем. Введение наполнителя приводит к тому, что нелинейность режима деформации начинает наблюдаться при существенно меньших амплитудах, чем для ненаполненных полимеров.

Уменьшение значений динамических характеристик η' и G' полимерных систем с повышением амплитуды деформаций происходит не только тогда, когда колебания создаются в покоящемся материале, но и при одновременном воздействии колебаний и установившегося течения. Из рис. 3.43 видно, что при одной и той же амплитуде воздействие ортогональных колебаний на динамическую вязкость тем меньше, чем выше скорость деформации. Это обусловлено тем, что течение само по себе приводит к снижению динамической вязкости, и поэтому увеличение амплитуды оказывается лишь дополнительным фактором влияния на релаксационные свойства системы по отношению к более сильному воздействию сдвигового течения.

Аналогично тому, как при установившемся сдвиговом течении изменение релаксационных свойств полимерной системы определяется скоростью деформации, при гармонических колебаниях с большими амплитудами определяющим фактором является амплитуда скорости деформации $\dot{\gamma}_0 = \gamma_0\omega$. Типичные результаты измерений зависимостей абсолютного значения вязкости ($|\eta^*|$) от $\dot{\gamma}_0$ при различных (в каждом случае постоянных) частотах ω представлены на рис. 3.44 для полиизобутилена. Горизонтальные участки графиков

отвечают линейной области, в которой динамическая вязкость не зависит от амплитуды деформации. При некотором критическом значении деформации $\gamma_{0,c}$ и отвечающем ей при данной частоте значении амплитуды скорости деформации $\dot{\gamma}_{0,c} = \gamma_{0,c}\,\omega$ начинается уменьшение величины комплексной вязкости. Перемещение от одной

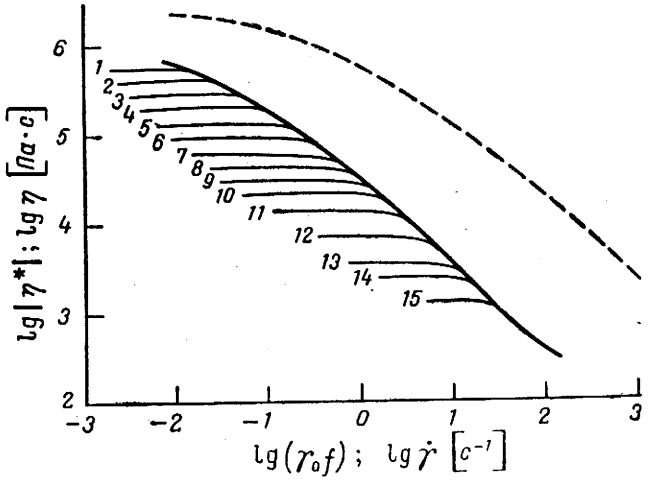


Рис. 3.44. Зависимости $|\eta^*|$ полиизобутилена от амплитуды скорости деформации для различных частот. Кривые *1—15* относятся к значениям $\lg\omega$ (ω, $с^{-1}$): —1,2; —0,9; —0,7; —0,5; —0,2; 0; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,2; 1,6; 1,9; 2,1 и 2,6 соответственно. Пунктирная линия — зависимость $\eta(\dot{\gamma})$. Амплитуда скорости деформаций рассчитана как $(\gamma_0 f)$ (Vinogradov G. V. e. a., J. Polymer Sci., 1970, A-2, v. 8, № 8, p. 1239—1259).

горизонтальной прямой к другой сверху вниз отвечает увеличению частоты, приводящему к снижению $|\eta^*|$ в линейной области. На этом же рисунке представлена зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига $\eta(\dot{\gamma})$, которая по форме подобна огибающей кривой. Поэтому можно записать, что $|\eta^*|(\dot{\gamma}_0) = \eta(\dot{\gamma})$, принимая, что $\lg\dot{\gamma} = \lg\dot{\gamma}_0 + a$. Константа a представляет собой расстояние между кривыми на рис. 3.44 — огибающей $|\eta^*|(\dot{\gamma}_0)$ и функцией $\eta(\dot{\gamma})$ — и зависит от индивидуальных свойств полимерной системы.

Характер зависимости $|\eta^*|$ от $\dot{\gamma}_0$ при больших амплитудах деформации показывает, что влияние больших деформаций на релаксационные свойства полимера по своему характеру аналогично влиянию непрерывного стационарного деформирования на вязкость. Поэтому можно полагать, что повышение амплитуды скорости деформации $\dot{\gamma}_0$ приводит к изменению области релаксационного спектра, отвечающей большим значениям времен релаксации, а область быстрых релаксационных процессов при этом не затрагивается. Положение здесь такое же, как и при изменении релаксационных свойств системы под влиянием установившегося течения. Это показывает возможность качественного рассмотрения воздействия вибраций с большими

амплитудами на релаксационный спектр полимера как аналога влияния установившегося течения на его вязкоупругие свойства.

При рассмотрении рис. 3.44 важен ответ на вопрос, сколь далеко можно продвинуться вниз по огибающей после выхода из линейной области постоянных значений $|\eta^*|$. Для установившегося течения известно, что нельзя неограниченно повышать скорость сдвига из-за того, что при достаточно высокой скорости полимер переходит в вынужденное высокоэластическое состояние, теряет способность к течению и отрывается от твердой стенки измерительного устройства. Совершенно аналогичная ситуация возникает и при циклическом деформировании с большими амплитудами и высокими скоростями деформации $\dot{\gamma}_0$. Здесь также существуют критические значения $\dot{\gamma}_0$, при которых режим колебаний нарушается из-за того, что полимер отрывается от твердой стенки прибора. Это ограничивает возможное продвижение вдоль огибающей рис. 3.44, которого можно было ожидать, если бы удалось повышать $\dot{\gamma}_0$ при сохранении условий гармонических колебаний.

Периодические колебания (вибрации) с большими амплитудами (как и стационарное течение) оказывают на структурные связи, существующие в полимерной системе, разрушающее воздействие. Свидетельством этого является изменение динамических характеристик материала после воздействия колебаний при отдыхе материала *. Обе компоненты динамического модуля G' и G'' снижаются в результате вибраций с большими амплитудами и постепенно восстанавливаются при отдыхе. Это означает, что воздействие таких колебаний на состояние полимера носит тиксотропный характер.

Пусть, например, при некоторой частоте комплексный модуль упругости в линейной области составляет G_0^*. Пусть затем полимер подвергается воздействию вибраций с большими амплитудами, и прослеживается изменение модуля G^* во времени путем его измерений при малых амплитудах. Результатом вибраций является снижение модуля. Кинетика изменения отношения $n(t) = G^*(t)/G_0^*$ при отдыхе характеризует восстановление исходной структуры полимерного материала, измененной вибрационными воздействиями.

Изменения вязкоупругих свойств материала, вызванные вибрационным воздействием на полимерную систему, затрагивают довольно широкую область времен релаксации, так что по кинетике тиксотропного изменения значений динамических функций, отвечающих различным частотам, можно косвенно судить о структурных процессах при отдыхе материала. Восстановление измененного деформированием (будь то течение или вибрации с большими амплитудами) релаксационного спектра полимерных систем составляет основу часто наблюдаемых для них тиксотропных явлений.

---

* Файтельсон Л. А., Циприн М. Г., «Механика полимеров», 1968, № 5, с. 927—931; Бриедис И. П., Яковлев Ю. П., «Механика полимеров», 1969, № 3, с. 528—533, 561—564.

ГЛАВА 4

НОРМАЛЬНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ ПРИ СДВИГЕ (ЭФФЕКТ ВЕЙССЕНБЕРГА)

● ● ●

1. Общая характеристика напряженного состояния при простом сдвиге

Пусть течение происходит в направлении оси x_1, градиент скорости в направлении x_2 равен $\dot{\gamma}$ и тензор скоростей деформации имеет вид

$$\{\dot{\gamma}\} = \frac{1}{2}\begin{vmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

Поскольку заранее нельзя сказать, какие компоненты напряжения равны нулю, то для характеристики напряженного состояния следует записать полный тензор напряжения:

$$\{\sigma\} = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{vmatrix}$$

В любой точке среды можно ввести новую систему координат x_i', определенную таким образом, чтобы новые координаты x_1', x_2' и x_3' были связаны со старыми x_1, x_2 и x_3 условиями:

$$x_1' = x_1; \qquad x_2' = x_2; \qquad x_3' = -x_3$$

Это означает, что система координат x_i' представляет собой зеркальное отображение старой системы координат x_i относительно плоскости, образованной осями $x_1 - x_2$. Далее можно воспользоваться общими формулами перехода компонент тензоров от одних координат к другим [см. формулу (1.34)] применительно к тензорам $\{\dot{\gamma}\}$ и $\{\sigma\}$, преобразуя их компоненты из системы координат x_i в x_i'. Это приводит к следующим выражениям для компонент тензоров $\{\dot{\gamma}\}$ и $\{\sigma\}$, которые в новой системе координат обозначаются соответственно $\dot{\gamma}_{ij}'$ и σ_{ij}':

$$\{\dot{\gamma}\}' = \begin{vmatrix} \dot{\gamma}_{11}' & \dot{\gamma}_{12}' & \dot{\gamma}_{13}' \\ \dot{\gamma}_{21}' & \dot{\gamma}_{22}' & \dot{\gamma}_{23}' \\ \dot{\gamma}_{31}' & \dot{\gamma}_{32}' & \dot{\gamma}_{33}' \end{vmatrix} = \frac{1}{2}\begin{vmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

и

$$\{\sigma\}' = \begin{vmatrix} \sigma_{11}' & \sigma_{12}' & \sigma_{13}' \\ \sigma_{21}' & \sigma_{22}' & \sigma_{23}' \\ \sigma_{31}' & \sigma_{32}' & \sigma_{33}' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} - \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} - \sigma_{23} \\ -\sigma_{31} - \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{vmatrix}$$

Очевидно, что при любом выборе индексов $\dot{\gamma}_{ij} = \dot{\gamma}_{ij}$ должны быть равны компоненты $\sigma'_{ij} = \sigma_{ij}$. Последнее может осуществляться, только если $\sigma_{13} = -\sigma_{31}$ и $\sigma_{23} = -\sigma_{32}$; на остальные компоненты не накладывается никаких ограничений. Отсюда следует, что $\sigma_{13} = \sigma_{31} = 0$; $\sigma_{23} = \sigma_{32} = 0$ и в общем случае при одномерном сдвиговом течении полный тензор напряжения можно представить в следующей форме:

$$\{\sigma\} = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{vmatrix}$$

Нет оснований утверждать, что все компоненты тензора $\{\sigma\}$, кроме σ_{12}, равны нулю. Таким образом, при простом сдвиговом течении кроме касательных напряжений могут возникать нормальные напряжения σ_{ii}. Это явление называют эффектом Вейссенберга.

Существование не равных нулю диагональных компонент тензора напряжений при сдвиговом течении представляет собой специфическую особенность реологических свойств жидкости, типичную для многих полимерных систем. В ряде случаев этот эффект наблюдается и для других жидкостей. Полученные результаты показывают, что в установившемся сдвиговом течении поведение жидкости определено, если известна не только зависимость $\tau(\dot{\gamma})$, подробно рассмотренная в гл. 2, но и зависимости нормальных напряжений от скорости деформации, т. е. функции, $\sigma_{11}(\dot{\gamma})$, $\sigma_{22}(\dot{\gamma})$ и $\sigma_{33}(\dot{\gamma})$. Для несжимаемой жидкости эти три функции не независимы. За вычетом гидростатического давления, когда σ_{11}, σ_{22} и σ_{33} представляют собой компоненты девиатора тензора напряжений, должно выполняться равенство

$$\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33} = 0$$

и поэтому из трех функций $\sigma_{11}(\dot{\gamma})$, $\sigma_{22}(\dot{\gamma})$ и $\sigma_{33}(\dot{\gamma})$ независимыми являются только две. Поскольку безразличен выбор функций, которые следует принимать за определяющие свойства среды, обычно в качестве характеристик жидкости используют разности нормальных напряжений:

$$\sigma = \sigma_{11} - \sigma_{22}$$

$$\sigma' = \sigma_{22} - \sigma_{33}$$

называя σ и σ' — первой и второй разностью нормальных напряжений соответственно. Использование разностей нормальных напряжений тем более целесообразно, что при этом автоматически исключается гидростатическое давление, поскольку разность диагональных компонент девиатора тензора напряжений равна разности диагональных компонент самого тензора напряжений.

Таким образом, для полного описания реологических свойств жидкости в простом сдвиговом течении необходимо определение трех

функций: $\tau(\dot{\gamma})$, $\sigma(\dot{\gamma})$ и $\sigma'(\dot{\gamma})$. Эти же функции могут быть выражены через соответствующие коэффициенты:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \sigma_{12}/2\dot{\gamma}_{12} = \tau/\dot{\gamma}$$

$$\zeta(\dot{\gamma}) = \sigma/2\dot{\gamma}^2 = (\sigma_{11} - \sigma_{22})/2\dot{\gamma}^2$$

$$\beta(\dot{\gamma}) = \sigma'/2\dot{\gamma}^2 = (\sigma_{22} - \sigma_{33})/2\dot{\gamma}^2$$

Первый из них — это коэффициент вязкости, подробно рассмотренный в гл. 2. Два остальных $\zeta(\dot{\gamma})$ и $\beta(\dot{\gamma})$ — это коэффициенты нормальных напряжений.

Существование не равных нулю диагональных компонент тензора напряжений при сдвиговом течении вязкоупругой жидкости приводит к ряду ярких проявлений специфических свойств среды. Некоторые примеры таких проявлений показаны на рис. 4.1, который иллюстрирует результаты опытов, проводившихся еще К. Вейссенбергом. Так, если во вращающийся цилиндрический стакан с такой жидкостью поместить неподвижный стержень — статор, то жидкость будет «взбираться» по статору вместо того, чтобы отбрасываться к наружным стенкам стакана, как это наблюдается в аналогичном опыте, проводимом с низкомолекулярными жидкостями. Если поместить жидкость между двумя параллельными дисками, один из которых вращается относительно общей оси, то возникнет сила, нормальная к поверхности дисков. Если диск не закреплен и может смещаться вдоль оси, то под действием этой силы диски будут раздвигаться. А если в центре одного из дисков сделать отверстие, то деформируемая жидкость будет выдавливаться через него. Возможны и другие схемы экспериментов, показывающие специфику влияния нормальных напряжений, развивающихся при сдвиговом течении, на особенности течения жидкости. Часто эффектом Вейссенберга называют совокупность внешних проявлений действия нормальных напряжений, развивающихся при сдвиговом течении.

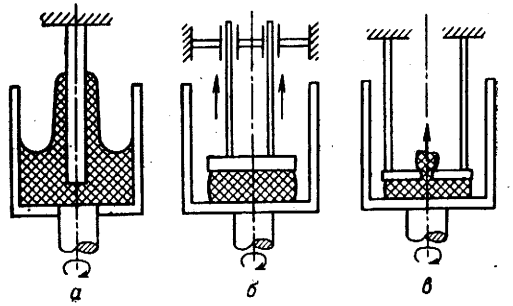


Рис. 4.1. Некоторые проявления эффекта Вейссенберга при сдвиговом течении:

а — подъем жидкости по статору при вращающемся наружном стакане; *б* — перемещение статора (в направлении, указанном стрелками) под действием вертикальной силы, возникающей при относительном вращении дисков; *в* — выдавливание жидкости через отверстие (в направлении стрелки) при относительном вращении дисков.

Выше возможность возникновения эффекта Вейссенберга была доказана для простого сдвигового течения. При такой схеме деформирования можно наиболее отчетливо выявить специфику напряженного состояния для систем, у которых σ и σ' не равны нулю. В более сложных условиях деформирования нормальные напряжения могут

быть не равны нулю из-за особенностей геометрической схемы деформирования, и поэтому выявление эффекта Вейссенберга оказывается не столь очевидной задачей, как при простом сдвиге. Однако среды, проявляющие эффект Вейссенберга при простом сдвиге, и в сложных схемах деформирования ведут себя отлично от жидкости, которая не способна к проявлению такого эффекта. Для определения того, что следует понимать под эффектом Вейссенберга в сложных схемах деформирования, следует обратиться к реологическому уравнению состояния жидкостей с произвольными реологическими свойствами и рассмотреть отличия в характере появляющихся нормальных (диагональных) напряжений по сравнению с напряжениями, возникающими при течении ньютоновской жидкости (см. раздел 7.1 гл. 1).

Сущность эффекта Вейссенберга состоит в том, что в жидкостях, обладающих способностью к этому эффекту, невозможно строго одномерное сдвиговое деформирование: одномерное течение всегда приводит к трехмерной картине напряженного состояния.

2. Нормальные напряжения в упругих телах

2.1. Геометрическая интерпретация. Хотя эффект Вейссенберга специфичен для сдвигового течения жидкости, физические причины этого явления, как правило, связывают с высокоэластичностью среды, объясняя появление нормальных напряжений развитием в жидкости больших упругих деформаций. Предположение о том, что наблюдаемые внешние проявления нормальных напряжений обусловлены эластичностью жидкости, высказывалось еще самим К. Вейссенбергом, впервые описавшим обсуждаемые эффекты. Тогда целесообразно в чистом виде рассмотреть, к каким последствиям приводят большие упругие деформации в твердых телах, не способных к течению, т. е. рассмотреть модель физического явления, которым обычно объясняют эффект Вейссенберга в жидкостях.

Нормальные напряжения всегда возникают при больших деформациях упругого тела. Это положение доказывается рассмотрением схемы простого сдвига упругого тела, показанной на рис. 4.2. Пусть расстояние между параллельными пластинками по вертикали равно единице и в ходе деформации не изменяется. Элемент $ABCD$ в исходном состоянии имеет форму квадрата и после сдвига, характеризуемого величиной γ, занимает положение $AB'C'D$, причем $AB' = C'D$ и $AD = BC = 1$.

Вследствие деформации диагональ AC удлинилась до AC', а некоторый отрезок AM, выделенный так, чтобы точка M отстояла от оси x_1 на расстоянии x, удлиняется до величины AM'. Величина сдвига γ соответствует отрезку BB'. Относительная деформация ε произвольно выбранного отрезка AM составляет:

$$\varepsilon = \frac{AM'}{AM} = \left[\frac{(1+\gamma x)^2 + x^2}{1+x^2}\right]^{0,5}$$

Нетрудно показать, что при изменении x от 0 до 1 относительная деформация ε возрастает с увеличением γ, и поэтому максимальное значение ε соответствует удлинению диагонали AC до AC', т. е. главное удлинение в рассматриваемой схеме равно AC'/AC. Соответственно угол $C'AD$ отвечает углу между направлениями

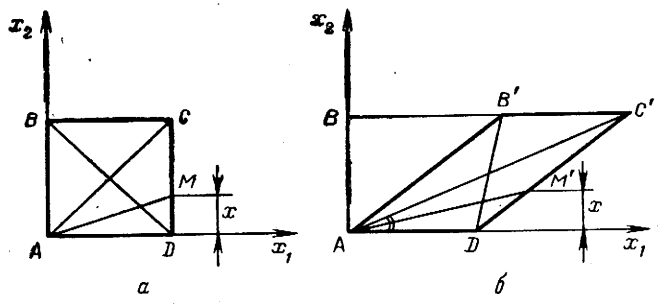


Рис. 4.2. Схема простого сдвига в упругом теле.

максимального относительного удлинения и сдвига. Для упрощения дальнейшего анализа можно предположить, что в направлении главного удлинения AC и в перпендикулярном ему направлении действуют главные напряжения σ_1 и σ_2. Это предположение в точности выполняется лишь при малых деформациях, но оно полезно для получения наглядных результатов и для больших величин сдвига. Тогда χ представляет собой угол между линией действия главного напряжения σ_1 и направлением сдвига. Формулы (1.1) и (1.4) с учетом того, что касательные напряжения на площадках, ориентированных к направлению сдвига под углом χ, равны нулю, позволяют вычислить все компоненты действующих напряжений:

$$\begin{aligned} \sigma_{11} &= \sigma_1 \cos^2\chi + \sigma_2 \sin^2\chi \\ \sigma_{22} &= \sigma_1 \sin^2\chi + \sigma_2 \cos^2\chi \\ \tau = \sigma_{12} &= -\frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2)\sin 2\chi \end{aligned} \qquad (4.1)$$

Разность нормальных напряжений $\sigma = \sigma_{11} - \sigma_{22}$ выражается через главные напряжения:.

$$\sigma = \sigma_{11} - \sigma_{22} = (\sigma_1 - \sigma_2)\cos 2\chi$$

Таким образом, всегда, когда $\sigma_1 - \sigma_2 \neq 0$, существуют нормальные напряжения, т. е. возникает эффект Вейссенберга. Значения σ можно выразить через касательные напряжения τ и величину сдвига

Из записанных соотношений видно, что

$$\frac{\sigma}{2\tau} = \operatorname{ctg} 2\chi$$

а из рис. 4.2 вытекает, что при ориентации главных напряжений вдоль и перпендикулярно диагонали AC'

$$\operatorname{tg}\chi=(1+\gamma)^{-1}$$

После несложных тригонометрических преобразований следует, что

$$\operatorname{ctg}2\chi=\frac{(2+\gamma)\gamma}{2(1+\gamma)}$$

Тогда формула, связывающая первую разность нормальных напряжений с касательными напряжениями и величиной сдвига, записывается в виде

$$\frac{\sigma}{2\tau}=\frac{(2+\gamma)\gamma}{2(1+\gamma)} \qquad (4.2)$$

Отсюда следует, что разность нормальных напряжений приблизительно пропорциональна величине сдвига γ, ибо множитель $(2+\gamma)/2(1+\gamma)$ меняется только в пределах от 1 до 0,5. Поэтому при малых γ нормальные напряжения пренебрежимо малы по сравнению с касательными, но соизмеримы с τ и превосходят их при возрастании обратимого сдвига γ. Поэтому согласно полученным результатам σ определяется величиной упругих деформаций, развивающихся в среде.

Из формулы (4.2) следует, что при малых деформациях выполняется соотношение

$$\sigma/2\tau=\gamma \qquad (4.3)$$

обычно называемое формулой Лоджа, а при больших деформациях формула (4.2) переходит в соотношение

$$\sigma/\tau=\gamma \qquad (4.4)$$

известное как формула Вейссенберга — Муни — Ривлина (см. ниже). Формулы (4.3) и (4.4) — это предельные случаи более общего соотношения (4.2), которое получается при приближенной геометрической интерпретации больших деформаций, если отождествить направление диагонали деформированного элемента на рис. 4.2 с линией действия главного растягивающего напряжения.

Полученные результаты показывают, что при больших упругих сдвиговых деформациях в теле обязательно возникают нормальные напряжения в силу чисто геометрической картины удлинений и поворотов элементов среды при сдвиге безотносительно физического механизма, допускающего большие деформации.

2.2. Нормальные напряжения и упругие потенциалы. Представление упругого потенциала в виде функции инвариантов тензора деформации является наиболее общим способом описания связей между напряжениями и деформациями в упругих телах. Поэтому можно ожидать, что этот способ записи реологического уравнения состояния среды позволит предсказать существование нормальных напряжений и покажет, каким образом нормальные напряжения, возникающие при простом сдвиге, зависят от величины сдвига γ. Одним из

наиболее часто используемых способов представления свойств упругого тела является применение потенциала Муни — Ривлина, записанного в форме (1.62б), т. е. в виде зависимости упругого потенциала от линейной комбинации первых инвариантов тензоров больших деформаций Грина и Фингера.

Нормальные напряжения, о которых идет речь в настоящем разделе, это напряжения, действующие перпендикулярно к площадкам, ориентированным по координатным осям и не совпадающие с главными напряжениями. Пусть главные напряжения при упругой деформации сдвига равны σ_1, σ_2 и σ_3 и направления их действия совпадают с направлениями главных удлинений $\varkappa_1$, $\varkappa_2$ и $\varkappa_3$ соответственно. Поскольку здесь рассматривается деформация простого сдвига, то главные удлинения при таком виде деформации равны [см. формулу (1.25)]:

$$\varkappa_1=\operatorname{ctg}\chi; \qquad \varkappa_2=\operatorname{tg}\chi; \qquad \varkappa_3=1$$

а угол χ между направлением сдвига и направлением действия главных напряжений выражается через γ следующим образом (см. с. 37):

$$\chi=\frac{1}{2}\operatorname{arcctg}\left(\frac{\gamma}{2}\right)$$

Выше [см. формулы (4.1)] приводились выражения, позволяющие найти нормальные напряжения σ_{11} и σ_{22} через главные напряжения σ_1 и σ_2. Третье главное напряжение σ_3 совпадает с нормальным напряжением σ_{33}, которое, в свою очередь, обратно гидростатическому давлению p:

$$\sigma_3=\sigma_{33}=-p$$

Гидростатическое давление действует на «свободной» площадке, ориентированной перпендикулярно осям x_1 и x_2 (см. рис. 4.2).

С учетом того, что в общем случае $\sigma_i=\lambda_i(\partial W/\partial\lambda_i)$ [см. формулу (1.54)], главные напряжения σ_1, σ_2 и σ_3 выражаются через упругий потенциал Муни — Ривлина для деформации простого сдвига следующим образом:

$$\begin{cases}\sigma_1=2C_1\lambda_1^2-2C_2\lambda_1^{-2}=2(C_1\operatorname{ctg}^2\chi-C_2\operatorname{tg}^2\chi)\\ \sigma_2=2C_1\lambda_2^2-2C_2\lambda_2^{-2}=2(C_1\operatorname{tg}^2\chi-C_2\operatorname{ctg}^2\chi)\\ \sigma_3=2C_1\lambda_3^2-2C_2\lambda_3^{-2}=2(C_1-C_2)\end{cases}$$

Подстановка этих выражений для σ_1 и σ_2 в формулы (4.1) после некоторых тригонометрических преобразований дает следующие выражения для разностей нормальных напряжений:

$$\begin{cases}\sigma_{11}-\sigma_{22}=(\sigma_2-\sigma_1)\cos 2\chi=-2(C_1+C_2)\gamma^2\\ \sigma_{22}-\sigma_{33}=2C_1\gamma^2\\ \sigma_{11}-\sigma_{33}=-2C_2\gamma^2\end{cases}$$

Таким образом, разности нормальных напряжений оказываются пропорциональными квадрату величины сдвига, и коэффициентами

пропорциональности являются константы, входящие в выражение для упругого потенциала Муни — Ривлина. Если вместо двучленного потенциала в качестве исходного реологического уравнения состояния использовать одночленный потенциал, то при $C_1 = 0$

$$\begin{cases} \sigma_{11}-\sigma_{22}=\sigma_{11}-\sigma_{33}=-2C_2\gamma^2 \\ \sigma_{22}-\sigma_{33}=0 \end{cases}$$

и при $C_2 = 0$

$$\begin{cases} \sigma_{11}-\sigma_{22}=\sigma_{33}-\sigma_{22}=-2C_1\gamma^2 \\ \sigma_{11}-\sigma_{33}=0 \end{cases}$$

Это отвечает различным возможным соотношениям между нормальными напряжениями.

Абсолютные значения нормальных напряжений определяются, если известно гидростатическое давление или величина одного из диагональных компонентов тензора напряжений. Это можно сделать, используя соотношение (4.5), что позволяет связать константы C_1 и C_2 с давлением:

$$2(C_1-C_2)=-p$$

Отсюда следуют такие выражения для компонент нормальных напряжений:

$$\begin{cases} \sigma_{11}=-2C_2\gamma^2-p \\ \sigma_{22}=2C_1\gamma^2-p \\ \sigma_{33}=-p \end{cases}$$

Таким образом, нормальные напряжения, как и их разности, пропорциональны квадрату величины сдвига, но абсолютные значения напряжений определены только с точностью до величины гидростатического давления. Все проведенное рассмотрение относится к несжимаемой среде, для которой наложение произвольного гидростатического давления не сказывается на соотношении между напряжениями и деформациями или, точнее, на величинах напряжений, возникающих вследствие задания некоторой деформации.

Соотношение между разностями нормальных напряжений зависит от отношения констант C_1 и C_2. Дополнительной характеристикой реологических свойств материала является отношение $\varepsilon = \sigma'/\sigma$, которое для упругой жидкости, свойства которой описываются потенциалом Муни — Ривлина, выражается следующим образом:

$$\varepsilon=\frac{\sigma_{22}-\sigma_{33}}{\sigma_{11}-\sigma_{22}}=-\frac{C_1}{C_1+C_2}=-\frac{(C_1/C_2)}{1+(C_1/C_2)} \qquad (4.5)$$

Согласно гипотезе Вейссенберга, использовавшейся им при формулировке реологического уравнения состояния упругой жидкости, $\varepsilon = 0$, что возможно, только если $C_1 = 0$. Таким образом, гипотезе Вейссенберга отвечает среда, упругий потенциал которой пропорционален первому инварианту тензора больших деформаций Фингера. Как будет показано ниже, для реальных сред величина ε мала, и поэтому мало отношение констант (C_1/C_2).

Полученные результаты могут быть обобщены для упругого потенциала любой формы, относящегося к несжимаемому упругому телу; последнее условие означает, что независимыми являются только два инварианта тензора больших деформаций. Пусть упругий потенциал является некоторой функцией инвариантов E_1 и E_2, что можно представить (см. раздел 6, гл. 1) как функцию первых инвариантов тензоров деформации по Грину и по Фингеру:

$$W=W\left(E_1^{\mathrm{G}},\ E_1^{\mathrm{F}}\right) \qquad (4.6)$$

Тогда справедливо следующее выражение для производных упругого потенциала по главным степеням удлинения:

$$\frac{\partial W}{\partial \varkappa_i}=\frac{\partial W}{\partial E_1^{\mathrm{G}}}\frac{\partial E_1^{\mathrm{G}}}{\partial \varkappa_i}+\frac{\partial W}{\partial E_1^{\mathrm{F}}}\frac{\partial E^{\mathrm{F}}}{\partial \varkappa_i} \quad (i=1,\ 2,\ 3) \qquad (4.7)$$

Производные $(\partial E_1^G/\partial \varkappa_i)$ и $(\partial E_1^F/\partial \varkappa_i)$ равны

$$\frac{\partial E_1^{\mathrm{G}}}{\partial \varkappa_i}=2\varkappa_i; \qquad \frac{\partial E^{\mathrm{F}}}{\partial \varkappa_i}=-2\varkappa_i^{-3}$$

Формулы (1.54) позволяют записать следующие выражения для главных напряжений:

$$\begin{cases} \sigma_1=2\left(\varkappa_1^2\dfrac{\partial W}{\partial E_1^{\mathrm{G}}}-\varkappa_1^{-2}\dfrac{\partial W}{\partial E_1^{\mathrm{F}}}\right)=2\left(\operatorname{ctg}^2\chi\dfrac{\partial W}{\partial E_1^{\mathrm{G}}}-\operatorname{tg}^2\chi\dfrac{\partial W}{\partial E_1^{\mathrm{F}}}\right) \\ \sigma_2=2\left(\varkappa_2^2\dfrac{\partial W}{\partial E_1^{\mathrm{G}}}-\varkappa_2^{-2}\dfrac{\partial W}{\partial E_1^{\mathrm{F}}}\right)=2\left(\operatorname{tg}^2\chi\dfrac{\partial W}{\partial E_1^{\mathrm{G}}}-\operatorname{ctg}^2\chi\dfrac{\partial W}{\partial E_1^{\mathrm{F}}}\right) \\ \sigma_3=2\left(\varkappa_3^2\dfrac{\partial W}{\partial E_1^{\mathrm{G}}}-\varkappa_3^{-2}\dfrac{\partial W}{\partial E_1^{\mathrm{F}}}\right)=2\left(\dfrac{\partial W}{\partial E_1^{\mathrm{G}}}-\dfrac{\partial W}{\partial E_1^{\mathrm{F}}}\right) \end{cases}$$

Поскольку напряжение σ_{33} равно главному напряжению σ_3 и на свободной поверхности действует только гидростатическое давление, то

$$\sigma_{33}=-p=2\left(\frac{\partial W}{\partial E_1^{\mathrm{G}}}-\frac{\partial W}{\partial E_1^{\mathrm{F}}}\right) \qquad (4.8)$$

Нормальные напряжения σ_{11} и σ_{22} выражаются согласно формуле (4.1) через производные упругого потенциала по инвариантам $(\partial W/\partial E_1^{\mathrm{G}})$ и $(\partial W/\partial E_1^{\mathrm{F}})$:

$$\begin{cases} \sigma_{11}=2\left[\dfrac{\partial W}{\partial E_1^{\mathrm{G}}}-\dfrac{\partial W}{\partial E_1^{\mathrm{F}}}\left(\dfrac{\sin^6\chi+\cos^6\chi}{\sin^2\chi\cos^2\chi}\right)\right] \\ \sigma_{22}=2\left[\dfrac{\partial W}{\partial E_1^{\mathrm{F}}}\left(\dfrac{\sin^6\chi+\cos^6\chi}{\sin^2\chi\cos^2\chi}\right)-\dfrac{\partial W}{\partial E_1^{\mathrm{F}}}\right] \end{cases}$$

Формула (4.8) позволяет исключить одну из производных из выражений для нормальных напряжений:

$$\begin{cases} \sigma_{11} = -2\left(\dfrac{\partial W}{\partial E_1^F}\right)\gamma^2 - p \\ \sigma_{22} = 2\left(\dfrac{\partial W}{\partial E_1^G}\right)\gamma^2 - p \\ \sigma_{33} = -p \end{cases}$$

И отсюда разности нормальных напряжений записываются следующим образом:

$$\begin{cases} \sigma \equiv \sigma_{11} - \sigma_{22} = -2\left(\dfrac{\partial W}{\partial E_1^F} + \dfrac{\partial W}{\partial E_1^G}\right)\gamma^2 \\ \sigma' \equiv \sigma_{22} - \sigma_{33} = 2\dfrac{\partial W}{\partial E_1^G}\gamma^2 \end{cases} \tag{4.9}$$

Выражение для касательного напряжения при простом сдвиге при произвольной форме зависимости упругого потенциала от E_1^G и E_1^F получается с помощью формулы (1.2):

$$\tau \equiv \sigma_{12} = -\frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2)\sin 2\chi = -2\left(\frac{\partial W}{\partial E_1^G} + \frac{\partial W}{\partial E_1^F}\right)\gamma \tag{4.10}$$

Полученные формулы показывают структуру зависимостей нормальных напряжений от свойств материала, выражаемых функцией $W(E_1^G, E_1^F)$ и упругой деформации сдвига γ. Действительно, эффект нормальных напряжений квадратичен по величине сдвига, в то время как касательные напряжения зависят от γ линейно. Величина $-2\left(\dfrac{\partial W}{\partial E_1^F} + \dfrac{\partial W}{\partial E_1^G}\right)$ представляет собой «эффективный модуль упругости при сдвиге», хотя, конечно, в общем случае эта сумма не обязательно постоянна, а в зависимости от вида функции $W(E_1^G, E_1^F)$ может сложным образом изменяться при возрастании величины сдвига. Поэтому зависимости τ, σ и σ' от деформации в действительности могут и не быть линейными или квадратичными, существенно только, что в выражения для нормальных напряжений входит γ^2, а для касательных γ.

Сравнение формул (4.9) и (4.10) позволяет получить простое выражение, связывающее первую разность нормальных и касательное напряжение: $\sigma = \sigma_{11} - \sigma_{22} = \tau\gamma$.

Эта формула уже выводилась выше из приближенных геометрических соображений, относящихся к случаю больших значений γ [см. формулу (4.4)]. Она была впервые получена К. Вейссенбергом в предположении, что $\sigma' = 0$, затем М. Муни, который исходил из потенциала (1.62б), и наконец Р. Ривлиным для произвольной формы

упругого потенциала так, как это было проделано выше. Поэтому, как уже говорилось, эту формулу называют формулой Вейссенберга—Муни — Ривлина.

Соотношение (4.9) показывает, что вторая разность нормальных напряжений равна нулю лишь тогда, когда упругий потенциал не зависит от E_1^G, а определяется только величиной E_1^F. Поскольку для реальных материалов действительно $\sigma_{22} = \sigma_{33}$ (или, по крайней мере, $\sigma' \ll \sigma$), можно полагать, что на самом деле упругий потенциал является функцией только E_1^F. Поэтому справедливы следующие выражения для нормальных напряжений при гидростатическом давлении p:

$$\begin{cases} \sigma_{11} = -2\left(\dfrac{\partial W}{\partial E_1^F}\right)\gamma^2 - p \\ \sigma_{22} = \sigma_{33} = -p \end{cases}$$

И если $p = 0$, то существует только одна не равная нулю диагональная компонента тензора напряжений $\sigma_{11} = -2\dfrac{\partial W}{\partial E_1^F}\gamma^2$.

Полученные результаты дают самые общие предсказания относительно нормальных напряжений, возникающих при сдвиге упругих тел для произвольно больших деформаций. Конкретные вычисления требуют знания зависимости $W(E_1^G, E_1^F)$ или, если заранее принять, что $\sigma' = 0$, то зависимости $W(E_1^F)$. Последняя может быть найдена для различных материалов из любых схем деформирования; наиболее удобно измерять зависимость $\tau(\gamma)$ при простом сдвиге или зависимость усилия от деформации при одноосном растяжении. Любой из этих экспериментов позволяет найти $W(E_1^F)$ и, следовательно, вычислить нормальные напряжения.

3. Нормальные напряжения при течении жидкостей*

3.1. Нормальные напряжения в различных реологических уравнениях состояния. При одномерном сдвиговом течении ньютоновской жидкости нормальных напряжений, отличных от гидростатического давления, не существует. Это непосредственно следует из реологического уравнения состояния ньютоновской жидкости, поскольку напряжения, возникающие при ее течении, σ'_{ij}, зависят только от компонент тензора скоростей деформации с теми же индексами. Поэтому, если $\dot{\gamma}_{ii} = 0$, то и $\sigma'_{ii} = 0$. В вязких жидкостях, реологические свойства которых описываются более сложными уравнениями состояния, чем ньютоновской жидкости, возможно появление нормальных напряжений при сдвиговом течении.

* См. также обзор: Малкин А. Я., «Механика полимеров», 1975, № 1, с. 173—187.

Характерной особенностью неньютоновского поведения вязких жидкостей является эффект аномалии вязкости, заключающийся в существовании зависимости эффективной вязкости от режима деформирования. Если этот эффект описать как зависимость вязкости от скорости сдвига:

$$\tau = \eta(\dot{\gamma})\,\dot{\gamma}$$

или в более общей форме:

$$\tau_{ij} = \eta(T_2)\,\dot{\gamma}_{ij}$$

то очевидно, что аномалия вязкости сама по себе не может привести к возникновению нормальных напряжений.

Возможность появления нормальных напряжений при сдвиговом течении вязкой жидкости может быть предсказана на основании введения «поперечных» членов в реологическое уравнение состояния, как это было предложено Р. Ривлиным при формальном обобщении реологического уравнения состояния ньютоновской жидкости с помощью добавления квадратичных членов [см. формулу (1.71)]. Такой способ объяснения эффекта Вейссенберга не позволяет связать нормальные напряжения с каким-либо физическим механизмом, предлагая лишь формальное описание того, что наблюдается при простом сдвиге; открытым вопросом здесь остается возможность применения уравнений состояния такого типа для различных схем деформирования.

При объяснении и количественном описании эффекта Вейссенберга, возникающего в текучих средах, обычно используется иной подход, основанный на рассмотрении жидкости как вязкоупругого материала, свойства которого характеризуются некоторым релаксационным спектром (см. подробно в гл. 3), способного к развитию больших упругих деформаций. Последнее предполагает необходимость использования кинематических соотношений, сформулированных в разделе 4 гл. 1, т. е. реологическое уравнение состояния записывается для окрестности некоторой точки перемещающейся среды (в конвективной системе координат) и затем с помощью тех или иных дифференциальных операторов преобразуется к пространственной системе координат.

Техника применения дифференциальных операторов различного строения для обобщения реологических уравнений состояния с дискретным распределением времен релаксации была подробно описана в разделе 5.10 гл. 2, где были также указаны методы вычисления нормальных напряжений через константы некоторых реологических моделей. Это позволило представить нормальные напряжения в виде функций скорости сдвига. Вид этой функции зависит, во-первых, от формы дифференциального оператора, использованного для перехода от конвективной системы координат к неподвижной, и, во-вторых, от числа членов, сохраняемых в уравнении состояния (1.104). Здесь приведем только результаты вычислений, основанных на использовании наиболее важных дифференциальных операторов применительно к модели с произвольным числом слагаемых.

Обобщение реологического уравнения состояния с помощью оператора Олдройда D_O приводит к следующим выражениям для разностей нормальных напряжений (ср. с формулами, приводимыми в разделе 5.10 гл. 2):

$$\begin{cases} \sigma_{22} = (A_2 - 2B_1A_1)\,\dot{\gamma}^2 \\ \sigma_{11} = \sigma_{33} = 0 \end{cases}$$

причем A_1 имеет смысл наибольшей ньютоновской вязкости. Модель Олдройда, которая не предсказывает эффекта аномалии вязкости [см. формулу (2.48)], описывает появление нормальных напряжений как эффекта, квадратичного по скорости деформации.

Более сложные результаты вытекают на основании применения операторов Яуманна D_J и нелинейного оператора Олдройда $D_{O,n}$ в реологическом уравнении состояния (1.104). В первом случае [см. формулы (2.52)]:

$$\sigma_{11} - \sigma_{22} = 2\eta_0\dot{\gamma}\,\frac{BC - AD}{A^2 + B^2}; \qquad \sigma_{33} = 0$$

и во втором [см. формулы (2.54)]:

$$\sigma_{11} - \sigma_{22} = \sqrt{6}\,\dot{\gamma}\,\frac{PS - RQ}{S^2 + R^2}; \qquad \sigma_{22} - \sigma_{33} = 0$$

Здесь большими буквами обозначены функции от скорости сдвига, представляющие собой ряды по степеням $\dot{\gamma}$ с коэффициентами, которые входят в реологическое уравнения состояния (1.104). Вид этих функций был подробно рассмотрен в разделе 5.10 гл. 2. В зависимости от выбора числа членов разложений и конкретных значений констант полученные формулы для разностей нормальных напряжений могут описать практически любые экспериментально наблюдаемые результаты.

Как видно из полученных результатов, использование оператора $D_{O,n}$ применительно к любой вязкоупругой жидкости предсказывает, что вторая разность нормальных напряжений равна нулю. Поэтому, если в действительности $\sigma' \neq 0$, то необходимо использовать операторы иного строения. Так, примером такой модели является уравнение состояния (1.127).

3.2. Нормальные напряжения в вязкоупругой среде. Появление нормальных напряжений при сдвиговом течении вязкоупругой среды обусловлено тем, что в этой жидкости развиваются большие упругие деформации, и вследствие этого необходимо записывать реологическое уравнение состояния для элемента объема, перемещающегося в пространстве, и учитывать кинематику движения среды. Этот факт был отражен выше введением в реологические уравнения состояния среды с дискретным распределением времен релаксации дифференциальных операторов различного строения. Очень наглядно влияние перемещения среды в пространстве на возникающие напряжения прослеживается при анализе движения вязкоупругой среды с непрерывным распределением времен релаксации, описываемым принципом суперпозиции Больцмана.

Пусть реологическое уравнение состояния линейного вязкоупругого тела (1.79) справедливо для малой окрестности каждой точки деформируемой среды и, следовательно, пусть это уравнение будет записано в конвективной системе координат. Переход к неподвижной системе координат осуществляется путем обычного способа преобразования. Тогда компоненты тензора напряжений в пространственной (неподвижной) системе координат * записываются как

$$\sigma_{ij}(r_i;\ t)=\int\limits_{-\infty}^{t}2\varphi(t-t')\frac{\partial X_m}{\partial x_i}\frac{\partial X_n}{\partial x_j}\dot{\gamma}_{mn}\,dt' \tag{4.11}$$

где X_i — значения координат точки в каждый момент времени в конвективной системе координат; x_i — пространственные координаты точки.

Соотношение между x_i и X_i было в общей форме установлено в разделе 4 гл. 1, и при простом сдвиговом течении эти соотношения принимают вид [см. уравнения (1.32)]

$$\begin{cases} X_1=x_1-\int\limits_{t'}^{t}V(x_2,\ t'')\,dt'' \\ X_2=x_2 \\ X_3=x_3 \end{cases}$$

где V — скорость смещения по направлению x_1, зависящая в общем случае как от координаты x_2, так и от времени.

Для установившегося сдвигового течения $\dot{\gamma}$ не зависит от времени, и $V=\dot{\gamma}x_2$, где $\dot{\gamma}$ — заданный градиент скорости. Тогда для установившегося сдвигового течения компоненты напряжений можно выразить следующим образом:

$$\begin{cases} \sigma_{12}=\sigma_{21}=\dot{\gamma}\int\limits_{0}^{t}\varphi(t-t')\,dt \\ \sigma_{11}-\sigma_{22}=2\dot{\gamma}^2\int\limits_{0}^{t}\int\limits_{t'}^{t}\varphi(t-t')\,dt''\,dt'=2\dot{\gamma}^2\int\limits_{0}^{t}(t-t')\,\varphi(t-t')\,dt' \\ \sigma_{22}-\sigma_{33}=0 \end{cases}$$

или

$$\begin{cases} \tau=\dot{\gamma}\int\limits_{0}^{t}\varphi(x)\,dx \\ \sigma=2\dot{\gamma}^2\int\limits_{0}^{t}x\varphi(x)\,dx \\ \sigma'=0 \end{cases}$$

* Возможны различные способы записи напряжений в пространственной системе координат, исходя из реологического уравнения состояния, сформулированного для перемещающегося элемента среды. Здесь используется способ, основанный на преобразовании Олдройда. Подробнее см. Malkin A. Ya., Rheol. Acta, 1968, v. 7, № 4, p. 335—340.

Замена релаксационной функции $\varphi(x)$ релаксационным спектром согласно формуле (1.86) приводит к выражениям

$$\tau(t)=\dot{\gamma}\int\limits_{0}^{\infty}\theta F(\theta)\left(1-e^{-t/\theta}\right)d\theta=\dot{\gamma}\int\limits_{0}^{\infty}s^{-1}N(s)\left(1-e^{-ts}\right)ds$$

$$\sigma(t)=2\dot{\gamma}^2\int\limits_{0}^{\infty}\theta^2F(\theta)\left[1-e^{-t/\theta}\left(1+\frac{t}{\theta}\right)\right]d\theta=2\dot{\gamma}^2\int\limits_{0}^{\infty}s^{-2}N(s)\left[1-e^{-ts}(1+ts)\right]ds$$

Первая из этих формул уже была получена при рассмотрении соотношений линейной теории вязкоупругости [см. формулу (1.97)]. Вторая — описывает изменение во времени первой разности нормальных напряжений. Для установившегося течения, когда $t\to\infty$

$$\eta=\frac{\tau(\infty)}{\dot{\gamma}}=\int\limits_{0}^{\infty}\theta F(\theta)\,d\theta=\int\limits_{0}^{\infty}\frac{N(s)}{s}\,ds \tag{4.12}$$

$$\zeta=\frac{\sigma(\infty)}{2\dot{\gamma}^2}=\int\limits_{0}^{\infty}\theta^2F(\theta)\,d\theta=\int\limits_{0}^{\infty}\frac{N(s)}{s^2}\,ds \tag{4.13}$$

Формула (4.12) уже обсуждалась как одно из следствий линейной теории вязкоупругости (см. раздел 8 гл. 1). Поэтому использованный метод обобщения реологического уравнения состояния не предсказывает эффекта аномалии вязкости, ибо он тождествен применению дифференциального оператора Олдройда D_0 в уравнении состояния вязкоупругого тела с дискретным распределением времен релаксации. Как показано в разделе 5.10 гл. 2, этот способ формулировки реологического уравнения состояния не может описать зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига. Не удается этого сделать и исходя из интегрального уравнения состояния (4.11).

Формула (4.13) является новым результатом, не следующим непосредственно из теории механических свойств линейного вязкоупругого тела, поскольку здесь нормальные напряжения возникают только как следствие перемещения деформируемого элемента среды в пространстве. Это обусловливает появление диагональных компонент тензора напряжений при простом сдвиговом течении. Согласно формуле (4.13) нормальные напряжения пропорциональны квадрату скорости сдвига, как это имело место и при применении оператора Олдройда к реологическому уравнению состояния с дискретным распределением времен релаксации. Поэтому эффект нормальных напряжений в вязкоупругой жидкости оказывается квадратичным (или эффектом второго порядка) по отношению к скорости деформации.

Согласно формуле (4.13) коэффициент нормальных напряжений представляет собой второй момент релаксационного спектра системы. В разделе 8 гл. 1 было показано, что второй момент релаксационного

спектра равен произведению квадрата вязкости η на равновесную податливость I_∞ [см. формулу (1.99)]. Поэтому из полученных результатов вытекает, что

$$\zeta = \eta^2 I_\infty \tag{4.14}$$

или, заменяя коэффициенты напряжением и упругой деформацией:

$$\sigma = 2\tau\gamma_e$$

Эта формула (формула Лоджа), как было показано, представляет собой геометрическое следствие больших деформаций сплошной упругой среды. Здесь эта формула получена, как следствие теории больших деформаций вязкоупругих жидкостей. Поэтому можно полагать, что она справедлива всегда, когда выполняется линейное соотношение между касательными и квадратичное соотношение между нормальными напряжениями и скоростью сдвига. Первое из этих соотношений справедливо для жидкости, не проявляющей аномалии вязкости, и для любой жидкости в области малых скоростей деформации, по крайней мере, как предельный случай при $\dot\gamma \to 0$. Можно полагать, что второе из этих соотношений, а именно $\sigma \sim \dot\gamma^2$, выполняется как предельный случай при $\dot\gamma \to 0$, когда нормальные напряжения оказываются эффектом второго порядка. Поэтому формула Лоджа должна выполняться также как предельный случай при $\dot\gamma \to 0$.

Соотношение между коэффициентами вязкости, нормальных напряжений и модулем высокоэластичности при высоких скоростях деформации в общем случае не следует из приведенных соотношений, ибо для больших значений $\dot\gamma$ не выполняются формулы, являющиеся исходными для выражения напряжений и равновесной податливости через релаксационный спектр вязкоупругой жидкости.

При высоких скоростях сдвига вязкоупругие свойства жидкости изменяются, и релаксационный спектр зависит от скорости деформации. Подробно этот вопрос был рассмотрен в гл. 2 и 3.

Следствием зависимости релаксационных свойств системы от скорости деформации является изменение ζ по сравнению с его начальным значением, выражаемым формулой (4.13), при возрастании $\dot\gamma$. Зависимость $\sigma(\dot\gamma)$ особенно чувствительна к характеру изменения релаксационного спектра, поскольку деформирование влияет прежде всего на длинновременную часть функции $F(\theta)$, и именно эта область спектра наиболее сильно влияет на ζ. Это связано со структурой выражения для ζ [см. формулу (4.13)], в которое входит θ^2, в то время как в выражение для вязкости время релаксации входит в первой степени. Однако подавление роли медленных релаксационных процессов при повышении скорости деформации является общей причиной, обусловливающей изменение как η, так и ζ в зависимости от $\dot\gamma$, так что обе функции $\eta(\dot\gamma)$ и $\zeta(\dot\gamma)$ оказываются связанными с одним и тем же механизмом изменения релаксационного

спектра системы под влиянием возрастающих скоростей деформации *.

Полученные результаты позволяют представить общий ход зависимости коэффициента нормальных напряжений от градиента скорости при простом сдвиговом течении полимерных систем. При малых $\dot\gamma$ величина $\sigma_{ii} \sim \dot\gamma^2$, и поэтому существует ограниченный предел функции $\zeta(\dot\gamma)$ при $\dot\gamma \to 0$. Это предельное значение функции $\zeta(\dot\gamma)$ может быть названо — по аналогии с начальным коэффициентом вязкости — начальным коэффициентом нормальных напряжений ζ_0. Величина ζ_0 выражается через релаксационный спектр системы с помощью второго момента спектра, поэтому интеграл (4.13) должен быть сходящимся. При возрастании $\dot\gamma$ коэффициент нормальных напряжений уменьшается по сравнению с ζ_0, и этому отвечает более медленный, нежели квадратичный, рост нормальных напряжений с увеличением скорости сдвига.

Теория предсказывает совершенно различные соотношения между компонентами нормальных напряжений в зависимости от выбора реологического уравнения состояния среды. Поэтому вопрос о соотношении коэффициентов ζ и β не может быть решен безотносительно выбора уравнения состояния. Экспериментальное определение соотношения между ζ и β должно способствовать разделению реологических уравнений состояния на заранее нереалистические и возможные, которые должны проверяться по их соответствию другим экспериментальным фактам.

3.3. Нормальные напряжения и переходные режимы деформирования. Из-за различной чувствительности нормальных и касательных напряжений к разным областям релаксационного спектра [ср. формулы (4.12) и (4.13)] исследование переходных процессов при деформировании вязкоупругих жидкостей оказывается чувствительным способом измерения релаксационных свойств материала и определения ζ_0 по изменению касательных напряжений во времени $\tau(t)$. Наиболее простым способом это может быть сделано на основе измерений зависимости $\tau(t)$ в условиях постоянной скорости сдвига $\dot\gamma = \text{const}$ и измерений релаксации касательных напряжений после внезапного прекращения установившегося сдвигового течения, $\tau_R(t)$.

Выше для предстационарной стадии сдвига была получена формула

$$\tau(t) = \dot\gamma \int_0^\infty s^{-1} N(s)\left(1 - e^{-ts}\right) ds = \dot\gamma \int_0^\infty \theta F(\theta)\left(1 - e^{-t/\theta}\right) d\theta$$

Тогда площадь S области, образуемой прямой $\tau_s = \dot\gamma\eta_0$ и кривой $\tau(t)$, где $\tau(t)$ записано выше, вычисляется как

$$S = \int_0^\infty [\tau_s - \tau(t)]\, dt = \dot\gamma \int_0^\infty \int_0^\infty \theta F(\theta)\, e^{-t/\theta}\, d\theta\, dt = \dot\gamma \int_0^\infty \theta^2 F(\theta)\, d\theta \tag{4.15}$$

* Малкин А. Я. В кн.: Успехи реологии полимеров. Под ред. Г. В. Виноградова. М., «Химия», 1970, с. 171—180.

Совершенно аналогичным образом и с тем же результатом вычисляется площадь под релаксационной кривой, поскольку в этом случае.

$$\tau_R(t)=\int_0^\infty \theta F(\theta)\, e^{-t/\theta}\, d\theta \quad \text{и} \quad S=\int_0^\infty \tau_R(t)\, dt$$

Непосредственное сравнение полученных формул с (4.13) показывает, что

$$S=\dot{\gamma}\zeta_0$$

и отсюда

$$\zeta=S/\dot{\gamma} \quad \text{и} \quad \sigma=2\dot{\gamma}S$$

Эти формулы устанавливают связь между изменением касательных напряжений в предстационарной стадии сдвигового течения (или при релаксации) и нормальными напряжениями.

Физический смысл этого результата может быть понят, если учесть, что S по своему значению отвечает удельной упругой энергии, W, накопленной при развитии установившегося течения в расчете на единицу объема, причем связь между S и W устанавливается формулой

$$W=\frac{1}{2}\dot{\gamma}S$$

Сравнение полученных формул показывает, что $\sigma = 4W$, т. е. нормальные напряжения непосредственно характеризуют упругую энергию, запасаемую материалом при установившемся течении.

Еще одно интересное соотношение может быть получено, если представить формулу для ζ_0 в следующем виде:

$$\zeta_0=\frac{S}{\dot{\gamma}}=\eta\int_0^\infty \frac{\tau(t)}{\tau_s}\, dt$$

где интеграл по размерности и физическому смыслу дает некоторое характерное время релаксации.

Изменение $\sigma(t)$ в переходных процессах деформирования происходит существенно медленнее, чем касательных напряжений. Соответствующая формула для предстационарной стадии сдвигового течения приводилась выше. Аналогично этому релаксация нормальных напряжений после прекращения достаточно медленного сдвигового течения происходит по закону

$$\sigma(t)=2\dot{\gamma}^2\int_0^\infty \frac{N(s)}{s^2}\, e^{-ts}\,(1+ts)\, ds=2\dot{\gamma}^2\int_0^\infty \theta^2 F(\theta)\, e^{-t/\theta}\left(1+\frac{t}{\theta}\right) d\theta \quad (4.16)$$

При любой форме релаксационного спектра $F(\theta)$ изменение $\sigma(t)$ происходит медленнее, чем $\tau(t)$. Это связано с уже отмечавшейся выше большей чувствительностью σ по сравнению с τ к медленным

релаксационным процессам и формально может быть доказано в общем случае сопоставлением выражений

$$\tau/\tau_s=\int_0^\infty \theta F(\theta)\, e^{-t/\theta} d\theta \Big/ \int_0^\infty \theta F(\theta)\, d\theta$$

$$\text{и } \sigma/\sigma_s=\int_0^\infty \theta^2 F(\theta)\, e^{-t/\theta}[1+(t/\theta)]\, d\theta \Big/ \int_0^\infty \theta^2 F(\theta)\, d\theta$$

Нетрудно показать, что всегда $\tau(t)/\tau_s \leqslant \sigma(t)/\sigma_s$, причем равенство имеет место только при $t=0$ и при $t\to\infty$. Это означает, что τ всегда релаксирует быстрее, чем σ, и достигает установившихся значений в режиме $\dot{\gamma}=\text{const}$ после завершения предстационарной стадии сдвига также быстрее, чем σ. Отсюда также вытекает, что измерение $\sigma(t)$ в переходных процессах деформирования может использоваться для определения релаксационных свойств материала в той области больших значений времен релаксации, в которой измерение $\tau(t)$ для этой цели становится нечувствительным *.

Соотношение между темпами релаксации касательных и нормальных напряжений, следующее из формул, которые рассматривались выше и относились к линейной области, сохраняется и в нелинейной области при больших скоростях сдвига. Иллюстрацией этого служит рис. 4.3, на котором сопоставлены зависимости θ_τ и θ_σ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$, предшествующей началу релаксации, а под характерными временами релаксации касательных (θ_τ) и нормальных (θ_σ) напряжений понимаются интервалы времени после внезапного прекращения установившегося сдвигового течения, за которые начальные значения соответствующих напряжений убывают в e раз. Очевидно, что во всех случаях $\theta_\sigma > \theta_\tau$.

3.4. Динамические нормальные напряжения, обусловленные вязкоупругостью полимерной цепочки. Рассмотренные в гл. 3 теоретические представления и экспериментальные факты касались поведения полимерных систем, обусловленного вязкоупругими свойствами макромолекулярной цепочки, при одномерных деформациях. Анализ пространственной картины деформации полимерной цепочки приводит к предсказанию новых фактов и особенностей проявления ее свойств, подобно тому как обсуждение трехмерной картины напряженного состояния при одномерном сдвиге приводит к предсказанию совершенно нового эффекта возникновения нормальных напряжений. Аналогичным образом при одномерных сдвиговых колебаниях полимерных систем, вязкоупругость которых обусловлена релаксационными свойствами цепочки, появляются динамические нормальные напряжения. Этот эффект может быть предсказан на основании

* Этот вопрос детально рассмотрен в работе: Малкин А. Я., Забугина М. П., «Механика полимеров», 1975, № 2, с. 335—339, где приведены также формулы для расчета релаксационного спектра по измеренной зависимости $\sigma(t)$.

обобщения любой из описанных в гл. 3 моделей, если вместо проекции напряжений на выбранную ось рассмотреть полный тензор напряжений в условиях, когда деформирование макромолекулярной цепочки, свойства которой характеризуются спектром времен релаксации (при сдвиге), происходит путем гармонических сдвиговых смещений.

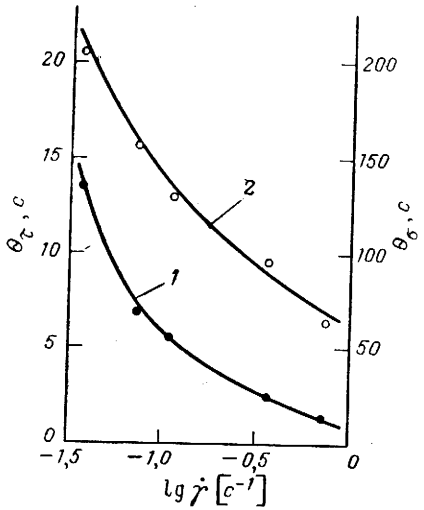


Рис. 4.3. Зависимости времени релаксации касательного ϑ_τ (1) и нормального θ_σ (2) напряжений от скорости сдвига (бутилкаучук; 25 °С).

Теория этого вопроса применительно к моделям КСР и КРЗ, а также промежуточной модели частично проницаемого клубка была рассмотрена М. Уильямсом *. Принципиально новый результат, полученный им, состоит в предсказании того, что при сдвиге, происходящем по заданному закону $\gamma = \gamma_0 e^{i\omega t}$, кроме касательных напряжений возникают и нормальные напряжения. Первая разность нормальных напряжений $\sigma(\omega, t)$ выражается следующим образом:

$$\sigma = \sigma_c(\omega) + \sigma_{osc}(\omega)\, e^{2i(\omega t-\delta)}$$

Это означает, что при заданной частоте ω величина σ состоит из двух компонент: постоянного слагаемого $\sigma_c(\omega)$ и гармонически колеблющихся напряжений $\sigma_{osc}(\omega)\, e^{2i(\omega t-\delta)}$ с амплитудой $\sigma_{osc}(\omega)$ и частотой, удвоенной по отношению к частоте колебаний касательных напряжений. Величины σ_c и σ_{osc} зависят от частоты. Вторая разность нормальных напряжений в моделях статистических клубков равна нулю при любых частотах.

Аналогично тому как это делается для описания нормальных напряжений в условиях установившегося сдвигового течения, для характеристики динамических нормальных напряжений вводятся коэффициенты нормальных напряжений, определяемые следующим образом:

$$\zeta(\omega) = \frac{\sigma}{\dot\gamma_0^2} = \frac{\sigma_c}{\dot\gamma_0^2} + \frac{\sigma_{osc}}{\dot\gamma_0^2}\, e^{2i(\omega t-\delta)}$$

или

$$\zeta(\omega) = \zeta_c + \zeta^* = \zeta_c + \zeta' - i\zeta''$$

Величина $\dot\gamma_0 = \gamma_0\omega$ представляет собой амплитуду скорости задаваемых гармонических колебаний. Важной характеристикой нормальных напряжений является начальное значение коэффициента нормальных напряжений ζ_0, равное

$$\zeta_0 = \lim_{\omega\to 0}\zeta = \zeta_c(0) + \zeta'(0) \qquad (4.17)$$

имеющее смысл предельной точки, аналогичной начальному коэффициенту нормальных напряжений при сдвиговом течении, определяемому как $\lim \zeta(\dot\gamma)$ при $\dot\gamma \to 0$.

Если полимерная система обладает набором времен релаксации, определяемым теориями КСР или КРЗ, то частотные зависимости компонент динамической вязкости $\eta^* = \eta' - i\eta''$ и коэффициента нормальных напряжений $\zeta = \zeta_c + \zeta' - i\zeta''$ можно выразить через спектр времен релаксации следующими формулами:

$$\begin{cases} \eta'(\omega) = \eta_s + NkT\sum\limits_{p=1}^{n}\dfrac{\theta_p}{1+(\omega\theta_p)^2} \\ \eta''(\omega) = NkT\sum\limits_{p=1}^{n}\dfrac{\omega\theta_p^2}{1+(\omega\theta_p)^2} \end{cases} \qquad (4.18)$$

и

$$\begin{cases} \zeta_c(\omega) = NkT\sum\limits_{p=1}^{n}\dfrac{\theta_p^2}{1+(\omega\theta_p)^2} \\ \zeta'(\omega) = NkT\sum\limits_{p=1}^{n}\dfrac{(1-2\omega\theta_p)\,\theta_p^2}{[1+(\omega\theta_p)^2]\,[1+(2\omega\theta_p)^2]} \\ \zeta''(\omega) = NkT\sum\limits_{p=1}^{n}\dfrac{3\omega\theta_p^3}{[1+(\omega\theta_p)^2]\,[1+(2\omega\theta_p)^2]} \end{cases} \qquad (4.19)$$

Пара соотношений (4.18) вполне аналогична ранее полученной в гл. 3 системе (3.18), а формулы (4.19) представляют собой новый результат теории, выражающий частотные зависимости компонент динамических нормальных напряжений.

Количественные расчеты функций $\zeta_c(\omega)$, $\zeta'(\omega)$ и $\zeta''(\omega)$ требуют знания распределения времен релаксации. Если оно отвечает предсказаниям теории КСР (т. е. значению $h = 0$ в теории частично проницаемого клубка), то вычисленные для такого спектра частотные зависимости коэффициентов нормальных напряжений, нормированные по начальному значению коэффициента нормальных напряжений ζ_0, показаны на рис. 4.4 в виде функций безразмерного аргумента $(\omega\theta_m)$. Там же для сравнения приведена зависимость отношения (ζ_c/ζ_0) от частоты для другого крайнего случая: теории КРЗ, когда $h \to \infty$. Влияние параметра h, т. е. особенностей взаимодействия полимера с растворителем, на ход частотных зависимостей динамических нормальных напряжений в целом незначительно.

* Williams M. C., J. Chem. Phys., 1965, v. 42, № 8, p. 2988—2989; v. 43, № 12, p. 4542; Akers L. C., Williams M. C., J. Chem. Phys., 1969, v. 51, № 9, p. 3834—3841.

Особый интерес представляет предсказываемая теорией инверсия знака ζ' вблизи $\omega\theta_m = 1$. Это показано на рис. 4.4, *б* для двух крайних случаев: $h = 0$ и $h \to \infty$. На рис. 4.4, *а* инверсия знака ζ' показана быть не может, так как для представления теоретических результатов там выбран логарифмический масштаб, и поэтому показаны только отрицательные значения ζ' для области, отвечающей большим величинам безразмерного аргумента ($\omega\theta_m$).

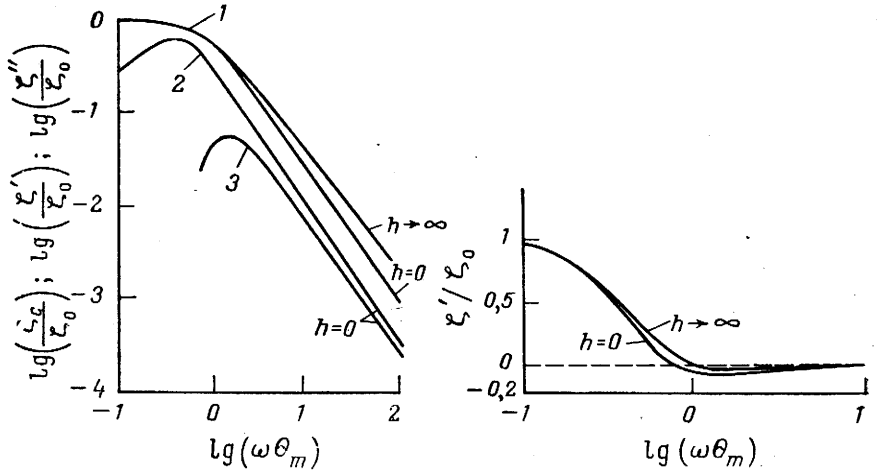


Рис. 4.4. Частотные зависимости компонент динамического коэффициента нормальных напряжений ζ (*1*); ζ' (*2*) и ζ'' (*3*), рассчитанные М. Уильямсом для молекулярно-кинетической модели КСР ($h = 0$), и ζ_c для модели КРЗ ($h \to \infty$); справа показан эффект инверсии знака функции $\zeta'(\omega)$ при малых значениях аргумента.

Динамические нормальные напряжения, рассматриваемые в обобщенных молекулярно-кинетических моделях полимерных систем, так же как и динамические функции, обсуждавшиеся для этих моделей в гл. 3, относятся к области малых амплитуд, когда коэффициенты нормальных напряжений, равно как и модули, не зависят от амплитуды деформации. Поэтому проверка теоретических результатов должна проводиться при измерениях динамических нормальных напряжений, возникающих при малых амплитудах деформации. Это оказывается весьма сложной экспериментальной задачей, поскольку сами нормальные напряжения при малых деформациях представляют собой эффект второго порядка по отношению к касательным напряжениям. Поэтому измерения динамических нормальных напряжений связаны с существенно большими экспериментальными ошибками и большей неопределенностью результатов, чем модуля упругости. Тем не менее эксперименты показывают, что возникающие при сдвиговых малоамплитудных колебаниях динамические нормальные напряжения качественно неплохо описываются формулами, полученными для моделей статистических клубков.

При одновременном измерении динамической вязкости и динамических нормальных напряжений может быть предложен независимый способ проверки предсказаний теории. Этот способ основан на том, что значения параметра гидродинамического взаимодействия h и наибольшего времени релаксации θ_m устанавливаются из результатов измерений $\eta'(\omega)$ и $\eta''(\omega)$, а полученные значения этих параметров используют для расчета коэффициентов ζ_c и ζ^* без привлечения каких-либо дополнительных предположений и новых констант [см. формулы (4.18) и (4.19)]. Величина ζ_c, рассчитанная теоретически, действительно очень хорошо согласуется с результатами прямых измерений. М. Уильямсу также удалось наблюдать инверсию знака $\zeta'(\omega)$, предсказываемую теорией, в области $\omega = \theta_m^{-1}$.

Взаимосвязь между коэффициентами η', η'', ζ_c, ζ' и ζ'', следующая из формул (4.18) и (4.19), сохраняется и в общем случае для произвольного релаксационного спектра. Так, можно показать, что в общем случае имеют место следующие соотношения:

$$\zeta_c(\omega) = \omega^{-1}\eta''(\omega) = G'(\omega)/\omega^2$$
$$\zeta'(\omega) = -\omega^{-1}\eta''(\omega) + \omega^{-1}\eta''(2\omega) = [-G'(\omega) + 0{,}5G'(2\omega)]/\omega^2 \qquad (4.20)$$
$$\zeta''(\omega) = \omega^{-1}\eta'(\omega) - \omega^{-1}\eta'(2\omega) = [G''(\omega) - 0{,}5G''(2\omega)]/\omega^2$$

Таким образом, зная частотные зависимости компонент комплексной вязкости, можно вычислить компоненты коэффициента динамических нормальных напряжений. Это очень важное достижение теории, особенно если учесть, что $\eta'(\omega)$ и $\eta''(\omega)$ сами определяются одной общей характеристикой вязкоупругих свойств материала — его релаксационным спектром. Оказывается, что релаксационным спектром вполне определяются и динамические нормальные напряжения.

Тщательная экспериментальная проверка соотношений (4.20) показала, что они действительно выполняются при достаточно строгом соблюдении методических требований, предъявляемых к такому тонкому эксперименту, поскольку измерения осциллирующих нормальных напряжений связано с серьезными экспериментальными трудностями *.

3.5. Осциллирующие нормальные напряжения при наложении гармонических колебаний на сдвиговое течение. Изменение релаксационных свойств полимерной системы при установившемся сдвиговом течении влияет не только на динамические характеристики, определяющие касательные напряжения (см. гл. 3) при сдвиговых колебаниях, но и на возникающие при этом осциллирующие нормальные напряжения. Если деформирование осуществляется по закону $\gamma = \dot{\gamma}_0 t + \xi \sin \omega t$, то при этом возникают не только касательные, но и нормальные напряжения, которые в общем случае можно представить в виде трех слагаемых: постоянной компоненты, гармонических колебаний с частотой, равной 2ω, и гармонических

* Kajiura H., Endo H., Nagasawa M., J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 12, p. 2371—2376.

колебаний с частотой, совпадающей с частотой задания деформации *. При малых гармонических колебаниях без течения ($\dot{\gamma}_0 = 0$) деформирование по закону $\gamma = \xi \sin \omega t$ само по себе вызывает появление постоянной составляющей нормальных напряжений и колебаний с удвоенной частотой. Наложенное сдвиговое течение приводит

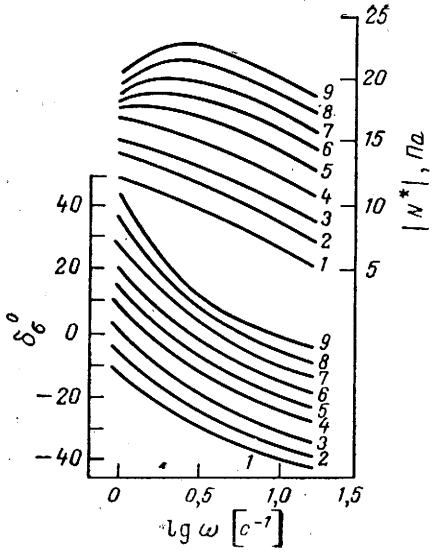


Рис. 4.5. Частотные зависимости абсолютной величины «модуля» нормальных напряжений $|N^*|$ и угла δ_σ для 5%-ного раствора сополимера этилена с пропиленом в декалине при различных значениях градиента скорости наложенного течения $\dot{\gamma}_0$: кривые *1—9* соответствуют значениям $\lg \dot{\gamma}_0$ ($с^{-1}$): —0,3; —0,1; 0,1; 0,4; 0,6; 0,9; 1,1; 1,4; 1,6 (по H. C. Booij).

к резкому возрастанию постоянной составляющей нормальных напряжений, подавлению гармоники с удвоенной частотой и появлению гармоники с частотой ω. Поэтому при сдвиговом течении с наложенными малыми колебаниями, происходящими в том же направлении, в котором осуществляется течение, первую разность нормальных напряжений для основного экспериментально исследованного диапазона градиентов скорости можно представить в виде

$$\sigma = \sigma_c + \sigma^* = \sigma_c + \xi (N' \sin \omega t + iN'' \cos \omega t)$$

где ξ — амплитуда гармонических деформаций, а N' и N'' — величины, имеющие смысл действительной и мнимой компоненты комплексного «модуля» нормальных напряжений, поскольку оказывается, что в исследованном диапазоне условий деформирования амплитуда осциллирующих нормальных напряжений $|\sigma^*|$ пропорциональна ξ. Поэтому аналогично тому, как это делается для сдвиговых напряжений, целесообразно ввести комплексный «модуль» $N^* = N' + iN''$ с компонентами N' и N'' и угол запаздывания нормальных напряжений δ_σ, так что между этими величинами имеют место соотношения,

* Booij H. C., Rheol. Acta, 1968, v. 7, № 3, p. 202—209.

аналогичные соотношениям между компонентами комплексного модуля упругости при сдвиге и углом механических потерь, т. е.

$$(|N^*|)^2 = (N')^2 + (N'')^2$$

$$N' = |N^*| \cos \delta_\sigma; \qquad N'' = |N^*| \sin \delta_\sigma$$

Экспериментально определенные зависимости $|N^*|$ и δ_σ для 5%-ного раствора сополимера этилена с пропиленом в декалине показаны на рис. 4.5. Основной особенностью этих экспериментальных результатов является существование максимума $|N^*|$ при некоторой частоте, значение которой зависит от наложенного градиента скорости $\dot{\gamma}_0$, а также изменение знака угла δ_σ, происходящее при тем больших частотах, чем выше $\dot{\gamma}_0$, при этом N' всегда больше нуля, а $N'' > 0$, если $\omega \ll \dot{\gamma}_0$, и $N'' < 0$, если $\omega \gg \dot{\gamma}_0$.

Таким образом, наложение сдвигового течения на гармонические колебания, происходящие с малыми амплитудами, очень резко изменяет всю картину частотных зависимостей компонент напряжений.

4. Экспериментальные соотношения между нормальными и касательными напряжениями и скоростью сдвига

4.1. Общий характер влияния скорости сдвига на касательные и нормальные напряжения. В настоящее время накоплен значительный опыт измерения зависимостей $\tau(\dot{\gamma})$ и $\sigma(\dot{\gamma})$ для различных полимерных систем. Это позволяет составить общую картину влияния скорости деформации в режимах установившегося сдвигового течения на значения η и ζ, а также на соотношение между различными компонентами тензора напряжений.

Большинство известных экспериментальных данных, полученных при исследовании нормальных напряжений, относятся к величине $\zeta = \sigma/2\dot{\gamma}^2$, поскольку, во-первых, ее измерение выполняется значительно проще, чем β, и, во-вторых, потому, что $\sigma' \ll \sigma$. Поэтому основную роль в характеристике напряженного состояния среды кроме касательного напряжения играет первая разность нормальных напряжений ζ, но не β.

Типичные зависимости $\tau(\dot{\gamma})$ и $\sigma(\dot{\gamma})$ приведены на рис. 4.6 для полиизобутилена при различных температурах и на рис. 4.7 для растворов полистирола в декалине разной концентрации. Практически во всех представленных примерах экспериментально достигалась такая область низких скоростей сдвига, в которой $\tau \sim \dot{\gamma}$ и $\sigma \sim \dot{\gamma}^2$, и поэтому выполняются теоретические предсказания, относящиеся к области предельно низких значений $\dot{\gamma}$. При этом нормальные напряжения оказываются существенно меньше касательных, и здесь действительно можно говорить о нормальных

напряжениях как об эффекте второго порядка. По мере увеличения скорости сдвига увеличиваются и τ и σ, но темп роста нормальных напряжений выше, и поэтому при некоторых значениях $\dot{\gamma}$ нормальные напряжения становятся равными, а затем и большими, чем касательные напряжения. Как видно из рис. 4.6, условие $\tau = \sigma$

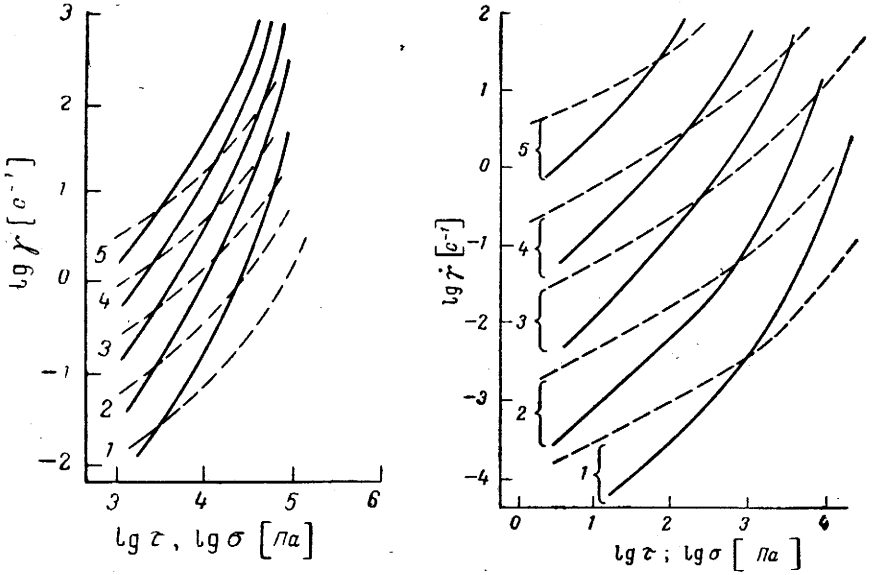


Рис. 4.6. Зависимости касательных (сплошные линии) и первой разности нормальных (пунктирные линии) напряжений от скорости сдвига для полиизобутилена:
1 — 22 °С; *2* — 40; *3* — 60; *4* — 80; *5* — 100 °С (Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Шумский В. Ф., Rheol. Acta, 1970, v. 9, № 2, p. 155—163).

Рис. 4.7. Зависимости касательных (сплошные линии) и первой разности нормальных (пунктирные линии) напряжений от скорости сдвига для различных растворов полистирола в декалине:
1 — 0,573 объемн. доли; *2* — 0,466; *3* — 0,380; *4* — 0,290; *5* — 0,184 объемн. доли (Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Бережная Г. В., Высокомол. соед, 1971, т. А13, № 12, с. 2793—2799).

выполняется при одних и тех же значениях напряжений для всех исследованных температур. Это довольно типичное явление, если в полимере в области температур, в которой проводятся измерения, не наблюдается каких-либо специфических эффектов.

Примеры зависимостей всех компонент напряжений от скорости сдвига приведены на рис. 4.8 для двух относительно разбавленных растворов *. Из этого рисунка кроме уже описанного соотношения

* Эти данные приведены по обзору: Markovitz H. In: Rheology, Theory and Application. Ed. by F. Eirich. V. 4. N. Y. — London, Acad. Press, 1967, p. 347—410. В оригинальных работах вместо σ часто приводится величина $\sigma + \sigma' = \sigma_{11} - \sigma_{33}$, но поскольку $\sigma' \ll \sigma$, то $\sigma + \sigma' \approx \sigma$. См. также: Huppler J. D., Trans. Soc. Rheol., 1965, v. 9, № 2, p. 273—286; Sprigs T. W., Huppler J. D., Bird R. B., Trans. Soc. Rheol., 1966, v. 10, № 1, p. 191—213.

между τ и σ видно соотношение между различными компонентами нормальных напряжений, а именно, что всегда $\sigma' < \sigma$.

При низких скоростях сдвига величина σ пропорциональна квадрату касательных напряжений, как это непосредственно следует из формулы (4.14), если учесть, что при низких скоростях сдвига,

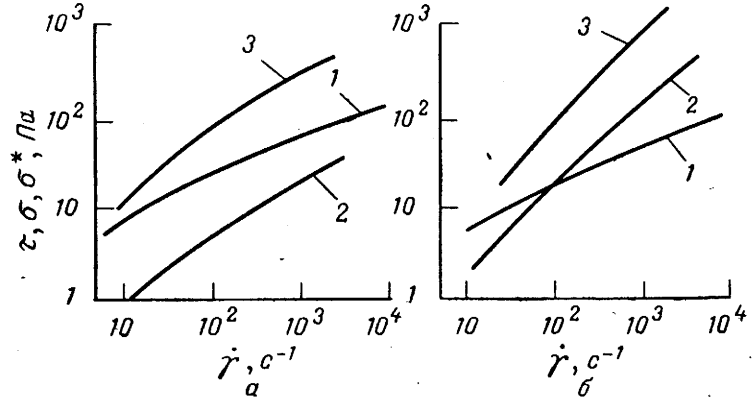


Рис. 4.8. Зависимости напряжений τ (*1*), σ (*2*), σ' (*3*) от скорости сдвига для примерно 1%-ных водных растворов оксиэтилцеллюлозы (*а*) и полиэтиленоксида (*б*).

отвечающих линейной области механического поведения системы, $I_\infty = \gamma_e/\tau$. Поэтому

$$\sigma = 2I_\infty \tau^2 \qquad (4.21)$$

Поскольку $I_\infty = G_0^{-1}$, где G_0 — начальный модуль упругости системы, формула (4.21) может быть записана следующими эквивалентными способами:

$$\sigma = \frac{2}{G_0}\tau^2 = 2\left(\frac{\zeta_0}{\eta_0^2}\right)\tau^2$$

или

$$\zeta = \left(\zeta_0/\eta_0^2\right)\eta^2$$

При возрастании скорости сдвига, когда перестают выполняться соотношения линейной теории вязкоупругости и ее обобщений на трехмерные деформации, связь между σ и τ заранее не определена, ибо она зависит от характера влияния скорости деформации на релаксационный спектр системы. Однако эксперимент показывает *, что и при весьма высоких скоростях сдвига в области отчетливо выраженной аномалии вязкости и снижения коэффициента нормальных напряжений по сравнению с ζ_0 продолжает выполняться квад-

* Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Шумский В. Ф., Высокомол. соед., 1968, т. А10, № 12, с. 2672—2681; 1969, т. А11, № 3, с. 663—669; Rheol. Acta, 1970, v. 9, № 2, p. 155—163; Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Бережная Г. В., Высокомол. соед., 1971, т. А13, № 12, с. 2793—2799.

ратичное соотношение между нормальными и касательными напряжениями:

$$\sigma \sim \tau^2$$

Примеры, иллюстрирующие характер зависимости σ от касательных напряжений для некоторых систем, показаны на рис. 4.9.

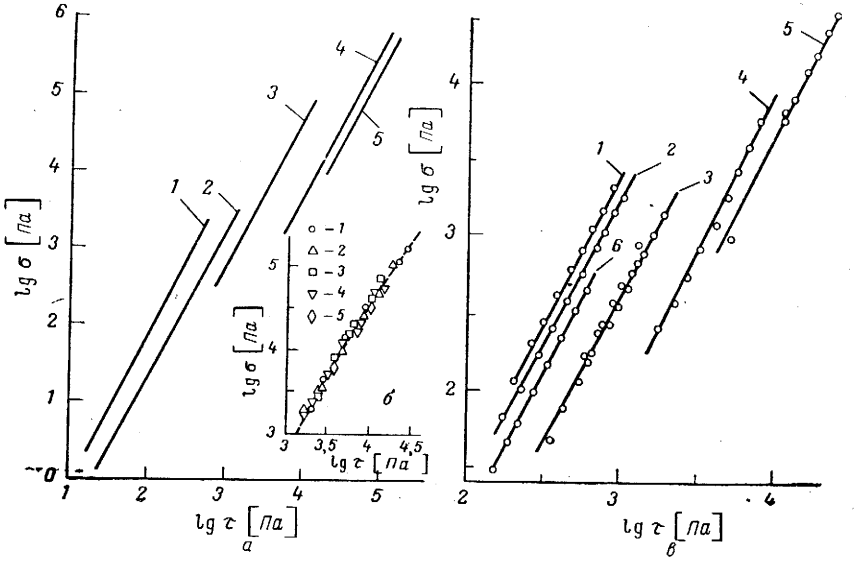


Рис. 4.9. Соотношение между нормальными и касательными напряжениями для различных полимеров:

а — растворы бутилкаучука в цетане при содержании полимера в системе: *1* — 0,09; *2* — 0,20; *3* — 0,51; *4* — 0,85 и *5* — 1,00 объемн. доли (Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Шумский В. Ф., Высокомол. соед., 1968, т. А10, № 12, с. 2672—2681; 1969, т. А11, № 3, с. 663—669); *б* — полиизобутилен (см. обозначения к рис. 4.6); *в* — растворы монодисперсного полистирола с молекулярной массой $4{,}11 \cdot 10^6$ при различном содержании полимера и разных температурах: *1* — 2,5%, 23 °С; *2* — 5%, 23 °С; *3* — 10%, 23 °С; *4* — 20%, от 22 до 60°С; *5* — 50%, 120 °С; *6* — 100%, 200 °С (по H. J. M. A. Mieras).

В довольно широкой области переменных зависимость $\sigma(\tau)$ — практически квадратичная, но все же при больших напряжениях начинаются отклонения экспериментальных точек от строго квадратичной зависимости, и темп роста нормальных напряжений несколько замедляется. Это видно из результатов, полученных для полиизобутилена (рис. 4.9, *б*).

Существование квадратичной зависимости σ от τ предопределяет характер отклонения коэффициентов вязкости и нормальных напряжений η и ζ от их начальных значений соответственно η_0 и ζ_0. Пример зависимостей (η/η_0) и (ζ/ζ_0) от $\dot\gamma$ показан на рис. 4.10, причем график функции $\zeta(\dot\gamma)$ (проведен на рисунке пунктиром) практически точно отвечает квадрату функции $\eta(\dot\gamma)$. В силу существующей связи между функциями $\zeta(\dot\gamma)$ и $\eta(\dot\gamma)$ отклонения коэффициента

нормальных напряжений от начального значения ζ_0 становятся заметными при меньших скоростях и выражены гораздо резче, чем отклонение эффективной вязкости от начального (наибольшего ньютоновского) значения. Существование соотношения $\sigma \sim \tau^2$ представляется важным экспериментальным фактом. Однако, к сожалению,

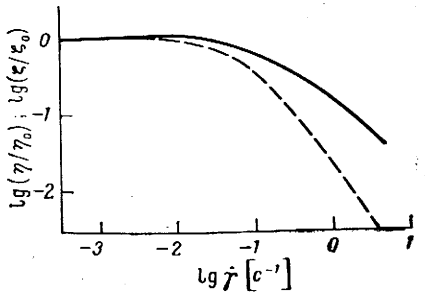


Рис. 4.10. Характер отклонения вязкости (сплошная линия) и коэффициента нормальных напряжений (пунктирная линия) от их начальных значений по мере возрастания скорости сдвига для 46,6%-ного раствора полистирола в декалине (см. ссылку к рис. 4.7).

отсутствуют какие-либо критерии, определяющие, до каких напряжений должна сохраняться такая пропорциональность.

4.2. Температурно-инвариантные и концентрационно-инвариантные характеристики нормальных напряжений. Экспериментальные зависимости нормальных напряжений от скорости сдвига, полученные для одного материала при различных температурах или для одной и той же системы полимер — растворитель, но при различном содержании полимера в системе, могут быть обобщены с помощью метода температурной или концентрационной суперпозиции.

Возможность построения температурно-инвариантных характеристик нормальных напряжений видна из рис. 4.9, *б*, на котором показаны данные, относящиеся к разным температурам, но образующие единую зависимость σ от τ. В гл. 2 подробно обсуждался вопрос о построении температурно-инвариантных характеристик касательных напряжений или вязкости. Теоретические соображения и экспериментальные результаты показывают, что для построения температурно-инвариантных характеристик касательных напряжений аргумент следует представить в безразмерной форме в виде произведения $(\dot\gamma\theta)$, где θ — характерное время релаксации системы. Поскольку в зависимости от температуры θ изменяется пропорционально η_0, аргументом температурно-инвариантных характеристик касательных напряжений является произведение $(\dot\gamma\eta_0)$, где η_0 — наибольшая ньютоновская вязкость системы, зависящая от температуры. Исходя из данных рис. 4.9, *б* и им подобных, можно утверждать, что аналогичным образом обобщаются и экспериментальные данные по зависимостям $\sigma(\dot\gamma)$, полученным при различных температурах. Это показано на рис. 4.11, где представлены температурно-инвариантные характеристики как касательных, так и

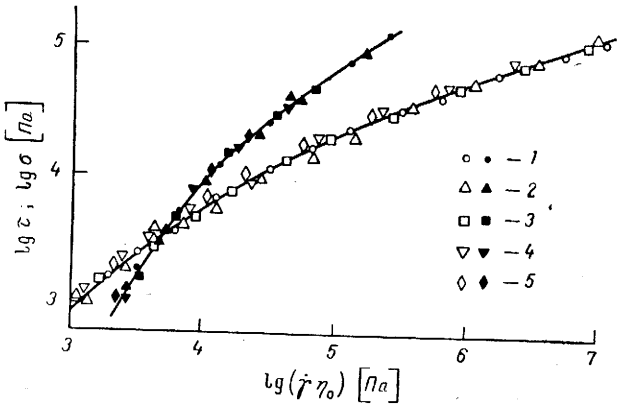


Рис. 4.11. Температурно-инвариантные зависимости касательных (светлые точки) и нормальных (зачерненные точки) напряжений от приведенной скорости сдвига для полиизобутилена (см. обозначения и ссылку к рис. 4.6).

первой разности нормальных напряжений для полиизобутилена при использовании в качестве аргумента величины $(\dot{\gamma}\eta_0)$.

Типичный пример, иллюстрирующий влияние концентрации на характер развития нормальных напряжений в растворах полимеров, приведен на рис. 4.12. Из этого рисунка видно, что возрастание содержания полимера в системе сдвигает наступление отклонения от начального значения коэффициента нормальных напряжений в сторону меньших значений скорости сдвига.

Обобщение экспериментальных данных по зависимостям $\sigma(\dot{\gamma})$, полученным для растворов различных концентраций (кроме разбавленных растворов), сводится к правильному выбору концентрационной зависимости параметра приведения или характерного времени релаксации $\theta(c)$. Подобно тому как это описано относительно

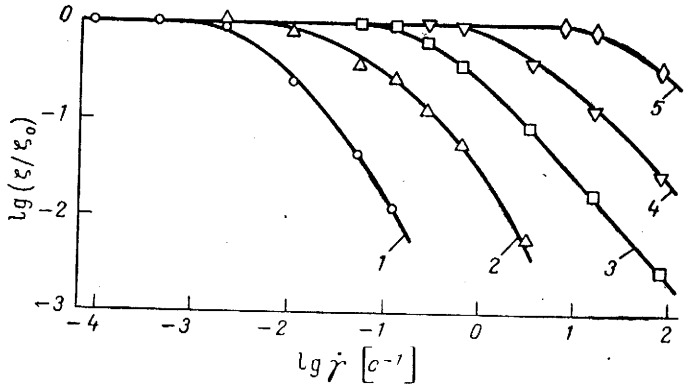


Рис. 4.12. Влияние концентрации на характер изменения коэффициента нормальных напряжений в зависимости от скорости сдвига для растворов полистирола в декалине (см. обозначения и ссылку к рис. 4.7).

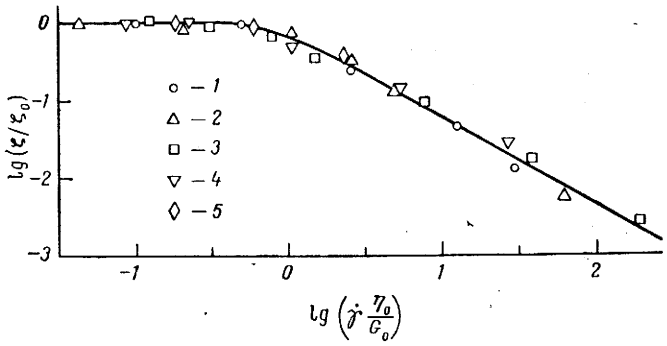


Рис. 4.13. Концентрационно-инвариантная характеристика нормальных напряжений для растворов полистирола в декалине (см. обозначения и ссылку к рис. 4.7).

построения концентрационно-инвариантных характеристик вязкостных свойств (см. гл. 2), приведение зависимостей $\sigma(\dot{\gamma})$, полученных для растворов различной концентрации, к одной обобщенной характеристике может быть осуществлено сдвигом зависимостей $\sigma(\dot{\gamma})$ вдоль оси $\lg\dot{\gamma}$ до совмещения кривых, что позволяет эмпирически найти концентрационный коэффициент приведения.

В работах, выполнявшихся на эту тему, использовались разные эмпирические формы зависимости $\theta(c)$, обычно сводимые к выражению типа

$$\theta(c) \sim \eta_0(c)\, c^{-a}$$

где показатель степени a варьировался от 1 до 3.

Более интересный подход к построению концентрационно-инвариантных характеристик нормальных напряжений заключается в использовании двух независимых функций от концентрации: начальной вязкости $\eta_0(c)$ и начального модуля $G_0(c)$. Тогда концентрационная зависимость времени релаксации, или коэффициента приведения, выразится следующим образом:

$$\theta_0(c) = \eta_0(c)/G_0(c)$$

Этот подход позволяет построить концентрационно - инвариантную

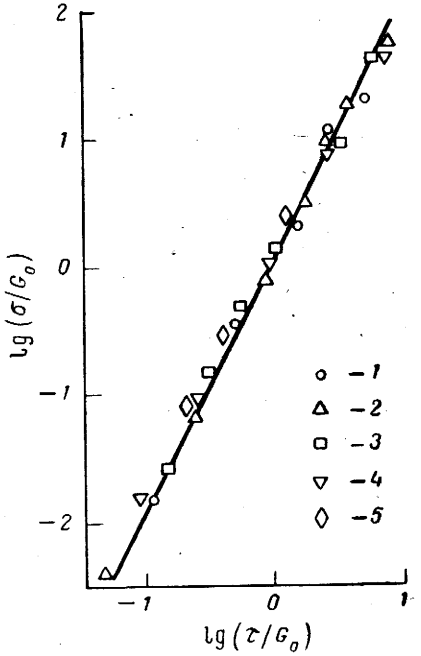


Рис. 4.14. Концентрационно-инвариантное соотношение между первой разностью нормальных и касательных напряжений для растворов полистирола в декалине (см. обозначения и ссылку к рис. 4.7).

зависимость σ от $(\gamma\theta_0)$, найдя θ_0 из результатов измерений η_0 и G_0. Результаты такого построения показаны на рис. 4.13 для растворов полистирола в декалине, что подтверждает справедливость вычисления $\theta_0(c)$ как отношения (η_0/G_0) при построении концентрационно-инвариантных характеристик не только вязкости, но и нормальных напряжений.

Использование модуля высокоэластичности как параметра, наряду с вязкостью определяющего концентрационную зависимость характерного времени релаксации системы, позволяет обобщить экспериментальные данные по соотношению нормальных и касательных напряжений, измеренных для растворов различной концентрации. Для этого следует рассмотреть зависимость (σ/G_0) от (τ/G_0); здесь концентрационная зависимость вязкости учитывается выбором в качестве аргумента напряжения (а не скорости сдвига), а кроме того, напряжения нормируются по величине модуля G_0, зависящего от содержания полимера в системе. Этим способом получается обобщенное соотношение между напряжениями для системы полимер — растворитель с различным соотношением компонент (рис. 4.14) при изменении вязкоупругих свойств растворов в очень широких пределах.

5. Аномалия вязкости и нормальные напряжения

5.1. Общие соотношения. Возможность установления связи между различными компонентами тензора напряжения связана с их представлением через релаксационный спектр системы. Практически проще всего это сделать, используя известные экспериментальные факты корреляции между компонентами комплексного модуля упругости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ и величинами τ и σ при условии сравнения $\omega = \dot{\gamma}$. Подробно этот вопрос рассматривался в предыдущем разделе. Здесь использованы конечные результаты, которые позволяют получить уравнение, связывающее зависимости $\tau(\dot{\gamma})$ и $\sigma(\dot{\gamma})$.

Как было показано в разделе 4, для очень многих полимерных систем выполняются следующие соотношения:

$$\tau^2(x) = [G'(x)]^2 + [G''(x)]^2$$
$$\sigma(x) = 2\tau(x)\frac{G'(x)}{G''(x)} \qquad (4.22)$$

где $x = \omega = \dot{\gamma}$.

Последующее изложение основано на этих формулах и относится только к тем случаям, когда выполняются соотношения (4.22).

Функции $G'(x)$ и $G''(x)$ не являются независимыми характеристиками материала и могут быть представлены в виде интегральных преобразований от релаксационного спектра среды с помощью формул (1.89) и (1.90). Для установления связи между функциями $\tau(x)$ и $\sigma(x)$ основную роль играет возможность исключения релаксационного спектра из пары уравнений (1.89) и (1.90), с тем чтобы выразить функцию $G'(\omega)$ через $G''(\omega)$, или наоборот.

Учитывая, что

$$G''(x) = x\eta'(x)$$

(где $\eta'(x)$ — динамическая вязкость), из формул (1.89) и (1.90) можно выразить G' через $\eta'(x)$:

$$G'(x) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \eta'(\alpha)\frac{x^2}{x^2-\alpha^2}\,d\alpha \qquad (4.23)$$

Интеграл в правой части формулы (4.23) понимается в смысле его главного значения по Коши. Совместное рассмотрение соотношений (4.22) и (4.23) приводит к следующей формуле:

$$[\tau(x)]^2 = [x\eta'(x)]^2 + \left[\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \eta'(\alpha)\frac{x^2}{x^2-\alpha^2}\,d\alpha\right]^2 \qquad (4.24)$$

или

$$[\eta(x)]^2 = [\eta'(x)]^2 + \left[\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \eta'(\alpha)\frac{x}{x^2-\alpha^2}\,d\alpha\right]^2 \qquad (4.24а)$$

которую можно рассматривать как уравнение относительно $\eta'(x)$ при известной зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига $\eta(x)$.

Из формул (4.22) и (4.23) получается следующее выражение для функции $\sigma(x)$:

$$\sigma(x) = \tau(x)\frac{\sqrt{[\tau(x)]^2 - [G''(x)]^2}}{G''(x)} = \tau(x)\frac{\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \eta'(\alpha)\frac{x^2}{x^2-\alpha^2}\,d\alpha}{x\eta'(x)}$$

или для коэффициента нормальных напряжений:

$$\zeta(x) = \frac{2\eta(x)}{\pi\eta'(x)}\int_0^\infty \eta'(\alpha)\frac{d\alpha}{x^2-\alpha^2} \qquad (4.25)$$

Таким образом, расчёт функции $\sigma(x)$ по $\tau(x)$, или, что эквивалентно, расчет $\zeta(x)$ по известной зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига, сводится к решению уравнения (4.24) относительно $\eta'(x)$ и вычислению $\zeta(x)$ по формуле (4.25).

Для произвольно заданной функции $\eta(x)$ аналитическое решение уравнения (4.24) относительно $\eta'(x)$ не представляется возможным. Поэтому необходимо прибегать к числовым методам, связанным с использованием машинной техники. Наиболее прямым способом решения уравнения (4.24) является метод последовательных

приближений, когда вычисляется $(n+1)$-е приближение функции $\eta'(x)$ как

$$\eta'_{(n+1)}(x)=\left\{[\eta(x)]^2-\left[\frac{2x}{\pi}\int_0^\infty \eta'_{(n)}\frac{d\alpha}{x^2-\alpha^2}\right]^2\right\}^{0,5}$$

где $\eta'_{(n)}$ — n-е приближение.

В качестве нулевого приближения можно использовать любую функцию, удовлетворяющую условию $\eta'_{(0)}(x)\leqslant\eta(x)$. В частности, за нулевое приближение можно принять функцию $\eta(x)$. Расчет показал *, что метод последовательных приближений малочувствителен к выбору нулевого приближения и очень быстро, начиная с третьего-четвертого приближения, сводится к решению уравнения (4.24), давая результат, отклоняющийся от точного решения не больше чем на 10—15%.

5.2. О вычислении начального коэффициента нормальных напряжений. При анализе зависимости $\zeta(\dot\gamma)$ особое значение имеет начальный коэффициент нормальных напряжений, выражающийся через второй момент релаксационного спектра [см. формулу (4.13)] и связанный с соотношением вязкостных и высокоэластических свойств системы [см. формулу (4.14)]. Поэтому представляет особый интерес на основании общего уравнения (4.24) оценить величину ζ_0, не прибегая к сложным и не всегда доступным машинным методам расчета.

Вычисление ζ_0 основано на использовании приближенного соотношения

$$\eta(x)\approx\eta'(x)$$

хорошо выполняющегося при малых значениях x (см. раздел 4 гл. 3). Тогда отношение, входящее в формулу (4.25), близко к единице и в области малых значений x функция $\zeta(x)$ выражается следующим образом:

$$\zeta(x)=\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \eta'(\alpha)\frac{d\alpha}{x^2-\alpha^2}\approx\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \eta(\alpha)\frac{d\alpha}{x^2-\alpha^2}$$

Эту формулу можно записать в виде

$$\sigma(\dot\gamma)=\frac{4}{\pi}\dot\gamma^2\int_0^\infty \eta(\alpha)\frac{d\alpha}{\dot\gamma^2-\alpha^2}$$

* Малкин А. Я. и др., «Механика полимеров», 1971, № 3, с. 506—514; № 4, с. 714—721.

что позволяет вычислять $\sigma(\dot\gamma)$ в области малых значений $\dot\gamma$. Предельное соотношение имеет вид

$$\zeta_0=\frac{2}{\pi}\lim_{x\to 0} I(x)$$

где

$$I(x)=\int_0^\infty \eta(\alpha)\frac{d\alpha}{x^2-\alpha^2}$$

Полученные формулы позволяют установить существование начального коэффициента нормальных напряжений, исходя из измеренной зависимости $\eta(\dot\gamma)$, и вычислить его значение.

Можно установить общее условие, которому должна удовлетворять функция $\eta(\dot\gamma)$ в области малых значений $\dot\gamma$, для того, чтобы существовало ограниченное и не равное нулю значение начального коэффициента нормальных напряжений. Это условие связано с требованиями, которым должна удовлетворять функция $\eta(\dot\gamma)$ вблизи области ньютоновского течения, чтобы в системе могли возникать нормальные напряжения.

Условие конечности значения ζ_0 определяется существованием предела

$$I_0=\lim I(x)=\lim\int_0^\infty \eta(\alpha)\frac{dx}{x^2-\alpha^2}$$

при $x\to 0$, где функция $\eta(\alpha)$ по своему физическому смыслу представляет собой зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига.

Можно показать, что

$$\lim_{x\to 0}\int_0^\infty \eta(\alpha)\frac{d\alpha}{x^2-\alpha^2}=-\int_0^\infty \frac{1}{\alpha}\left[\frac{d\eta(\alpha)}{d\alpha}\right]d\alpha \qquad (4.26)$$

и отсюда

$$\zeta_0=-\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{1}{\alpha}\left[\frac{d\eta(\alpha)}{d\alpha}\right]d\alpha$$

Поэтому необходимым условием существования конечного значения ζ_0 является требование равенства нулю производной вязкости по скорости сдвига при $\dot\gamma=0$; если в нулевой точке $d\eta(\alpha)/d\alpha<0$, то интеграл расходится и ограниченного начального значения коэффициента нормальных напряжений не существует.

Полученный результат означает, что далеко не все функции $\eta(\dot\gamma)$, задаваемые аналитически, удовлетворяют требованию сущест-

вования конечного значения коэффициента нормальных напряжений. Например, этому требованию не удовлетворяют такие функции:

$$\eta(\dot\gamma)=\eta_0 e^{-a\tau};\qquad \eta(\dot\gamma)=\frac{\eta_0}{1+a\dot\gamma}$$

где η_0 — наибольшая ньютоновская вязкость; a — эмпирическая постоянная.

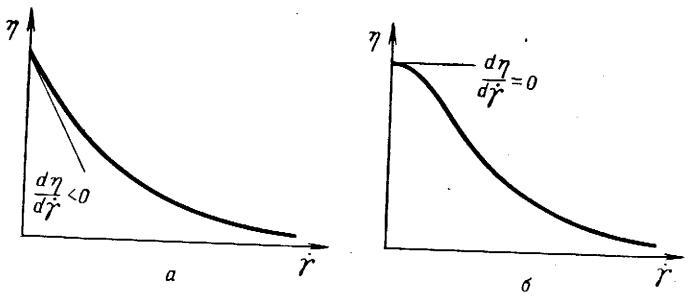


Рис. 4.15. Особенности зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига при $\dot\gamma\to 0$:
$а$ — $d\eta/d\dot\gamma<0$ — отсутствует ограниченное значение ζ_0; $б$ — $d\eta/d\dot\gamma=0$ — существует ограниченное значение ζ_0.

Для этих функций значение производной $d\eta(\dot\gamma)/d\dot\gamma$ при $\dot\gamma=0$ не равно нулю.

Полученная формула (4.26) не означает, что требование $d\eta/d\dot\gamma=0$ должно выполняться в сколько-нибудь широкой области скоростей сдвига: это необходимо лишь для точки $\dot\gamma=0$.

Эксперимент в принципе не может ответить на вопрос о точной аналитической форме зависимости $\eta(\dot\gamma)$ при малых $\dot\gamma$, ибо одни и те же экспериментальные точки могут описываться любым числом способов. Однако для существования конечных значений ζ_0 необходимо, чтобы в выбранном способе этого описания существовала нулевая производная вязкости по скорости сдвига при $\dot\gamma=0$. Схематично это проиллюстрировано рис. 4.15, где слева показан «запрещенный» вид функции $\eta(\dot\gamma)$, а справа — функция, удовлетворяющая указанному требованию равенства нулю производной вязкости при $\dot\gamma=0$, и, следовательно, только во втором случае существуют ограниченные значения ζ_0.

Удобной формой представления функции $\eta(\dot\gamma)$ вблизи $\dot\gamma=0$ является следующая аналитическая зависимость:

$$\eta=\frac{\eta_0}{1+(\theta\dot\gamma)^2} \tag{4.27}$$

где η_0 — наибольшая ньютоновская вязкость; θ — эмпирический коэффициент, имеющий смысл некоторого эффективного времени релаксации.

Эта функция удовлетворяет условию $d\eta(\dot\gamma)/d\dot\gamma=0$ при $\dot\gamma=0$. Тогда подстановка функции (4.27) в формулу (4.26) после выполнения необходимых вычислений дает следующую простую формулу для определения ζ_0 по двум константам среды — вязкости η_0 и времени релаксации θ:

$$\zeta_0=\eta_0\theta \tag{4.28}$$

Возможны и другие аналитические способы расчета ζ_0 на основании эмпирически определенных зависимостей $\eta(\dot\gamma)$ в области малых $\dot\gamma$, удовлетворяющих условию существования предела интеграла $I(x)$ при $x\to 0$.

Качественно вопрос о влиянии аномалии вязкости на значение начального коэффициента нормальных напряжений иллюстрируется следующим примером. Для удобства расчета вся кривая течения разбивается на две области — область скоростей сдвига, в которой вязкость сохраняет постоянное значение η_0, и область аномалии вязкости, в которой кривая течения описывается степенным законом вида

$$\eta(\dot\gamma)=K\dot\gamma^{-n}$$

где K и n — некоторые эмпирические постоянные.

Граница этих двух областей отвечает значению скорости сдвига $\dot\gamma=B$. В точке $\dot\gamma=B$ должно выполняться условие «стыковки» двух ветвей кривой течения:

$$\eta_0=KB^{-n}$$

Таким образом, функция $\eta(\dot\gamma)$ представляется в форме

$$\eta(\dot\gamma)=\begin{cases}\eta_0 & \text{при } \dot\gamma<B\\ K\dot\gamma^{-n} & \text{при } \dot\gamma>B\end{cases}$$

Вычисления ζ_0 по формуле (4.26) приводят к следующему выражению:

$$\zeta_0=\frac{2n}{\pi(n+1)}\frac{\eta_0}{B} \tag{4.29}$$

которое позволяет проанализировать влияние основных параметров кривой течения на нормальные напряжения. Прежде всего, степень аномалии вязкости, характеризуемая значением n, слабо влияет на ζ_0, поскольку в реальных случаях множитель $n/(n+1)$ меняется в узких пределах. Гораздо существеннее влияние на ζ_0 вязкости системы η_0 и величины B, отвечающей началу аномально-вязкого течения. При одной и той же вязкости нормальные напряжения тем выше, чем раньше, т. е. чем при меньших скоростях сдвига, начинается область аномально-вязкого течения. Напротив, если система практически не проявляет аномалии вязкости вплоть до очень высоких скоростей сдвига, как это, например, наблюдается для монодисперсных полимеров (см. гл. 2), то при этом не возникает больших нормальных напряжений и система ведет себя в широкой

области скоростей сдвига как обычная высоковязкая ньютоновская жидкость.

Формула (4.29) служит иллюстративным целям, ибо разделение функции $\eta(\dot{\gamma})$ на две части условно. Однако она ясно показывает структуру влияния различных факторов на коэффициент ζ_0.

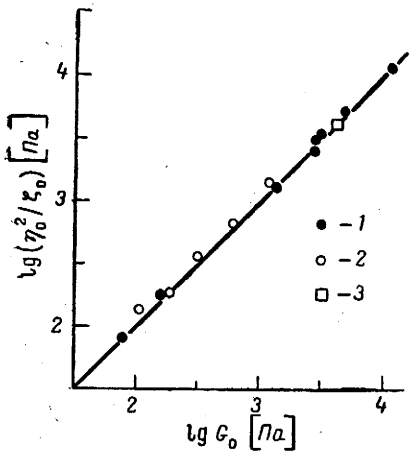


Рис. 4.16. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений начальных коэффициентов нормальных напряжений ζ_0. Светлые точки — расчет по формуле (4.28), зачерненные точки — по формуле (4.30) для полиизобутилена (*1*), бутилкаучука (*2*) и растворов полистирола в декалине (*3*) (Малкин А. Я. и др., «Механика полимеров», 1971, № 4, с. 714—721).

Вместо (4.29) можно записать следующее соотношение:

$$\zeta_0 = m\eta_0/B$$

где коэффициент m находится эмпирически, из оценки экспериментально измененных значений ζ_0, η_0 и B. Обработка экспериментальных данных, полученных при исследовании реологических свойств различных полимерных систем, показала, что в среднем $m = 0{,}36$ и

$$\zeta_0 = 0{,}36\eta_0/B \qquad (4.30)$$

с ошибкой до $\pm 20\%$, что отвечает возможной экспериментальной ошибке измерения ζ_0.

Некоторые результаты расчетов начального коэффициента нормальных напряжений ζ_0, исходя из функции $\eta(\dot{\gamma})$, для ряда полимерных систем показаны на рис. 4.16, на котором экспериментальные значения ζ_0 сопоставлены с результатами вычислений по формулам (4.28) и (4.30).

Таким образом, экспериментальные и теоретические результаты, изложенные в настоящем разделе, показывают существование тесной связи между двумя эффектами, специфичными для полимерных систем, — появлением аномалии вязкости и возникновением нормальных напряжений.

6. Зависимость нормальных напряжений от температуры и природы полимерной системы

Основные закономерности влияния температуры и природы полимерной системы на нормальные напряжения, развивающиеся при установившемся сдвиговом течении, количественно обусловлены общим фактором — тем, что нормальные напряжения являются эффектом, квадратичным по отношению к касательным напряжениям. Это может быть объяснено с помощью формул (4.14) и (4.21).

6.1. Температурная зависимость нормальных напряжений. Как общее правило, равновесная податливость не зависит от температуры или, по крайней мере, зависит от нее существенно слабее, чем вязкость. Поэтому температурную зависимость нормальных напряжений можно выразить следующим образом:

$$\frac{\partial\sigma}{\partial T} \sim 2\frac{\partial\tau}{\partial T}$$

или

$$\frac{\partial \ln\sigma}{\partial(1/T)} = 2\frac{\partial \ln\tau}{\partial(1/T)} \quad \text{и} \quad \frac{\partial \ln\zeta}{\partial(1/T)} = 2\frac{\partial \ln\eta}{\partial(1/T)} \qquad (4.31)$$

Отсюда следует, что температурная зависимость коэффициента нормальных напряжений должна быть более сильной, чем температурная зависимость вязкости. Это показано на рис. 4.17 на основании экспериментальных данных, полученных для полиизобутилена. Формула (4.31) показывает, что коэффициент $\partial \ln \zeta/\partial(1/T)$ должен быть равен удвоенной энергии активации вязкого течения. Этот вывод отвечает экспериментальным фактам *.

Таким образом, нормальные напряжения оказываются очень чувствительными к изменению температуры; варьируя температуру, можно также в сильной степени изменять соотношение между нормальными и касательными компонентами тензора напряжений.

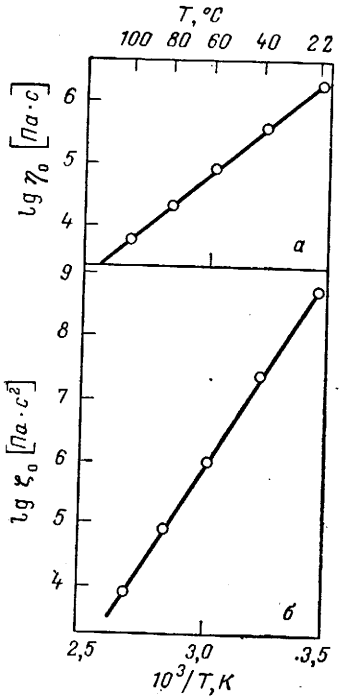
6.2. Зависимость нормальных напряжений от концентрации раствора. Концентрационная зависимость нормальных напряжений может быть также проанализирована, исходя из формулы (4.14), на основании которой можно утверждать, что вид функции $\zeta(c)$ определяется двумя зависимостями: $\eta(c)$ и $I_\infty(c)$. Первая из них была подробно описана в гл. 2; зависимость модуля высокоэластичности от концентрации обсуждается в следующей главе. Поэтому здесь, не останавливаясь подробно на характере функции $I_\infty(c)$ и исходя из формулы

$$\zeta(c) = I_\infty(c)\cdot\eta^2(c)$$

можно утверждать, что зависимость нормальных напряжений от концентрации должна быть очень сильной, но несколько более

* Виноградов Г. В., Малкин А. Н., Шумский В. Ф. В кн.: Успехи реологии полимеров. Под ред. Г. В. Виноградова. М., «Химия», 1970, с. 206—228.

слабой, чем η^2 (c), поскольку $I_\infty(c)$ — убывающая функция концентрации, хотя и более слабая, чем вязкость. Пример, показывающий характер концентрационной зависимости вязкости и начального коэффициента нормальных напряжений, показан на рис. 4.18, построенном для растворов бутилкаучука в цетане. Очевидно,



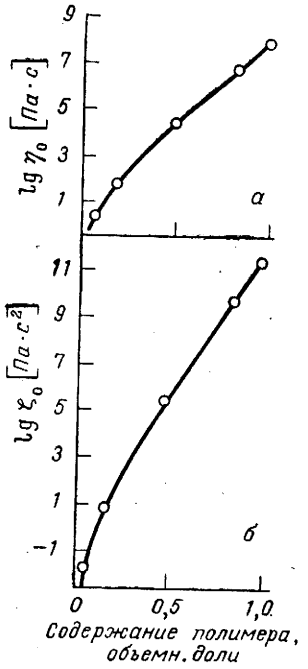


Рис. 4.17. Температурные зависимости начальных коэффициентов вязкости (*а*) и нормальных напряжений (*б*) для полиизобутилена (см. ссылку к рис. 4.6).

Рис. 4.18. Концентрационные зависимости коэффициентов вязкости (*а*) и нормальных напряжений (*б*) для растворов бутилкаучука в цетане (см. ссылку к рис. 4.9,*а*).

что, изменяя содержание полимера в системе, можно в очень сильной степени влиять на нормальные напряжения; так, в приведенном примере наблюдалось изменение коэффициента нормальных напряжений до 10^{13} раз.

Измерения нормальных напряжений во всей области составов показали, что функция $\zeta_0(c)$, подобно $\eta_0(c)$ (рис. 4.19), состоит из двух участков. В области высоких концентраций $\zeta_0(c)$ описывается степенной зависимостью. Показатель степени определяется характером функций $\eta_0(c)$ и $I_\infty(c)$ и обычно имеет значение, близкое к 5—6. В области низких концентраций зависимость $\zeta_0(c)$ становится менее сильной, и если по-прежнему описывать ее степенной зависимостью, то показатель степени становится здесь существенно меньшим, близким к 2. При этом изменение характера зависимости

$\zeta_0(c)$ происходит при той же критической концентрации, показанной на рис. 4.19 пунктиром, при которой наблюдается изменение концентрационной зависимости вязкости (см. гл. 2). Для полимеров различных молекулярных масс зависимости $\zeta_0(c)$ обобщаются в единую функцию *, если в качестве аргумента использовать произве-

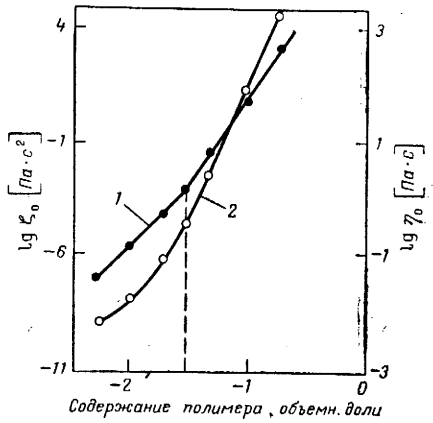


Рис. 4.19. Зависимость начальных коэффициентов вязкости и нормальных напряжений для растворов полибутадиена ($\overline{M}_w = 3{,}2\cdot10^6$) в метилнафталине от содержания полимера в растворе при 25 °С. Пунктиром отмечена критическая концентрация (Малкин А. Я., Бережная Г. В., Виноградов Г. В., «Механика полимеров», 1972, № 5, с. 896—902):
1 — ζ_0; *2* — η_0.

дение концентрации на характеристическую вязкость c $[\eta]$ (рис. 4.20) совершенно аналогично тому, как это возможно в отношении концентрационных зависимостей вязкости полимеров с различной молекулярной массой.

Нормальные напряжения в разбавленных растворах полимеров, по-видимому, возникают как следствие не столько структурных эффектов, специфичных для концентрированных растворов и расплавов, механические свойства которых обусловлены в первую очередь существованием структурной сетки зацеплений, но как следствие деформации и ориентации единичных молекулярных клубков в сдвиговом потоке. Реакцией такого клубка на изменение его формы и (или) ориентацию оказывается возникновение не только касательных, но и нормальных напряжений.

Отражением этого является отсутствие высокоэластичности в разбавленных растворах, в которых обнаруживаются нормальные напряжения. При этом характерно, что в области критических концентраций, в которой изменяется темп зависимостей $\eta_0(c)$ и $\zeta_0(c)$, радикально меняется сам характер концентрационной зависимости «жесткости» раствора, представляемой параметром $(\eta_0 - \eta_s)^2/\zeta_0$, где η_s — вязкость растворителя. Как видно из рис. 4.21, критической концентрации (показана пунктиром), в которой происходит переход от локальной упругости отдельных несвязанных цепей к эластичности сетки макромолекул, отвечает минимум этой величины. Она имеет смысл модуля высокоэластичности только правее минимума

* Malkin A. Ya., Rheol. Acta, 1973, v. 13, № 3/4, p. 486—495.

на рис. 4.21 [в этой области $\eta_0 \gg \eta_s$ и согласно формуле (4.14) $\eta_0^2/\zeta_0 = G_0 = I_\infty^{-1}$], но не характеризует сопротивления высокоэластическим деформациям левее минимума кривой на рис. 4.21, поскольку разбавленные растворы не способны к созданию высокоэластических деформаций *.

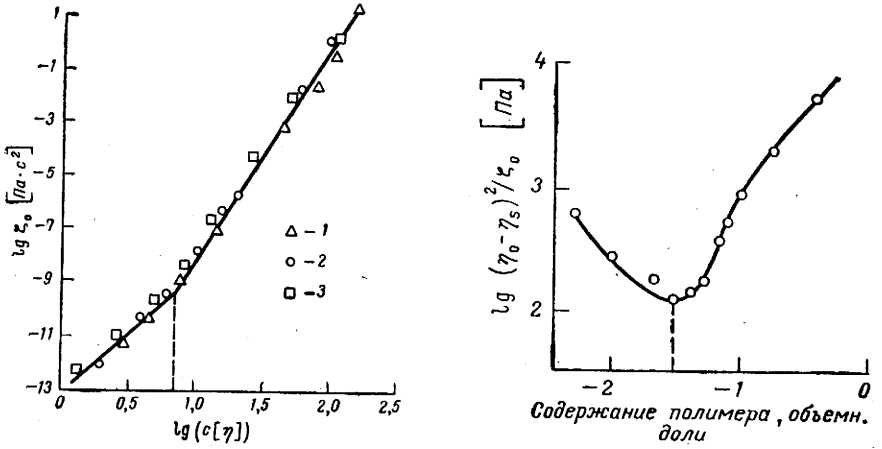


Рис. 4.20. Зависимость начального коэффициента нормальных напряжений от безразмерной концентрации для растворов полибутадиенов в метилнафталине при 25 °С. Молекулярные массы полимеров $M \cdot 10^{-5}$: 1 — 1,52; 2 — 2,4; 3 — 3,2. Пунктиром отмечена критическая концентрация (см. ссылку к рис. 4.19).

Рис. 4.21. Концентрационная зависимость «жесткости» растворов полибутадиена ($\overline{M}_v = 3{,}2 \cdot 10^6$) в метилнафталине при 25 °С (см. ссылку к рис. 4.19).

6.3. Влияние молекулярной массы на нормальные напряжения. Общий подход к анализу вопроса о влиянии молекулярной массы на нормальные напряжения, развивающиеся при сдвиговом течении, также должен основываться на формуле (4.14). Принимая, что модуль высокоэластичности (или равновесная податливость) не зависит от молекулярной массы M в области высоких значений молекулярных масс (см. следующую главу), можно полагать, что зависимость $\zeta(M)$ должна быть квадратичной по отношению к $\eta(M)$. Тогда, если зависимость $\eta_0(M)$ выражается степенным законом $\eta_0 \sim M^\alpha$ с показателем α, близким к 3,5 (см. гл. 2), то зависимость $\zeta_0(M)$ также должна выражаться степенным законом, но уже с показателем около 7. На рис. 4.22 показаны результаты экспериментального измерения зависимостей $\zeta_0(M)$ и $\zeta(M)$ для полибутадиенов (80% групп в 1,4-*цис*-положении), из которых следует, что предсказываемый характер влияния молекулярной массы на нормальные напряжения действительно выполняется. Сплошная линия на этом рисунке, отвечающая зависимости $\zeta_0(M)$, проведена с угловым коэффициентом, равным 8. С возрастанием скорости сдвига зависимость $\zeta(M)$ становится существенно более слабой и при высоких скоростях сдвига коэффициент нормальных напряжений практически перестает зависеть от молекулярной массы. Положение здесь, в сущности,

* Малкин А. Я., Бережная Г. В., Виноградов Г. В., «Механика полимеров», 1972, № 5, с. 896—902; J. Polymer Sci., Symposium № 42, 1973, pt. 3, p. 1111—1115.

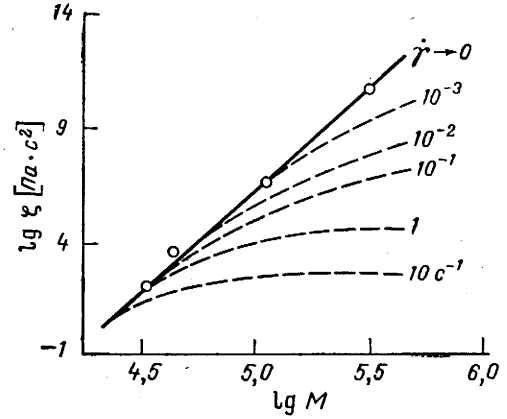


Рис. 4.22. Зависимость коэффициента нормальных напряжений от молекулярной массы *цис*-полибутадиенов при различных скоростях сдвига (указаны у кривых) при 25 °С (Малкин А. Я. и др., Высокомол. соед., 1970, т. А12, № 1, с. 120—128).

совершенно такое же, как и для влияния скорости сдвига на зависимость вязкости от молекулярной массы. Различие же состоит в том, что, как обычно, нормальные напряжения являются эффектом второго порядка по сравнению с касательными напряжениями.

6.4. Влияние молекулярно-массового распределения на нормальные напряжения. Вопрос о влиянии молекулярно-массового распределения на нормальные напряжения, развивающиеся при установившемся сдвиговом течении полимерных систем, как и в случае вязкости, сводится к выбору такой усредненной молекулярной массы $\overline{M}$, для которой зависимость $\zeta_0(\overline{M})$ должна совпадать с зависимостью $\zeta_0(M)$, измеренной для монодисперсных полимеров. Известно очень мало экспериментальных данных относительно влияния молекулярно-массового распределения на нормальные напряжения. Поэтому какие-либо окончательные выводы делать здесь было бы преждевременным. Однако существующие экспериментальные данные указывают на более сильное, чем в отношении вязкости, влияние высших моментов молекулярно-массового распределения на величину ζ_0. Во всяком случае использование в качестве аргумента зависимости среднемассовой молекулярной массы, с помощью которой удачно описываются экспериментальные данные по вязкостным свойствам полимеров с произвольными молекулярно-массовыми распределениями, оказывается для нормальных напряжений неудовлетворительным. Так, для полидиметилсилоксанов с различными молекулярно-массовыми распределениями начальный коэффициент нормальных напряжений оказывается однозначной функцией произведения двух средних молекулярных масс — среднемассовой и z-средней (рис. 4.23). Но неизвестно, будет ли этот аргумент пригоден для

описания влияния молекулярной массы и молекулярно-массового распределения на нормальные напряжения, развивающиеся при сдвиговом течении других полимеров.

Обращаясь к общей формуле (4.14), можно констатировать, что экспериментально наблюдаемое влияние молекулярно-массового

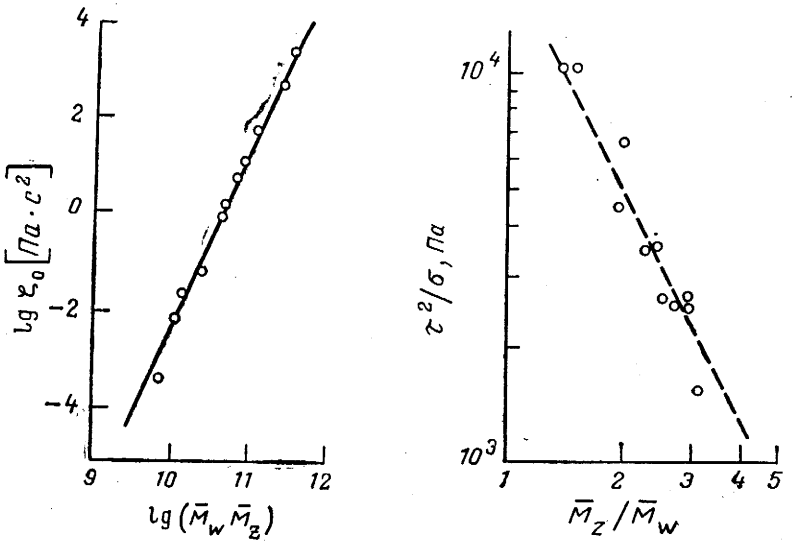


Рис. 4.23. Зависимость начального коэффициента нормальных напряжений полидиметилендиоксанов от средних молекулярных масс (M i l l s N. J., Europ. Polymer J., 1969, v. 5, № 5, p. 675—695).

Рис. 4.24. Зависимость соотношения напряжений (τ^2/σ) от характеристики ММР для расплавов полипропилена (М и э р а з Х. Я. М. А. Доклад на конференции «Успехи реологии», Глазго, 1969; M i e r a s H. J. M. A., R i j n C. F. H. van, «Nature», 1968, v. 218, № 5144, p. 865—866; J. Appl. Polymer Sci., 1969, v. 13, № 2, p. 309—322).

распределения на нормальные напряжения связано с ролью этого фактора в проявлении высокоэластических свойств системы, т. е. с существованием влияния молекулярно-массового распределения на равновесную податливость полимерной системы. Подробнее этот эффект будет рассмотрен в следующей главе. Здесь же имеет смысл обратить внимание на влияние молекулярно-массового распределения на соотношение между нормальными и касательными напряжениями. На рис. 4.24 представлена зависимость параметра (τ^2/σ) от характеристики молекулярно-массового распределения — отношения двух «средних» молекулярных масс. Эти данные показывают, что даже при не очень сильном расширении молекулярно-массового распределения (до $\overline{M}_z/\overline{M}_w \approx 3$) величина ($\tau^2/\sigma$) может уменьшиться на десятичный порядок. Поэтому, изменяя молекулярно-массовое распределение полимера, нормальные напряжения при одном и том же напряжении сдвига можно варьировать в десятки раз.

Таким образом, нормальные напряжения в очень сильной степени чувствительны к изменению как средней молекулярной массы полимера, так и молекулярно-массового распределения.

6.5. Некоторые особые случаи возникновения нормальных напряжений. Одним из интереснейших случаев проявления эффекта Вейссенберга является возникновение нормальных напряжений при течении растворов нафтенатов алюминия и подобных им систем. В таких растворах легко развиваются огромные обратимые деформации. По-видимому, по своей структуре эти системы подобны растворам гибкоцепных полимеров, что и объясняет общность механических явлений в сопоставляемых случаях.

Более специфичен случай возникновения нормальных напряжений в дисперсиях анизотропных частиц. В таких системах состоянию установившегося течения отвечают равновесные распределения ориентаций частиц, отличные от равновероятных. Вследствие тенденции возврата к равномерному распределению ориентаций частиц, обусловленному броуновским движением и зависящему от вязкости среды, возникают напряжения, нормальные к плоскости сдвига. Величина и зависимость этих напряжений от скорости сдвига определяются размером и формой диспергированных частиц, а также интенсивностью молекулярных движений. Эффекты такого рода широко обсуждаются в различных молекулярно-кинетических моделях, которые предлагаются в литературе для объяснения основных закономерностей поведения полимерных систем.

7. Нормальные напряжения и двойное лучепреломление в потоке

7.1. Общая теория вопроса. Вследствие резкой анизотропии простейших структурных элементов — макромолекул — под действием механических полей в полимерной системе (растворе, расплаве или вулканизованном каучуке) возникает анизотропия всех свойств, и в частности оптических характеристик. Поскольку этот эффект обусловлен влиянием всех компонент тензора напряжений на ориентацию сегментов цепи, измерение оптических свойств системы оказывается удобным и важным способом оценки напряженного состояния среды в окрестности данной точки.

Оптические свойства среды характеризуются показателем преломления света, который по своей природе связан с поляризуемостью молекул и отдельных атомных групп под действием электрического вектора электромагнитной волны. В изотропной среде показатель преломления одинаков по всем направлениям, но в анизотропной среде показатель преломления зависит от направления распространения светового луча и направления электрического вектора в электромагнитной волне. В общем случае в среде с произвольными оптическими свойствами показатель преломления является тензорной величиной $\{n\}$, поскольку он зависит от выбора двух направлений

в данной точке. Величина $\{n\}$ обладает всеми свойствами тензоров; в частности, всегда существуют три такие взаимно перпендикулярных направления в пространстве, в которых диагональные компоненты тензора $\{n\}$ принимают экстремальные значения n_1, n_2 и n_3. Эти экстремальные значения являются главными значениями тензора $\{n\}$. В направлениях, отвечающих n_1, n_2 и n_3, недиагональные компоненты тензора $\{n\}$ равны нулю.

Если луч света распространяется в направлении x_3, то для произвольных направлений электрического вектора он может быть разделен на две компоненты, отвечающие направлениям x_1 и x_2, соответственно характеризуемым значениями показателя преломления n_1 и n_2.

В анизотропной среде показатели преломления n_1 и n_2 не равны между собой ($n_1 \neq n_2$). Это неравенство представляет собой эффект двойного лучепреломления, заключающийся в том, что показатель преломления луча зависит от выбранного направления в веществе. Количественно этот эффект характеризуется разностью значений показателей: $\Delta n_{12} = n_1 - n_2$.

Пусть полимер течет в направлении x_1 с постоянным во времени (в данной точке) градиентом скорости $\dot{\gamma}$, направленным по оси x_2. Луч света проходит в направлении x_3, причем это направление в силу отсутствия касательных напряжений $\sigma_{13} = \sigma_{31}$ и $\sigma_{23} = \sigma_{32}$ является для тензора напряжений главным, а так как относительно оси x_3 анизотропия среды отсутствует, то можно полагать, что главное направление тензора $\{n\}$, отвечающее показателю n_3, также совпадает с x_3. Но главные направления показателей n_1 и n_2 в общем случае не совпадают с направлением действия компонент тензора напряжений σ_{11} и σ_{22}, образуя с ними некоторый угол. Угол, на который главное направление n_1 тензора $\{n\}$ в плоскости $x_1 - x_2$ отклоняется от направления течения x_1, называют углом угасания χ_0.

В плоскости $x_2 - x_3$ угол угасания равен 0°, так как в этой плоскости отсутствует анизотропия и направление действия σ_3 совпадает с n_3.

Величины разностей показателей преломления $\Delta n_{12} = n_1 - n_2$ и $\Delta n_{23} = n_2 - n_3$ и угла угасания χ_0 являются экспериментально определяемыми характеристиками оптических свойств текущей полимерной системы, зависящими от напряженного состояния среды.

Для рассмотрения эффекта нормальных напряжений при сдвиге наиболее существенны два предположения относительно связи эффекта двойного лучепреломления в потоке с действующими при этом напряжениями. Первое — это предположение о совпадении главных направлений тензоров $\{\sigma\}$ и $\{n\}$, что можно записать в виде равенства

$$\chi_m = \chi_0 \qquad (4.32)$$

где угол $\chi_m = \frac{1}{2}\,\mathrm{arcctg}\,\frac{\sigma_{11}-\sigma_{22}}{2\sigma_{12}}$ отвечает отклонению направления действия главного напряжения σ_1 от направления сдвига x_1. И второе — это предположение о прямой пропорциональности разностей

главных значений тензоров напряжений и показателей преломления, а именно:

$$\frac{n_1-n_2}{\sigma_1-\sigma_2} = \frac{n_1-n_3}{\sigma_1-\sigma_3} = \frac{n_2-n_3}{\sigma_2-\sigma_3} = C \qquad (4.33)$$

где величину C называют динамооптическим коэффициентом. Он представляет собой характеристику оптической чувствительности вещества к действию напряжений.

Формулы (4.32) и (4.33) были высказаны как предположение, но в настоящее время накоплен огромный экспериментальный материал, свидетельствующий о справедливости этих соотношений для широкого круга разнообразных полимерных систем, и сейчас об этих формулах можно говорить как об оптических законах напряжений в полимерных системах.

Из указанных соотношений могут быть найдены разности нормальных напряжений σ и σ' и касательное напряжение τ, если известны оптические свойства системы (т. е. коэффициент C) и измерены при заданных условиях деформирования разности показателей преломления Δn_{12} и Δn_{23} и угол угасания. Тогда

$$\begin{cases} \sigma \equiv \sigma_{11} - \sigma_{22} = \dfrac{\Delta n_{12}}{C}\cos 2\chi_0 \\ \sigma' \equiv \sigma_{22} - \sigma_{33} = \dfrac{\Delta n_{23}}{C} \\ \tau \equiv \sigma_{12} = \sigma_{21} = \dfrac{\Delta n_{12}}{2C}\sin 2\chi_0 \end{cases} \qquad (4.34)$$

Эти формулы представляют собой важный способ экспериментального определения напряжений на основе результатов оптических измерений. Они позволяют по найденным опытным путем зависимостям $\Delta n_{12}(\dot{\gamma})$, $\Delta n_{23}(\dot{\gamma})$ и $\chi_0(\dot{\gamma})$ вычислять основные реологические характеристики среды — функции $\tau(\dot{\gamma})$, $\sigma(\dot{\gamma})$ и $\sigma'(\dot{\gamma})$.

Если динамооптический коэффициент вещества заранее не известен, то эксперимент должен выполняться таким образом, чтобы при заданной скорости сдвига можно было найти касательное напряжение τ, что, как правило, выполняется гораздо проще, чем измерение нормальных напряжений. Тогда динамооптический коэффициент вычисляется по формуле

$$C = \frac{\Delta n \sin 2\chi_0}{2\tau}$$

Разность напряжений σ находят по результатам измерений только угла угасания:

$$\sigma = 2\tau \cdot \mathrm{ctg}\, 2\chi_0$$

Здесь не рассматриваются физические причины возникновения анизотропии показателей преломления при деформации полимерных систем и соотношения между внутренней структурой системы и ее оптическими свойствами. Для целей настоящего рассмотрения важно только, что эффект двойного лучепреломления наблюдается как

в концентрированных растворах и расплавах, так и в предельно разбавленных растворах. Поэтому нормальные напряжения при сдвиговом течении возникают в любых полимерных системах, хотя, конечно, их величина и соотношение между касательными и нормальными напряжениями зависят от природы полимерной системы, а также от содержания в ней полимера.

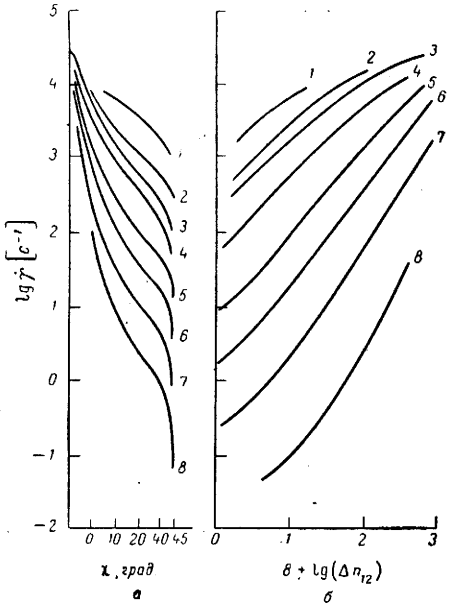


Рис. 4.25. Зависимости угла угасания (*а*) и разности показателей преломления (*б*) от скорости сдвига для растворов полиизобутилена в декалине при 25 °С:

кривые *1—8* соответствуют растворам, содержащим: 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2; 3; 5 и 9% полимера (по В. Филишову с соавторами).

Пример экспериментальных зависимостей $\Delta n_{12}(\dot{\gamma})$ и $\chi_0(\dot{\gamma})$ показан на рис. 4.25 для серии растворов полиизобутилена в декалине. Из этого рисунка видно, что при низких скоростях сдвига $\chi_0 = 45°$, и поэтому нормальные напряжения пренебрежимо малы по сравнению с касательными, но при повышении скорости сдвига нормальные напряжения растут и постепенно становятся доминирующим компонентом тензора напряжений, полностью определяющим характер напряженного состояния среды; при этом угол χ_0 уменьшается почти до 0°.

7.2. Концентрационная зависимость динамооптического коэффициента *. Хотя динамооптический коэффициент C является характеристикой системы, постоянной для данного вещества, при очень низком содержании полимера в системе определяющую роль начинают играть свойства растворителя, и оценка оптических свойств системы в этом случае должна проводиться с учетом вклада в напряжения и оптическую анизотропию, вносимого влиянием напряжений на возникновение оптической анизотропии растворителя. Для сравнительной оценки можно указать, что если динамооптический коэффициент полиизобутилена составляет величину *, близкую к 1500—1600 Br, то такие растворители, как цетан или метилнафталин, характеризуются значениями C, равными соответственно 1100 и 1900 Br, что вполне сопоставимо со значениями коэффициента C полимера. Поэтому в зависимости от соотношения оптических свойств полимера

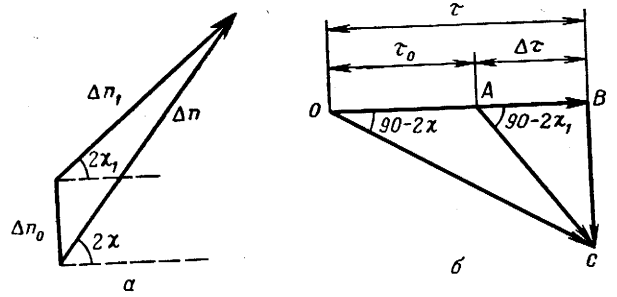


Рис. 4.26. Векторная диаграмма плосконапряженного состояния для раствора полимера: соотношение между показателями преломления (*а*) и напряжениями (*б*) раствора и полимера.

и растворителя и концентрации раствора может наблюдаться изменение динамооптического коэффициента при варьировании состава раствора. Так, например, для растворов полиизобутилена В. Филиппов наблюдал возрастание значения коэффициента C от 500 Br для чистого растворителя до 1600 Br для чистого полимера, причем насыщение значений C при возрастании концентрации происходило довольно быстро, так что 3%-ный раствор уже характеризовался значением показателя C около 1300 Br.

Общий метод определения нормальных напряжений в разбавленных растворах с помощью оптических измерений состоит в разделении вклада полимера и растворителя в полное наблюдаемое двойное лучепреломление на составляющие, которые складываются как векторы (в случае плоского напряженного состояния), ибо деформация растворителя сопровождается возникновением только касательных, а полимера — и касательных и нормальных напряжений. Поэтому величина разности показателей преломления системы Δn выражается через разности показателей преломления растворителя Δn_0 и полимера Δn_1 с помощью векторного равенства

$$\Delta n_1 = \Delta n - \Delta n_0$$

Это показано на рис. 4.26, где отмечены также наблюдаемые значения угла угасания χ и угла χ_1, связанного с напряжениями, которые возникают из-за присутствия в системе полимера. Угол угасания, связанный с деформацией растворителя, равен 45°, поскольку при его

* Brodnyan J. G., Gaskins F. H., Philippoff W., Trans Soc. Rheol., 1957, v. 1, p. 95—107; Philippoff W., Trans. Soc. Rheol. 1960, v. 4, p. 159—168; 1961, v. 5, p. 149—162, 163—191; Dexler F. D. Miller J. C., Philippoff W., Trans. Soc. Rheol., 1961, v. 5, p. 193—204; Philippoff W., Gill S. J., Trans. Soc. Rheol., 1963, v. 7, p. 33—44; Philippoff W., Trans. Soc. Rheol., 1963, v. 7, p. 45—59; Philippoff W., Stratton R. A., Trans. Soc. Rheol., 1966, v. 10, pt. 2, p. 467—487.

* Согласно формуле (4.33) размерность динамооптического коэффициента C [Па$^{-1}$]. Так как обычно величина C мала, пользуются более мелкой единицей — брюстером: 1Br = 10^{-13} см^2/дин = 10^{-12} Па$^{-1}$.

течении не возникает нормальных напряжений. Схема напряжений в растворе показана на рис. 4.26, *б*, где τ — полное касательное напряжение, действующее в системе, а τ_0 — составляющая полного напряжения, обусловленная течением чистого растворителя. Разность $\Delta\tau = \tau - \tau_0$ представляет собой вклад в касательное напряжение (и, следовательно, в вязкость системы), обусловленный присутствием в растворе полимера. Вектор *BC* отвечает разности нормальных напряжений ($\sigma_{11} - \sigma_{22}$), а вектор *OC* представляет собой разность главных напряжений, действующих в растворе. Существенно подчеркнуть, что угол χ между направлениями сдвига и действия главного напряжения в растворе не равен χ_1. Для разбавленных растворов особый интерес представляет вопрос о том, каково соотношение между углом χ_m и динамооптическими свойствами полимера. Экспериментальное исследование этого вопроса показало, что выполняется равенство

$$\chi_m = \chi_1 \qquad (4.35)$$

но $\chi_m \neq \chi$. А оптический закон напряжений записывается для полимера в виде

$$\Delta n_1 = 2C \frac{\Delta\tau}{\sin 2\chi_1} \qquad (4.36)$$

где C — динамооптический коэффициент полимера, не зависящий от концентрации раствора и природы растворителя.

Очевидные отличия формулы (4.36) от (4.34) состоят в том, что вместо полной разности показателей преломления Δn, измеряемой экспериментально, используется величина Δn_1, а вместо полного касательного напряжения τ — величина $\Delta\tau$, относящаяся к касательным напряжениям, которые дополнительно появляются из-за присутствия полимера в системе.

Конкретные расчеты по приведенным соотношениям требуют знания двух параметров растворителя: его вязкости η_s и динамооптического коэффициента C_0. Тогда

$$\tau_0 = \dot{\gamma}\eta_s$$

$$\Delta n_0 = 2C_0\tau_0 = 2C_0\dot{\gamma}\eta_s$$

Величины Δn и χ определяются экспериментально, а метод нахождения Δn_1 и χ_1 с помощью векторного треугольника вполне очевиден из рис. 4.26, *а*. Тогда разность нормальных напряжений, возникающая при сдвиговом течении раствора, вычисляется с помощью формулы

$$\sigma = 2\Delta\tau \cdot \operatorname{ctg} 2\chi_1 \qquad (4.37)$$

Для концентрированных растворов растворитель дает пренебрежимо малый вклад в величину напряжений и двойное лучепреломление, поэтому $\chi_m = \chi = \chi_1$ и определяющую роль играют динамооптические свойства полимера. Если динамооптический коэффициент полимера неизвестен, то согласно формуле (4.36) он может быть найден, исходя из результатов измерений, выполняемых для разбавленных растворов.

Обширные экспериментальные исследования показали, что при изменении концентрации раствора в очень широких пределах — от долей процента до чистого полимера, не содержащего растворителя, величина C для полимера, вычисленная с учетом вклада в оптические и механические свойства системы, вносимые растворителем, не зависит от концентрации и представляет собой внутренний параметр полимера. Так, для полиизобутилена при изменении концентрации от 0,1 до 100% и напряжения сдвига в пределах нескольких десятичных порядков величина собственного динамооптического коэффициента полимера оставалась постоянной и равной 1500—1600 Br, причем этот результат относился как к области ньютоновского течения, так и к такой области высоких скоростей сдвига, в которой наблюдалась очень резко выраженная аномалия вязкости. Отсюда следует, в частности, что динамооптические свойства полимерных систем определяются не скоростью деформации, а напряжениями, действующими при течении, и эффект двойного лучепреломления в потоке определяется теми же самыми молекулярными механизмами, что и возникновение касательных и нормальных напряжений.

ГЛАВА 5

ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТЬ ТЕКУЧИХ ПОЛИМЕРОВ

● ● ●

1. Введение

Способность к развитию больших обратимых (высокоэластических) деформаций является важнейшей особенностью механических свойств полимерных материалов. Наиболее обширные исследования высокоэластичности проводились для резин, поскольку для них высокоэластичность является основной технической характеристикой. Но большие обратимые деформации могут развиваться также при температурах, при которых полимеры находятся в текучем состоянии. Высокоэластичность присуща и растворам полимеров.

Для полимеров, находящихся в текучем состоянии, полная деформация складывается (пренебрегая мгновенной составляющей) из необратимой деформации вязкого течения и высокоэластической деформации, которая носит обратимый характер и восстанавливается после прекращения принудительного деформирования. Этим обусловлена частичная упругость формы текучих полимерных систем. Соотношение между пластической (необратимой) и высокоэластической компонентами деформации при заданной температуре зависит от режима и длительности нагружения. Если рассматриваются состояния установившегося течения, то каждой скорости сдвига и напряжению отвечает свое значение равновесной высокоэластической деформации, которое сохраняется в системе при сколь угодно длительном деформировании. После устранения внешней нагрузки происходит растянутое во времени изменение формы, причем это изменение осуществляется по-разному в зависимости от того, представлена ли образцу возможность изменять свою форму свободно, деформируясь в любом направлении (свободное восстановление), или же упругое восстановление происходит только строго в направлении, обратном направлению предшествующего сдвигового течения (стесненное восстановление). Первый случай имеет место, например, когда струя полимера выходит из капилляра и ей предоставляется возможность свободно изменять свои размеры («разбухать»), вследствие восстановления накопленных при течении высокоэластических деформаций. Второй случай наблюдается, как правило, при количественном исследовании эффекта упругого восстановления, когда полимер находится в рабочем зазоре в ротационных приборах и образец деформируется в заданном режиме в условиях простого сдвига. После прекращения принудительного вращения образцу

предоставляется возможность восстанавливать свою форму, поворачивая одну из ограничивающих его поверхностей, которая обладает одной степенью свободы и поворачивается в направлении, обратном направлению предшествующего сдвига. В обоих описанных случаях процесс упругого восстановления происходит более или менее длительное время.

Упругое восстановление формы эластичных жидкостей происходит во многом аналогично упругому восстановлению резин после снятия внешней нагрузки. Но в отличие от резин высокоэластические деформации, накопленные при течении полимерных систем, способны релаксировать. Это означает, что если между моментом прекращения принудительного деформирования и началом упругого восстановления проходит некоторое время, то конечное значение измеряемой высокоэластической деформации оказывается тем меньше, чем больше период времени релаксации запасенной высокоэластической деформации. В отличие от этого в резинах равновесная высокоэластическая деформация (за исключением особых случаев) не зависит от длительности выдержки образца в нагруженном состоянии. Такая разница в поведении резин и текучих полимерных систем носит тот же характер, что и различие в равновесном напряжении: в резинах оно сохраняется (теоретически) неограниченно долго, в текучих системах напряжения всегда релаксируют до нуля.

Измерение обратимых деформаций, накопленных в полимере при его течении, обычно выполняется гораздо труднее, чем измерение высокоэластических деформаций резин. Однако огромный практический интерес и многообразие проявлений высокоэластичности текучих полимерных систем требуют выяснения количественных закономерностей этого эффекта в зависимости от условий деформирования и природы полимерной системы.

Ниже будут рассматриваться только «равновесные» значения высокоэластических деформаций, отвечающие режиму установившегося течения, т. е. не зависящие от длительности деформирования до начала упругого восстановления.

2. Вязкоупругость и высокоэластические деформации

Если в процессе установившегося течения в материале накоплены высокоэластические деформации, характеризуемые значением упругого восстановления в условиях простого сдвига γ_e (при стесненном восстановлении), то за характеристику сопротивления материала упругим деформациям, так же как и в твердых телах, принимается модуль высокоэластичности G, определяемый как

$$G = \tau/\gamma_e$$

где τ — напряжение сдвига в условиях течения, предшествующего упругому восстановлению.

Высокоэластические свойства полимерных систем также характеризуются обратной величиной — равновесной податливостью:

$$I = G^{-1} = \gamma_e/\tau$$

Значения констант G и I определяются совокупностью релаксационных свойств полимерной системы. Наиболее простым образом связь между релаксационными свойствами материала и его способностью к высокоэластическим деформациям устанавливается для вязкоупругих сред, свойства которых описываются соотношениями линейной теории вязкоупругости. Отвечающие этому случаю значения G и I обозначаются как G_0 и I_∞. Как было показано в 8 разделе гл. 1, в этом случае равновесная податливость может быть выражена через релаксационный спектр системы следующим образом:

$$I_\infty = G_0^{-1} = \frac{\int_0^\infty \theta^2 F(\theta)\, d\theta}{\left[\int_0^\infty \theta F(\theta)\, d\theta\right]^2} = \frac{1}{\eta_0^2}\int_0^\infty \theta^2 F(\theta)\, d\theta \qquad (5.1)$$

Поэтому, если из каких-либо теоретических соображений известен или экспериментально определен релаксационный спектр системы, то легко найти модуль высокоэластичности G_0 или равновесную податливость I_∞. При выполнении соотношения (5.1) величины I_∞ и G_0 являются константами материала, не зависящими от режима деформирования, и поэтому высокоэластические деформации должны быть пропорциональны напряжениям сдвига. Это отвечает выполнению так называемого закона Гука при сдвиге.

Исходя из общих уравнений теории линейной вязкоупругости, равновесная податливость может быть также выражена непосредственно через экспериментально измеряемые характеристики системы: функцию релаксации $\varphi(t)$ или компоненты динамического модуля. Так, справедлива следующая формула, с помощью которой равновесная податливость выражается через релаксационную функцию:

$$I_\infty = \frac{1}{\eta_0^2}\int_0^\infty t\varphi(t)\, dt = \frac{1}{\eta_0^2}\int_0^\infty t^2\varphi(t)\, d\ln t \qquad (5.2)$$

Вязкость η_0, входящая в формулы (5.1) и (5.2), представляет собой начальную (наибольшую ньютоновскую) вязкость, поскольку она выражается через релаксационный спектр линейного вязкоупругого тела как его первый момент, согласно формуле (1.98).

Если экспериментально определяются компоненты комплексного динамического модуля G' и G'' (или податливости I' и I''), то может быть получен следующий ряд соотношений для γ_e:

$$\gamma_e = I_\infty \tau = \lim_{\omega\to 0}(I'G'') = \lim_{\omega\to 0}\left[\frac{G'G''}{(G')^2+(G'')^2}\right] = \lim_{\omega\to 0}\left(\frac{G'}{G''}\right) = \lim_{\omega\to 0}\operatorname{ctg}\delta \qquad (5.3)$$

При замене G' и G'' их выражениями через спектральную функцию распределения времен релаксации, согласно (1.89) и (1.90), получается формула (5.1).

Величина I_∞ может также вычисляться, если известен закон релаксации касательных напряжений $\tau_R(t)$ после прекращения установившегося сдвигового течения. Поскольку $\int_0^\infty \tau_R(t)\, dt$ представляет собой $\dot\gamma \int_0^\infty \theta^2 F(\theta)\, d\theta$ (см. с. 340), нетрудно с помощью выражения (5.1) получить соотношение:

$$I_\infty = \frac{\dot\gamma}{\tau_s^2}\int_0^\infty \tau_R(t)\, dt = \frac{1}{\eta_0}\int_0^\infty \frac{\tau_R(t)}{\tau_s}\, dt \qquad (5.4)$$

где τ_s — напряжение, отвечающее режиму установившегося течения.

Таким образом, определение высокоэластических деформаций при течении вязкоупругой среды, описываемой соотношениями линейной теории вязкоупругости, так же, как и любых характеристик такой среды, выполняется с помощью понятия о спектре времен релаксации системы и может быть количественно проведено либо непосредственно путем нахождения предела функции ползучести при очень длительных нагружениях, либо с помощью записанных теоретических соотношений.

Количественное описание зависимости модуля высокоэластичности от скорости или напряжения сдвига в нелинейной области требует введения новых предположений о фундаментальных особенностях свойств полимерной системы точно в такой же мере, в какой этого требовало описание зависимости эффективной вязкости от режима деформирования. Такое описание может основываться на представлении о том, что развитие в текучем полимере высокоэластических деформаций, как и в резине, отвечает накоплению потенциальной энергии, которая зависит от свойств материала и обратимой деформации. Поэтому можно полагать, что количественное обоснование наблюдаемых зависимостей $\tau(\gamma_e)$ должно основываться на рассмотрении возможных форм упругого потенциала аналогично тому, как это делается при анализе высокоэластических свойств любых упругих сред (см. раздел 6, гл. 1).

Как было обсуждено при рассмотрении простого сдвига упругих сред, оба наиболее часто используемых потенциала: Куна — Гута — Марка и Муни — Ривлина — предсказывают, что при сдвиге зависимость высокоэластических деформаций от напряжений должна быть линейной. Это в целом противоречит экспериментальным фактам, известным для широкой области напряжений, и показывает неприменимость этих потенциалов для количественного рассмотрения высокоэластичности текучих систем. По-видимому, здесь должны использоваться иные потенциалы более сложного строения. Однако

этот вопрос сколько-нибудь последовательно не разработан, и проблема количественного описания высокоэластических свойств текучих полимерных систем на основании общих феноменологических соображений остается пока открытой.

3. Зависимость высокоэластичности от напряжений, скорости деформации и температуры

Высокоэластические деформации, отвечающие режиму установившегося течения, определяются скоростью деформации и температурой. Общий характер изменения высокоэластических деформаций в зависимости от этих параметров показан на рис. 5.1. Монотонный рост высокоэластических деформаций с повышением скорости сдвига характерен для всех исследованных случаев, причем тенденции к насыщению значений высокоэластической деформации не обнаружено. Одновременно с возрастанием γ_e увеличивается степень аномалии вязкости (рис. 5.2), однако характерно, что довольно значительные высокоэластические деформации могут развиваться уже в области слабого отклонения от ньютоновского течения. Это типично для линейных гибкоцепных полимеров с узким ММР, для которых область слабого отлонения от ньютоновского течения растягивается до очень высоких напряжений сдвига и при этом развиваются обратимые деформации порядка 100%.

Модуль высокоэластичности, являющийся количественной мерой упругости системы, как правило, увеличивается с повышением скорости сдвига (рис. 5.3), но можно ожидать, что при высоких скоростях сдвига произойдет насыщение значений модуля. Это иллюстрируется экспериментальными результатами (рис. 5.4), полученными для растворов полистирола в диэтилфталате. По-видимому, такой характер изменения модуля в зависимости от скорости сдвига, как это показано на рис. 5.4, является достаточно общим для полимерных систем, хотя экспериментально далеко не всегда удается достичь области значений постоянного модуля как при низких (G_0), так и при высоких (G_∞) скоростях сдвига.

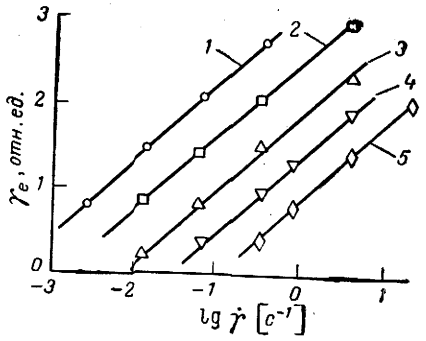


Рис. 5.1. Высокоэластические деформации при установившемся течении полиизобутилена при различных температурах (Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Шумский В. Ф., Rheol. Acta, 1970, v. 9, № 2, p. 155—163):
1 — 22 °С; *2* — 40; *3* — 60; *4* — 80; *5* — 100 °С.

Обобщенное представление зависимости модуля высокоэластичности от скорости сдвига и температуры достигается при использовании метода приведенных переменных, подробно описанного при обсуждении проблемы построения температурно-инвариантных характеристик касательных и первой разности нормальных напряжений.

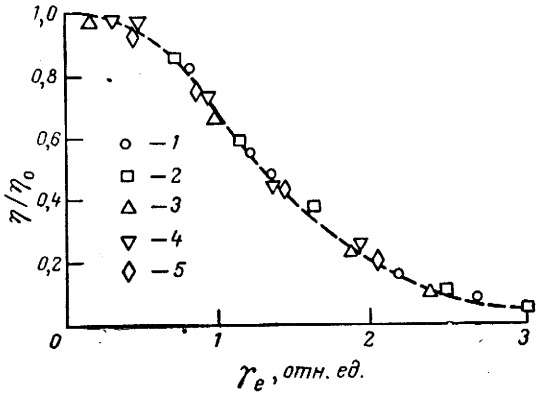


Рис. 5.2. Соответствие между степенью аномалии вязкости и величиной высокоэластических деформаций при установившемся течении полиизобутилена (обозначения и ссылку см. к рис. 5.1).

Применимость этого метода к обобщению результатов исследования высокоэластических свойств полимерной системы показана на рис. 5.5, при построении которого использованы те же экспериментальные данные, что и при построении рис. 5.1. Возможность приведения зависимостей $\gamma_e(\dot{\gamma})$ к одной зависимости от аргумента $(\dot{\gamma}\eta_0)$ свидетельствует о том, что фактором, определяющим высокоэластические деформации, являются в первую очередь напряжения, поскольку существует связь между аргументом температурно-инвариантных характеристик — произведением $(\dot{\gamma}\eta_0)$ и напряжением сдвига.

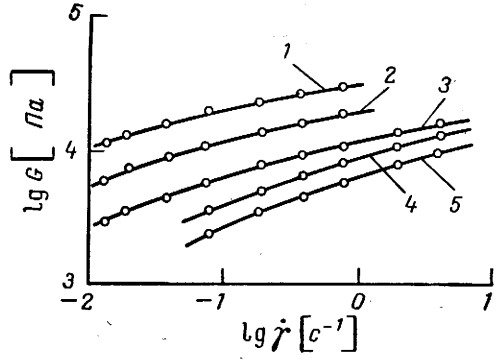
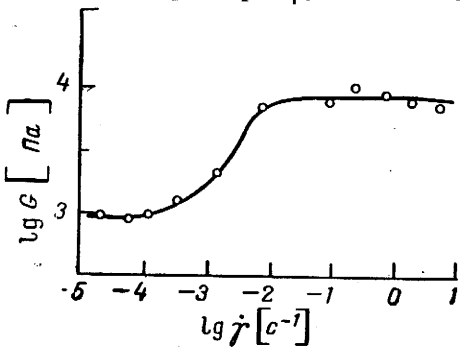


Рис. 5.3. Зависимость модуля высокоэластичности бутилкаучука от скорости сдвига при различных температурах (Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Забугина М. П., Шумский В. Ф., Высокомол. соед., 1969, т. А11, № 6, с. 1221—1228):
1 — 25 °С; *2* — 60; *3* — 80; *4* — 100; *5* — 120 °С.

При одном и том же напряжении температура оказывает весьма слабое влияние на высокоэластические деформации. Положение здесь в сущности такое же, как и для резин, для которых влияние температуры на их высокоэластические свойства (в пределах сохранения высокоэластического состояния) оказывается вторичным

фактором по сравнению с напряжениями. Для резин, согласно энтропийной теории высокоэластичности, напряжения, отвечающие условию $\gamma_e = \text{const}$, зависят от абсолютной температуры линейно. Что касается текучих полимеров, то для них зависимость напряжений от температуры при $\gamma_e = \text{const}$ носит несколько более сложный



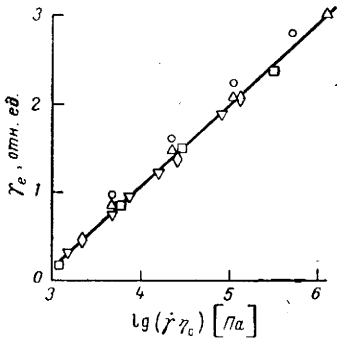


Рис. 5.4. Зависимость модуля высокоэластичности 60%-ного раствора полистирола в диэтилфтолате от скорости сдвига (Malkin A. Ya. e. a., Rheol. Acta, 1971, v. 10, № 3, p. 336—343).

Рис. 5.5. Температурно-инвариантная зависимость высокоэластических деформаций полиизобутилена от скорости сдвига (обозначения и ссылку см. к рис. 5.1).

характер. На рис. 5.6 приведены экспериментальные данные, относящиеся к ряду систем. В простейшем случае, для полиизобутилена, наблюдается рост напряжения с температурой так же, как это происходит и в резинах, хотя зависимость $\tau(T)$ при $\gamma_e = \text{const}$ — слабонелинейная. В более сложном случае, для бутилкаучука, ход зависимости τ от температуры — экстремальный, что обусловлено вторичным переходом, происходящим в этом полимере в области температур 60—80 °С. Наконец, для некоторых растворов уменьшение модуля с повышением температуры обусловлено углубляющимся разрушением структуры системы под влиянием теплового движения.

Согласно рассмотренным в предыдущей главе различным феноменологическим теориям, существует прямая связь между компонентами тензора напряжений и высокоэластическими сдвиговыми деформациями. Поэтому сопоставление величин τ, σ и γ_e при различных режимах установившегося течения, характеризуемых некоторыми скоростями деформации, является очень интересным и важным методом общей оценки реологических свойств полимерных систем и справедливости тех или иных феноменологических теорий. Согласно изложенным в гл. 4 теоретическим результатам, соотношение между тремя рассматриваемыми параметрами τ, σ и γ_e описывается формулой Лоджа

$$\gamma_e = \sigma/2\tau \tag{5.5}$$

или формулой Вейссенберга — Муни — Ривлина

$$\gamma_e = \sigma/\tau \tag{5.6}$$

Эти же формулы можно переписать для коэффициентов, характеризующих рассматриваемые величины

$$I_\infty = G_0^{-1} = a\zeta/\eta^2 \tag{5.7}$$

где $a = 1$ согласно (5.5) и $a = 2$ согласно (5.6).

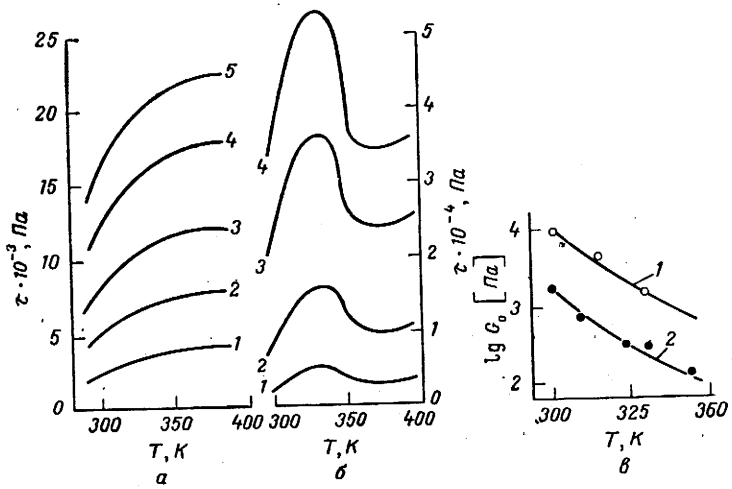


Рис. 5.6. Температурные зависимости высокоэластических свойств ряда полимерных систем в форме зависимостей $\tau(T)$ при $\gamma_e = \text{const}$ для полиизобутилена (*а*), бутилкаучука (*б*) и зависимости $G_0(T)$ для растворов полиметилметакрилата ($\varphi_2 = 0{,}70$) в толуоле (*1*) и ацетилцеллюлозы ($\varphi_2 = 0{,}25$) в циклогексаноне (*2*) (*в*):

значения γ_e для кривых *1—5* на рис. *а* — 0,8; 1,2; 1,5; 1,8; 2,0; для кривых *1—4* на рис. *б* — 1,0; 2,0; 3,0; 3,5 (Виноградов Г. В., Малкин А. Я. и др. Высокомол. соед., 1970, т. А12, № 5, с. 1044—1050; Dreval V. E., Malkin A. Ya., Vinogradov G. V., Tager A. A. Europ. Polymer J., 1973, v. 9, № 1, p. 85—99).

В литературе имеется большое число противоречивых данных относительно значения коэффициента a. Суждения о справедливости теоретических соображений и тем более о применимости противоречащих друг другу формул должны выполняться на основании независимого и достоверного измерения всех трех величин τ, σ и γ_e. При этом принципиально важно, чтобы обсуждаемые экспериментальные результаты относились к строго линейной области механического поведения материала, когда $\tau \sim \dot{\gamma}$, $\sigma \sim \dot{\gamma}^2$ и $\gamma_e \sim \tau$. В последнее время была проведена* тщательная проверка теоретических предсказаний, которая убедительно (рис. 5.7) подтвердила применимость формулы Лоджа для линейной области механического поведения вязкоупругих жидкостей. Формула (5.6) относится к нетекучим упругим телам. Поскольку при течении жидкостей всегда происходит

* Малкин А. Я., Бережная Г. В., Виноградов Г. В., «Механика полимеров», 1972, № 5, с. 896—902; Stratton R. A., Butcher A. F., J. Polymer Sci., 1971, A-2, v. 9, № 9, p. 1703—1717.

диссипация работы внешних сил, для них напряжения нельзя однозначно связать с упругими деформациями, в отличие от резин, у которых все компоненты напряжений в равновесных условиях определяются формой упругого потенциала, полностью характеризующего тип реологического поведения материала.

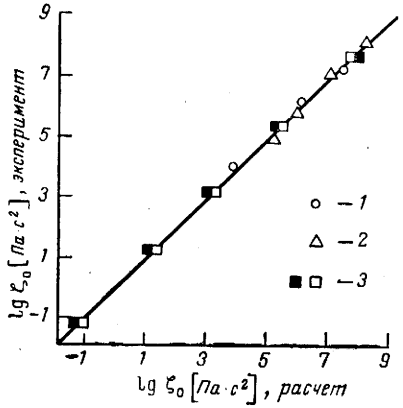


Рис. 5.7. Сопоставление экспериментально определенных начальных значений коэффициентов G_0, η_0 и ζ_0 (сплошная линия отвечает уравнению $\eta_0^2/\zeta_0 = G_0$):

1 — растворы бутилкаучука в цетане (Виноградов Г. В., Малкин А. Я. и др., Высокомол. соед., 1969. т. А11, № 9, с. 2002—2011); *2* — растворы полистирола в декалине (Малкин А. Я., Бережная Г. В., Виноградов Г. В., «Механика полимеров», 1962, № 5, с. 896—902); *3* — полиизобутилен при различных температурах (Vinogradov G. V., Malkin A. Ya., Shumski V. F., Rheol. Acta, 1970, v. 9, № 2, p. 155—163).

Доказательство справедливости формулы (5.5) относится к линейной области механического поведения полимерных систем. Не следует ожидать, что в общем случае эта формула будет выполняться и при высоких скоростях деформации. Действительно, по мере увеличения скорости сдвига γ_e растет быстрее, чем отношение (σ/τ), что приводит к прогрессирующим отклонениям от формулы (5.5). Это иллюстрируется некоторыми экспериментальными данными, приведенными на рис. 5.8.

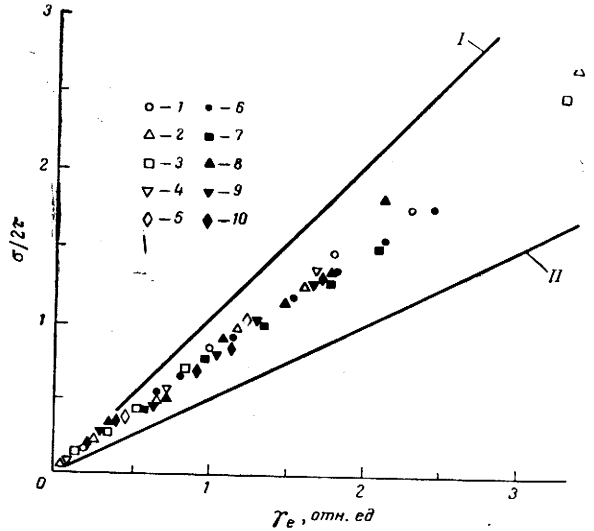


Рис. 5.8. Корреляция между отношением напряжений и высокоэластической деформацией при установившемся сдвиговом течении растворов полистирола и полиизобутилена в декалине при содержании полимера в растворе φ_2:

1 — 0,573; *2* — 0,466; *3* — 0,380; *4* — 0,290; *5* — 0,184 объемн. доли при температурах, °С; *6* — 25; *7* — 40; *8* — 60; *9* — 80; *10* — 100.
Линия I соответствует уравнению $\sigma = 2\tau\gamma_e$, линия II — $\sigma = \tau\gamma_e$.

4. Высокоэластические деформации в растворах полимеров

Способность к развитию высокоэластических деформаций в полимерных системах наиболее ярко проявляется при течении растворов гибкоцепных полимеров, таких, как, например, резиновый клей. При простом сдвиговом течении высокоэластические деформации в растворах могут достигать огромных значений: порядка десятков и может быть даже сотен тысяч процентов, что обычно недостижимо для расплавов полимеров. Наблюдаемые высокоэластические деформации, измеренные в условиях стесненного восстановления, существенно зависят от полной деформации системы, созданной до начала упругого восстановления. Высокоэластические деформации, развивающиеся в предстационарной стадии деформирования, могут достигать огромных величин, намного превосходящих обратимые деформации, отвечающие режиму установившегося течения *. Существенно также, что высокоэластические деформации в очень сильной степени зависят от предыстории раствора — режима предварительного деформирования и отдыха. Положение здесь в целом аналогично тому, что известно и для напряжений, которые тоже зависят от длительности деформирования и предыстории системы, но все эти факторы в наибольшей степени сказываются на высокоэластических свойствах системы.

Этот факт качественно может быть объяснен, исходя из сопоставления вклада релаксационных процессов с большими временами релаксации в вязкостные и высокоэластические свойства системы. Так, для области малых напряжений [см. формулы (1.98) и (5.1)] в выражение для податливости входит квадрат времени релаксации, а для касательных напряжений — время релаксации в первой степени. Поэтому именно область больших времен релаксационного спектра системы определяющим образом влияет на высокоэластичность системы.

4.1. Зависимость начального модуля от концентрации. Влияние концентрации на высокоэластические свойства растворов полимеров в различных растворителях в области низких напряжений показано на рис. 5.9. Как видно из этого рисунка, природа растворителя не влияет на модуль высокоэластичности G_0 эквиконцентрированных растворов гибкоцепных полимеров в различных растворителях. По мере разбавления полимера низкомолекулярным растворителем наблюдается довольно сильное уменьшение модуля и, следовательно

* Трапезников А. А., Коллоид. ж., 1966, т. 28, № 5, с. 666—673; ЖФХ, 1967. т. 41, № 6. с. 1247—1256; 1970, т. 44, № 4, с. 916—930.

возрастание податливости системы. Общий характер концентрационной зависимости модуля G_0 (φ_2) подобен для различных полимерных растворов (φ_2 — массовое содержание полимера в растворе).

Представленные на рис. 5.9, а также другие известные экспериментальные данные свидетельствуют о довольно сильном влиянии

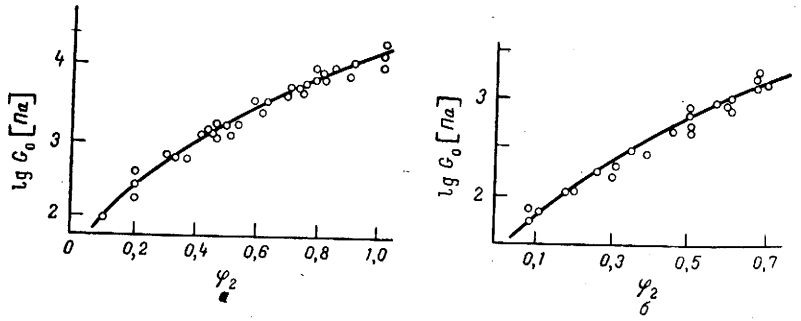


Рис. 5.9. Концентрационные зависимости начального модуля высокоэластичности растворов полиизобутилена при 20°С в шести различных растворителях (*а*) и полистирола в декалине и толуоле (*б*) (D r e v a l V. E. e. a., Europ. Polymer J., 1973, v. 9, № 1, p. 85—99).

содержания полимера в системе на ее эластичность. Наблюдаемый характер зависимости начального модуля высокоэластичности от концентрации описывается формулой вида:

$$G_0 \sim e^{mc}$$

где c — объемное содержание полимера в системе; m — эмпирическая постоянная, которая зависит от природы полимера (так, для полиизобутилена $m = 4{,}6$).

Отдельные области концентрационной зависимости модуля могут быть также описаны и другими эмпирическими формулами, например степенным законом вида:

$$G_0 \sim c^n$$

где n — величина, близкая к 2—3.

Таким образом, концентрационная зависимость начального модуля высокоэластичности — довольно сильная, хотя и значительно слабее, чем концентрационная зависимость вязкости: как указывалось в гл. 2 в широкой области составов вязкость пропорциональна концентрации в пятой степени.

Независимость модуля высокоэластичности эквиконцентрированных растворов высокомолекулярных гибкоцепных полимеров от природы растворителя связана с примерно одинаковой плотностью узлов флуктуационной сетки зацеплений. Если, однако, полимер склонен к структурообразованию, и особенно если жесткость цепи велика, то следует ожидать появления зависимости G_0 от характера взаимодействия макромолекул с растворителем. Такого рода эффекты действительно наблюдались (рис. 5.10) для растворов, у которых также обнаруживается нетипичное для гибкоцепных полимеров появление зависимости модуля от температуры.

Поскольку высокоэластичность растворов полимеров связана с существованием в них трехмерной флуктуационной структурной сетки, можно полагать, что в разбавленных растворах при концентрациях, меньших некоторой критической ($c < c_{cr}$), эластичность исчезнет. Под c_{cr} (см. гл. 2) понимается такая область концентраций,

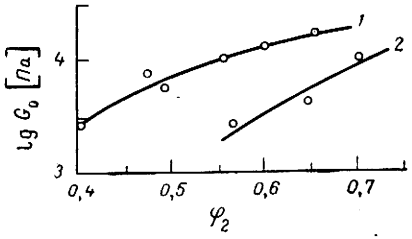


Рис. 5.10. Влияние природы растворителя на концентрационную зависимость начального модуля высокоэластичности для растворов полиметилметакрилата в дигексилоксалате (*1*) и толуоле (*2*) (см. ссылку к рис. 5.9).

в которой меняется характер концентрационной зависимости вязкости из-за формирования трехмерной сетки. Этот вывод подтверждается экспериментально *. Однако для всех областей составов, включая и разбавленные растворы, может быть измерена эффективная характеристика жесткости системы, определяемая $(\eta_0 - \eta_s)^2/\zeta_0$, где η_s — вязкость растворителя, а ζ_0 — начальный коэффициент нормальных напряжений. Вместо этого комплекса может также измеряться эквивалентная ему величина $(G'' - \omega\eta_s)^2/G'$. Для концентрированных растворов $\eta_0 \gg \eta_s$, $G'' \gg \omega\eta_s$ и выполняются равенства: $\eta_0^2/\zeta_0 = (G'')^2/G' = G_0$, т. е. эти комплексы действительно равны модулю высокоэластичности [см. формулы (5.3) и (4.14)]. Однако это справедливо только в области концентраций $c > c_{cr}$. При $c < c_{cr}$ определение G_0 лишено физического смысла из-за невозможности создания в растворе высокоэластических деформаций. Но измерение ζ_0 и G' по-прежнему возможно и при $c < c_{cr}$. В этой области составов упругие эффекты обусловлены деформациями отдельных цепей, не связанных в единую трехмерную сетку зацеплений (флуктуационных контактов). Различие механизма упругости растворов при $c > c_{cr}$ и $c < c_{cr}$ приводит и к разному ходу концентрационной зависимости характеристик жесткости системы: при $c < c_{cr}$ «жесткость» с ростом концентрации падает, а при $c > c_{cr}$ — возрастает, так что области $c \approx c_{cr}$ отвечает минимум величин $(\eta_0 - \eta_s)^2/\zeta_0$ и $(G'' - \omega\eta_s)^2/G'$. Для первой из них этот эффект был показан на рис. 4.21, для второй описан Дж. Ферри с соавторами **.

4.2. Некоторые теоретические соотношения. Для того чтобы понять характер концентрационной зависимости модуля высокоэластичности, следует обратиться к теоретическим представлениям относительно вязкоупругости полимерных растворов. Проблема

* M a l k i n A. Ya., B e r e z h n a y a G. V., V i n o g r a d o v G. V., J. Polymer Sci., Symposium № 42, 1973, pt. 3, p. 1111—1115.

** H o l m e s L. A., N i n o m i y a K., F e r r y J. D., J. Phys. Chem., 1966, v. 70, № 9, p. 2714—2719; H o l m e s L. A., F e r r y J. D., J. Polymer Sci., 1968, C, v. 23, p. 291—299.

здесь сводится к выяснению вида концентрационной зависимости релаксационного спектра системы, интегральные характеристики которого определяют модуль высокоэластичности [см. формулу (5.1)]. При этом предполагается, что изменение содержания полимера в системе одинаково сказывается на всех значениях времен релаксации, т. е. не влияет на форму релаксационного спектра, изменяя лишь его положение по временной оси и значение модуля на плато высокоэластичности. Соответствующие расчеты, основанные на анализе релаксационных свойств полимерных систем, детально рассматривались в гл. 3, специально посвященной обсуждению этого вопроса. Здесь же будут даны только некоторые конечные результаты теоретических расчетов, относящиеся к зависимости модуля высокоэластичности от концентрации раствора и молекулярного веса полимера.

Модель вязкоупругой полимерной цепочки приводит к следующему выражению для зависимости модуля от концентрации c и молекулярного веса M монодисперсных полимеров в области достаточно высоких концентраций, когда можно пренебречь вкладом растворителя в вязкостные свойства раствора:

$$G_0 = a\frac{cRT}{M} \tag{5.8}$$

Константа a зависит от выбранной для расчетов модели и для наиболее часто рассматриваемой модели КСР (см. раздел 1 гл. 3) $a = 5/2$.

Формула (5.8) предсказывает линейную зависимость модуля от концентрации в области высоких значений c. Как было сказано выше, обычно зависимость G_0 от c более сильная. Но здесь интерес представляет только общая тенденция влияния концентрации на модуль, и формула (5.8) справедливо предсказывает рост модуля с увеличением содержания полимера в системе. В области низких концентраций, когда влиянием растворителя на вязкоупругие свойства системы пренебрегать нельзя, формула (5.8) становится некорректной, и более точное соотношение должно быть записано следующим образом:

$$G_0 = a\frac{cRT}{M}\left(\frac{\eta}{\eta - v_1\eta_s}\right)^2 \tag{5.9}$$

где η — вязкость раствора; η_s — вязкость растворителя; $v_1 = 1 - c_1$ — объемное содержание растворителя в системе.

При очень малых концентрациях полимера $\eta \approx \eta_s$ и формула (5.9) принимает вид:

$$G_0 = a\frac{RT}{cM} \tag{5.10}$$

Следовательно, в области низких концентраций с уменьшением содержания полимера в растворе модуль должен возрастать. Отсюда вытекает предсказание о существовании минимума на концентрационной зависимости модуля.

Положение области минимума на зависимости G_0 (c) определяется концентрацией полимера и его молекулярным весом. Количественно это может быть выражено в безразмерной форме, если рассмотреть зависимость безразмерного (приведенного) модуля (G_0M/cRT) от (c [η]), где [η] — характеристическая вязкость полимера в выбранном растворителе. Из формулы (5.9) следует, что эта зависимость должна иметь вид:

$$\frac{G_0M}{cRT} = \left(\frac{1 + c[\eta]}{c[\eta]}\right)^2 \tag{5.11}$$

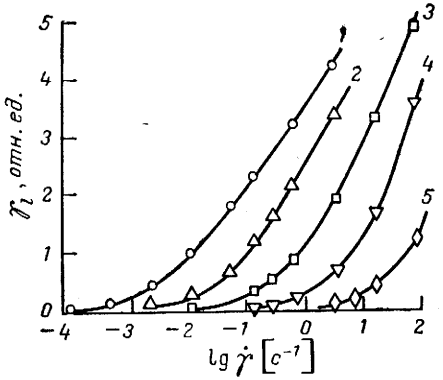


Рис. 5.11. Зависимость высокоэластической деформации от концентрации растворов полистирола в декалине в режиме установившегося течения при различных скоростях сдвига. Содержание полимера в растворе (объемн. доли):
1 — 0,573; *2* — 0,466; *3* — 0,380; *4* — 0,290; *5* — 0,184 (Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Бережная Г. В., Высокомол. соед., 1971, т. А13, № 12, с. 2793—2799).

Тогда при больших значениях аргумента (c[η]) правая часть формулы стремится к 1 и выполняется равенство (5.8), а при малых (c [η]) формула (5.11) переходит в соотношение (5.10), так что при $c \to 0$ модуль должен неограниченно возрастать.

Предсказываемый теорией характер концентрационной зависимости модуля носит качественный характер, ибо, во-первых, при больших c зависимость G_0 (c) нелинейная, и, во-вторых, не приходится ожидать, что действительно высокоэластические деформации возможны в области сильно разбавленных растворов. Как обсуждалось в разделе 4.1, появление высокоэластических деформаций в растворах с концентрацией ниже некоторой критической невозможно, хотя система проявляет вязкоупругие свойства.

Тем не менее, теория правильно передает общий характер концентрационной зависимости «жесткости» растворов полимеров — существование минимума при некоторой концентрации. При этом влияние концентрации на свойства раствора определяется безразмерным параметром (c [η]), и при некотором его критическом значении $(c\ [\eta])_{cr}$ происходит переход от области разбавленных к концентрированным растворам. Согласно имеющимся экспериментальным данным $(c\ [\eta])_{cr} \approx 5$—6.

4.3. Высокоэластичность растворов при высоких скоростях и напряжениях. Типичная зависимость высокоэластических деформаций от скорости сдвига показана на рис. 5.11 на примере растворов полистирола в декалине. Очевидно, что с возрастанием концентрации

при одной и той же скорости сдвига развиваются тем большие обратимые деформации, чем выше содержание полимера в системе. В этом смысле концентрированные растворы и расплавы следует рассматривать как более «эластичные», чем разбавленные растворы. Но с разбавлением полимера низкомолекулярным растворителем уменьшается

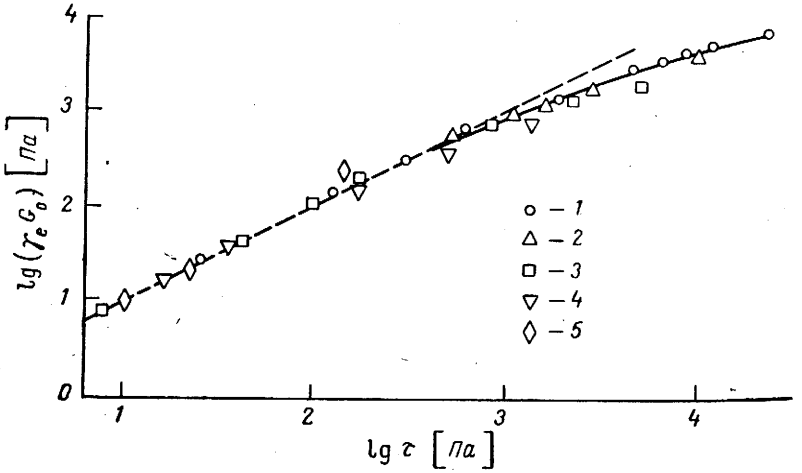


Рис. 5.12. Концентрационно-инвариантная зависимость высокоэластических деформаций от напряжения сдвига для растворов полистирола в декалине (обозначения см. к рис. 5.11). Пунктирная линия соответствует уравнению $\gamma_e = \tau/G_0$.

модуль высокоэластичности. Выше это было показано для начального модуля G_0. Такая же закономерность сохраняется и для модулей, измеренных при повышенных напряжениях. Поэтому при одном и том же напряжении развиваются тем большие высокоэластические деформации, тем меньше модуль, и, следовательно, разбавленные растворы с этой точки зрения оказываются более «эластичными», чем концентрированные.

Таким образом, результаты оценки влияния концентрации на высокоэластические свойства растворов зависят от условий сравнения, т. е. от того, сравниваются ли высокоэластические деформации, развивающиеся при установившемся течении в условиях $\dot{\gamma} = \text{const}$ или $\tau = \text{const}$. Этот результат является общим для полимерных растворов. Он связан с тем, что вязкость, определяющая напряжения, действующие в установившемся течении, изменяется в зависимости от состава в большей степени, чем модуль высокоэластичности.

Концентрационная зависимость вязкости может быть исключена из рассмотрения высокоэластичности растворов, если в качестве аргумента, определяющего состояние системы, рассматривать напряжения сдвига. Учитывая дополнительное изменение начального модуля высокоэластичности в зависимости от концентрации, можно построить концентрационно-инвариантную зависимость высокоэла-

Поэтому, регулируя молекулярно-массовое распределение, можно в сильной степени влиять на высокоэластические свойства полимерных систем, изменяя G_0 до десятков раз.

Поскольку высокоэластические свойства полимерных систем определяются шириной молекулярно-массового распределения, количе-

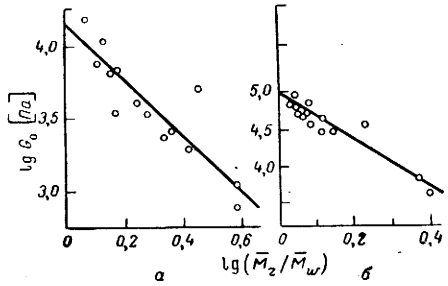


Рис. 5.17. Зависимости модуля высокоэластичности полидиметилсилоксанов (а) и расплавов полистирола (б) от отношения средних молекулярных масс $\bar{M}_z/\bar{M}_w$. Экспериментальные данные заимствованы из различных литературных источников.

ственное сопоставление значений модуля с характеристиками распределения требует использования отношения различных моментов, так чтобы при переходе к монодисперсным полимерам влияние молекулярной массы нивелировалось. В качестве такой характеристики предлагалось * использовать отношение $(\bar{M}_z/\bar{M}_w)$, рассматривая зависимость модуля G_0 от этого параметра. На рис. 5.17 представлены результаты обработки экспериментальных данных по полистиролам и полидиметилсилоксанам [в координатах $\lg G_0 - \lg(\bar{M}_z/\bar{M}_w)$], опубликованных в литературе.

Как видно из рис. 5.17, в обоих приведенных примерах зависимость модуля высокоэластичности от полидисперсности полимеров может быть выражена следующим эмпирическим уравнением:

$$G_0 = G_{0,m}(\bar{M}_z/\bar{M}_w)^{\beta} \qquad (5.12)$$

где $G_{0,m}$ — модуль высокоэластичности монодисперсных полимеров, а β — показатель, характеризующий влияние полидисперсности в данном полимергомологическом ряду на эластичность членов этого ряда.

Для полистиролов, согласно известным экспериментальным данным, $\beta = 3$, а $G_{0,m} = 9 \cdot 10^4$ Па.

Формула (5.12) носит, однако, частный характер. Так, она неприменима для смесей полимеров, величины $G_{0,m}$ компонентов которых различны. Более общее значение имеет ** эмпирическая формула для податливости смеси J_∞, которая записывается как

$$J_\infty = \bar{M}_w^{-n} \sum_i w_i J_i M_i^n$$

* Mieras H. J. M. A., van Rijn C. F. N., «Nature», 1968, v. 218, № 5144, p. 865—866; Mills N. J., «Nature», 1968, v. 219, № 5160, p. 1249—1250; Europ. Polymer J., 1969, v. 5, № 5, p. 675—695.

** Prest W. M. Jr., J. Polymer Sci., 1970, A-2, v. 8, № 11, p. 1897—1908; Малкин А. Я., Жангереева Г. Ж., Забугина М. П. Высокомол. соед., 1976, т. А18, № 3, с. 572—579.

где M_i — молекулярные массы смешиваемых компонентов; I_i — их податливости; w_i — массовые доли компонентов в смеси; $\overline{M}_w$ — средневесовая молекулярная масса полидисперсного полимера; n — произвольно выбираемая величина.

Значение фактора n может быть различным. Для многих исследованных случаев он оказался равным $(\alpha - 1)$, где α показатель степени в зависимости: $\eta_0 \sim M^\alpha$.

Важным экспериментальным фактом является существование такого состава системы, для которой модуль минимален (см. рис. 5.15). По мере снижения молекулярной массы низкомолекулярного компонента в смеси концентрация высокомолекулярного полимера, отвечающего минимуму G_0, уменьшается, а минимальное значение G_0 падает.

6. Свободное упругое восстановление струи, вышедшей из капилляра

6.1. Качественные наблюдения. В предыдущих разделах рассматривалось стесненное восстановление деформированного полимерного образца после прекращения установившегося течения, происходящее в направлении, обратном направлению течения. Эти наблюдения выполнялись в условиях простого сдвига, причем поле напряжений, скоростей деформаций и, следовательно, упругих деформаций в образце было однородным. Свободное восстановление формы после прекращения течения образца осуществляется в направлениях, которые могут и не совпадать с направлением вынужденного предварительно деформирования, что является следствием неоднозначности решений задач механики сплошных сред для области больших деформаций. Поэтому переход из недеформированного состояния в состояние, в котором находится образец в момент начала упругого восстановления, и обратный переход в недеформированное состояние могут осуществляться различными способами.

Количественные исследования свободного упругого восстановления формы образца, ранее (до начала восстановления) находившегося в условиях простого сдвигового течения, практически неизвестны. Однако довольно широко исследовался частный случай свободного упругого восстановления струи, выходящей из капилляра. Этот случай отличается от рассмотренных выше тем, что образец в капилляре не находится в условиях действия однородных напряжений, и, следовательно, в различных окружных сечениях образца накапливается разная упругая деформация. Поэтому наблюдаемый эффект упругого восстановления является интегральным, связанным с различным по радиусу струи упругим восстановлением материала. Тем не менее рассмотрение этого случая представляет интерес, так как на примере свободного восстановления струи можно указать некоторые общие закономерности этого явления. Однако при этом необходимо иметь в виду, что измерения такого рода могут искажаться для маловязких растворов полимеров из-за быстрой релаксации

напряжений, а для расплавов — из-за стеклования или кристаллизации полимера, если не принять специальных мер для отжига образцов.

Обсуждаемый эффект состоит в том, что струя, выходящая из капилляра круглого сечения (или, вообще говоря, любого другого сечения), изменяет свои размеры по сравнению с размерами выходного сечения капилляра, так что диаметр струи D становится, как правило, больше диаметра капилляра d. Это явление иногда называют Баррус-эффектом. Количественной характеристикой этого эффекта является отношение $\alpha = D/d$, называемое коэффициентом раздутия (или высокоэластического восстановления).

Типичный пример зависимости коэффициента раздутия от напряжений сдвига τ на стенке капилляра * показан на рис. 5.18 для ряда полимеров. Такой характер изменения α в зависимости от напряжения является типичным, и монотонное возрастание α происходит до начала режима неустойчивого течения. При более высоких напряжениях измерения коэффициента упругого восстановления становятся неоднозначными и недостоверными.

Эффект эластического раздутия струи, выходящей из капилляра, наблюдается для любых высокоэластичных полимерных систем. Особый интерес представляют зависимости коэффициента раздутия от напряжения сдвига для таких растворов полимеров, для которых удается измерить полную кривую течения, так как при этом оказывается возможным оценить полную зависимость коэффициента α от напряжения сдвига. Данные, представленные на рис. 5.19 для системы полистирол — диэтилфталат, показывают, что зависимости $\lg \dot{\gamma}$ и α от τ во многом подобны. При низких напряжениях, отвечающих области ньютоновского течения, коэффициент восстановления мал. Возрастание коэффициента начинается при несколько меньших напряжениях, чем при которых наблюдаются существенные отклонения от режима ньютоновского течения. Это связано с тем, что, как указывалось в разделе 3 настоящей главы, заметные высокоэластические деформации могут развиваться уже в области ньютоновского течения. По мере увеличения степени аномалии вязкости и снижения эффективной вязкости коэффициент α увеличивается и в области наименьшей ньютоновской вязкости достигает максимального значения, равного примерно 4.

Зависимость коэффициента α от напряжения сдвига инвариантна относительно размеров капилляра (для достаточно длинных капилляров) и температуры. Это является следствием слабого влияния температуры на высокоэластические деформации, сравниваемые при постоянных значениях напряжения сдвига. Однако если измерения коэффициента восстановления проводятся на коротких капиллярах,

* Напряжения сдвига в капилляре при развившемся профиле скоростей и установившемся течении линейно изменяются по радиусу, так что на оси капилляра напряжение сдвига равно нулю, а на стенке капилляра напряжение максимально; поэтому для характеристики напряженного состояния среды в капилляре достаточно знать напряжение сдвига на стенке капилляра.

то наблюдается монотонное снижение α по мере увеличения длины капилляра. Этот эффект отвечает изменению высокоэластической деформации, запасенной в системе на предстационарной стадии деформирования, в зависимости от полной деформации при простом сдвиге. Ниже рассматриваются только «установившиеся» значения

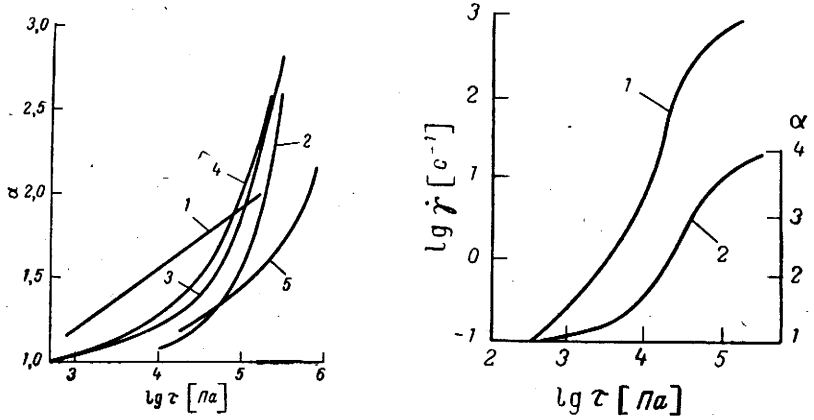


Рис. 5.18. Зависимость коэффициента раздутия от напряжения сдвига на стенке капилляра для различных полимеров:
1 — полиэтилен высокого давления; *2* — полипропилен; *3* — полиизобутилен; *4* — полистирол; *5* — бутадиен-стирольный каучук (по измерениям Н. В. Прогоровской).

Рис. 5.19. Сопоставление кривой течения (*1*) и зависимости коэффициента раздутия (*2*) от напряжения сдвига для 40%-ного раствора полистирола в диэтилфталате (Сидо С., Ито И., «Нихон кагаку дзасси», 1964, т. 85, № 1, с. 13—17).

коэффициента восстановления, измеренные на длинных капиллярах, когда α становится независящим от длительности деформирования полимера в капилляре. При замене цилиндрического капилляра плоским основные закономерности проявления эффекта эластического восстановления сохраняются неизменными, в частности одинаковым сдвиговым напряжениям на стенке капилляра отвечают одни и те же степени эластического восстановления.

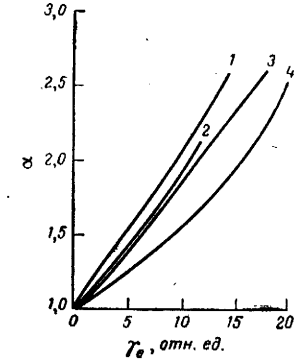
Качественно очевидно, что изменение размеров струи после выхода из капилляра обусловлено высокоэластическими деформациями. Подтверждение этого представления можно видеть в связи значений обратимых деформаций, измеренных при стесненном упругом восстановлении после осуществления течения в однородном поле напряжений, и коэффициентов восстановления при одинаковых напряжениях.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 5.20, показывают, во-первых, существование связи между α и γ_e и, во-вторых, неоднозначность этой связи в зависимости от природы полимеров. Поэтому хотя несомненно, что изменение размеров струи после выхода из капилляра представляет собой эффект, обусловленный упругостью полимерной системы, стесненное и свободное восстановление

происходит по-разному, и на соотношения между параметрами, характеризующими оба эффекта, влияет природа полимерной системы.

6.2. К теории свободного упругого восстановления струи. Сущность эффекта упругого восстановления струи после ее выхода из капилляра состоит в том, что высвобождается упругая энергия,

Рис. 5.20. Соотношение между коэффициентом раздутия и высокоэластическими деформациями при одинаковых значениях напряжения сдвига на стенке капилляра для различных полимеров:
1 — полистирол; *2* — полипропилен; *3* — линейн полиэтилен; *4* — полиэтилен высокого давления (Kishi N., Iizuka H. J. Polymer Sci., 1964, B, v. 2, № 4, p. 399—402).



запасенная в материале от момента начала деформирования до выхода на режим установившегося течения. Если распределение скоростей по радиусу капилляра $V(r)$, а зависимость напряжения сдвига от высокоэластической деформации $\tau(\gamma_e)$, то мощность запасаемой при деформировании в режиме установившегося течения упругой энергии w составляет:

$$w = \int_0^R 2\pi r V(r) \left[\int_0^r \tau \, d\gamma_e \right] dr \qquad (5.13)$$

где R — радиус капилляра.

Конкретные вычисления w требуют знания свойств материала, которые определяют как вид функции $\tau(\gamma_e)$, так и характер распределения скоростей по радиусу в режиме установившегося течения $V(r)$. Для иллюстрации * характера результатов, получаемых при таких вычислениях, можно рассмотреть простейший случай жидкости, вязкостные свойства которой описываются ньютоновским законом течения, а упругие — законом Гука с модулем G. Тогда

$$V(r) = \frac{2Q}{\pi R^2}\left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right]$$

где Q — объемный расход в единицу времени.

Поскольку распределение напряжений по радиусу капилляра — линейное, с максимальным значением на стенке капилляра равным τ_m и отвечающей этому напряжению обратимой деформацией $\gamma_m =$

* Более полная теория этого явления, учитывающая нелинейность свойств текущего полимера, рассмотрена в статье: Гончаренко В. В., Малиновский В. В., Малкин А. Я., «Механика полимеров», 1976, № 3, с. 487—492.

$= \tau_m/G$, внутренний интеграл в формуле (5.13) вычисляется следующим образом:

$$\int_0^r \tau\, d\gamma_e = \frac{\tau^2}{2G} = \frac{\tau_m}{2G}\left(\frac{r}{R}\right)^2 = \frac{1}{2} G\gamma_m^2\left(\frac{r}{R}\right)^2$$

Подстановка этого выражения в формулу (5.13) дает

$$w = \frac{1}{6} QG\gamma_m^2 = \frac{Q\tau_m^2}{6G}$$

или в расчете на единицу объема удельная упругая энергия (упругий потенциал), запасаемая материалом при течении через капилляр, оказывается равной:

$$W = \frac{w}{Q} = \frac{\tau_m^2}{6G} = \frac{G\gamma_m^2}{6} \qquad (5.14)$$

Эта формула показывает общую структуру зависимости W от параметров, определяющих свойства материала. Для сред с более сложными вязкоупругими свойствами, чем рассмотренная жидкость с постоянной вязкостью и постоянным модулем упругости, зависимость W (τ_m) будет иметь, конечно, иной вид, хотя можно полагать, что в любом случае $W \sim \tau_m^2$.

После того, как струя выходит из капилляра, она ведет себя как высокоэластическое тело, не проявляющее текучести, изменяясь по диаметру в α раз и соответственно по высоте в α^2 раз. Этот процесс можно рассматривать как сжатие (или растяжение) высокоэластического цилиндра без изменения его объема с главными степенями удлинения

$$\lambda_1 = \alpha^2; \qquad \lambda_2 = \lambda_3 = \alpha^{-1}$$

Отсюда для высокоэластического тела [см. формулу (1.53)] получается следующее выражение для упругого потенциала:

$$W = \frac{G}{2}(\alpha^4 + 2\alpha^{-2} - 3) \qquad (5.15)$$

Теперь следует приравнять правые части формул (5.14) и (5.15), поскольку в процессе высокоэластического восстановления струи расходуется та упругая энергия, которая была запасена при течении среды через капилляр.

Поэтому

$$\gamma_m = \sqrt{3(\alpha^4 + 2\alpha^{-2} - 3)} \qquad (5.16)$$

Формула (5.16) показывает общий качественный характер зависимости коэффициента восстановления от высокоэластической деформации, отвечающей напряжению сдвига τ_m на стенке капилляра.

К полученному результату следует подходить, конечно, как к качественной оценке, иллюстрирующей способ расчета коэффициента

восстановления свободной струи для вязкоупругой среды с простейшими свойствами. Рассмотренная расчетная схема может быть применена и для сред с более сложными реологическими свойствами; в этом случае усложняются вычисления w по формуле (5.13), но характер получаемых результатов остается в целом тем же самым.

Установление связи между высокоэластической деформацией, измеренной в стесненном восстановлении и при свободном расширении струи, в описанном случае возможно, потому что заранее известно направление упругого восстановления. В более сложных случаях возможности расчета коэффициента α при свободной высокоэластической деформации среды остаются весьма проблематичными.

При более строгом рассмотрении проблемы упругого восстановления размеров струи, выходящей из капилляра, следует учесть еще один фактор, а именно перестройку профиля скоростей, происходящую от момента выхода из капилляра до достижения установившегося состояния. Из требования выполнения закона сохранения количества движения следует, что струя, выходящая из канала, должна сужаться. Этот эффект хорошо известен для низкомолекулярных жидкостей, не проявляющих высокоэластических свойств; в этом случае изменение диаметра составляет 0,87. Для полимерных систем реализуемое упругое разбухание должно быть несколько меньше, чем рассчитанное, исходя из величины запасенной упругой энергии, вследствие перестройки профиля скоростей после выхода из капилляра.

В литературе неоднократно предпринимались попытки связать коэффициент α с нормальными напряжениями, развивающимися при сдвиговом течении в капилляре. Разработка соответствующих теоретических представлений требует знания характера распределения скоростей и напряжений в выходном сечении капилляра. Хотя обычно принимается, что эти распределения остаются теми же, что и в установившемся потоке внутри капилляра, прямые наблюдения показывают, что в действительности возмущающее влияние выхода очень велико: оно приводит к сильному перераспределению скоростей и концентрации напряжений *. Это делает дискуссионными результаты расчетов, не учитывающих этого обстоятельства.

---

* Vinogradov G. V. e. a., Polymer Eng. Sci., 1972, v. 12, № 5, p. 323—334.

ГЛАВА 6

ОДНООСНОЕ РАСТЯЖЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

● ● ●

1. Введение

Одноосное растяжение текучих полимерных систем представляет собой один из важнейших видов их деформирования. Оно широко применяется при формовании волокон, пленок, листов и часто сочетается со сдвиговым течением в различных технологических процессах. Режим растяжения может быть весьма сложным (в смысле зависимости напряжений и скорости деформации от времени) и неоднородным по длине растягиваемых образцов.

Целью настоящей главы является рассмотрение основных реологических закономерностей растяжения полимеров, которые определяются связью между напряжениями, деформациями и градиентом продольной скорости, а также зависимостью этих параметров от времени. Для установления указанных связей можно ограничиться анализом простейшего режима деформирования — изотермическим равномерным растяжением образцов.

При растяжении, так же как и при сдвиге, возможна реализация установившихся режимов течения, которым отвечает сохранение определенных (иногда очень значительных) высокоэластических деформаций. С повышением скорости достижение установившегося режима течения может оказаться невозможным. При больших скоростях деформации высокомолекулярные полимеры и их концентрированные растворы переходят в состояние, которое по своим характеристикам подобно состоянию сшитых эластомеров. Это позволяет трактовать такого рода эффект как переход в вынужденное высокоэластическое состояние, когда подавлена способность материала к накоплению неограниченно больших необратимых деформаций. Деформируемость полимеров в таком состоянии ограничена, что предопределяет неизбежность их разрыва при высоких скоростях деформации по достижении некоторых критических деформаций.

Для выбора реологических моделей, описывающих поведение полимерных систем, важно сопоставление данных, получаемых при изучении простого сдвига и растяжения. Некоторые модели и отвечающие им уравнения состояния, удачно описывающие свойства полимерных систем в условиях простого сдвига, оказываются непригодными для описания их поведения при одноосном растяжении, так что необходимым оказываются поиски общих реологических моделей, инвариантных по отношению к режиму деформирования.

2. Кинематика растяжения

Рассмотрим кинематические соотношения, выполняющиеся при одноосном растяжении полимерного образца, имеющего форму цилиндра. Предполагается, что цилиндр достаточно длинный, поэтому концевые эффекты (влияние зажимов и неоднородность распределения напряжений и деформаций вблизи концов образца) пренебрежимо малы. Следовательно, растяжение можно считать однородным по всей длине цилиндра, и результаты измерений напряжений при заданных кинематических условиях (или скорости деформации при заданных напряжениях) не зависят от размеров образца и полностью определяются реологическими свойствами растягиваемой среды.

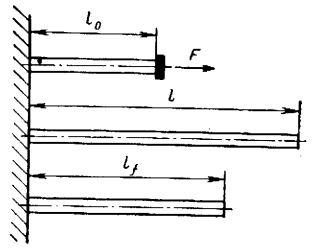


Рис. 6.1. Схема растяжения струи с исходной длиной l_0.

Пусть левый конец цилиндра (рис. 6.1) закреплен неподвижно, а к правому концу образца приложена сила F, и он перемещается со скоростью V. Начальная длина образца l_0, радиус R_0. В некоторый момент времени t длина образца становится равной l, а радиус R, причем из-за отсутствия изменений объема при деформировании выполняется равенство

$$l_0 R_0^2 = l R^2 \tag{6.1}$$

При изменении скорости во времени $V(t)$

$$l(t) = l_0 + \int_0^t V(t')\,dt'$$

В частности, при $V = V_0 = \text{const}$

$$l(t) = l_0 + Vt \tag{6.2}$$

Если в момент времени t снять нагрузку с правого конца образца и освободить его, то за счет накопленных при растяжении высокоэластических деформаций начнется упругое восстановление. После завершения этого процесса длина образца становится равной l_f, так что разности длин $(l - l_f)$ отвечает высокоэластическая часть удлинения, а $(l_f - l_0)$ — удлинение, возникшее вследствие вязкого течения. Одновременно с упругим восстановлением полимерных образцов может происходить изменение формы под действием сил поверхностного натяжения*. Поэтому корректная оценка величины

* Это происходит, если эксперимент по растяжению и последующее упругое восстановление осуществляются в условиях гидростатического взвешивания, т. е. в среде, плотность которой равна плотности полимера; для полимеров с очень высокой вязкостью эти методические предосторожности имеют меньшее значение и изменение размеров образца реально завершается по достижении длины l_f.

l_f требует сопоставления изменений длины растянутого образца (после высвобождения его из зажимов) с деформацией контрольного образца, не растягивавшегося вообще, но находившегося в тех же условиях, что и основной испытуемый образец, и изменяющего свои размеры только под действием сил поверхностного натяжения. Сравнение деформаций обоих образцов позволяет корректно оценить величину l_f.

В качестве количественной меры деформации при одноосном растяжении будет использоваться относительная деформация по Генки *. Это необходимо, поскольку все время происходит наложение двух составляющих деформации — обратимой и необратимой, а результат суммирования не должен зависеть от способа и порядка развития деформации. Как было показано в гл. 1, таким свойством обладает только мера деформации по Генки.

Полная деформация растяжения ε выражается через степень удлинения $\varkappa$

$$\varepsilon = \ln \varkappa = \ln (l/l_0)$$

Аналогичным образом выражается относительная деформация вязкого течения ε_f

$$\varepsilon_f = \ln (l_f/l_0)$$

Высокоэластическая компонента полной деформации ε_e выражается как

$$\varepsilon_e = \ln (l/l_f)$$

Существенно, что при расчете высокоэластической деформации величина l относится не к начальной длине образца l_0, а к величине l_f, т. е. к той длине, которую образец приобретает в результате вязкого течения, происходившего параллельно с развитием высокоэластической деформации. Указанный выбор способа определения высокоэластической деформации обеспечивает выполнение естественного условия равенства полной относительной деформации сумме необратимой и высокоэластической составляющих деформации

$$\varepsilon = \varepsilon_f + \varepsilon_e$$

Приведенные выше определения компонент полной деформации и самой полной деформации отвечают направлению растяжения и представляют собой компоненты тензора деформаций с индексом 11. Остальные компоненты находят из условия постоянства объема [см. формулу (1.21)]

$$\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} = 0$$

Поэтому при растяжении цилиндра тензор деформации $\{\varepsilon\}$ выражается следующим образом

$$\{\varepsilon\} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -0{,}5 & 0 \\ 0 & 0 & -0{,}5 \end{vmatrix} \varepsilon$$

* В данной главе (в отличие от гл. 1) эта мера деформации обозначается символом ε без верхнего индекса.

Аналогичный вид имеет и тензор скоростей деформаций $\{\dot{\varepsilon}\}$, ибо скорость относительного изменения объема также равна нулю. Поэтому

$$\{\dot{\varepsilon}\} = \frac{d}{dt}\{\varepsilon\} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -0{,}5 & 0 \\ 0 & 0 & -0{,}5 \end{vmatrix} \dot{\varepsilon}$$

Скорость деформации растяжения $\dot{\varepsilon}$ выражается следующим образом:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d}{dt}\left[\ln\left(\frac{l}{l_0}\right)\right] = \frac{1}{l}\frac{dl}{dt} = \frac{V}{l}$$

где V — скорость перемещения свободного конца образца.

Если растяжение происходит по длине образца однородно, то

$$\dot{\varepsilon} = \frac{V}{l} = \frac{dV}{dx} \qquad (6.3)$$

где направление координаты x совпадает с направлением оси образца. Скорость деформации растяжения оказывается, таким образом, эквивалентной продольному градиенту скорости.

Пусть растяжение происходит в условиях постоянной скорости движения одного конца образца: $V = V_0 = \text{const}$, а второй его конец остается неподвижным. Этот режим деформации наиболее легко осуществляется в обычных испытательных машинах. Тогда продольный градиент скорости оказывается переменным во времени

$$\dot{\varepsilon} = \frac{V_0}{l} = \frac{V_0}{l_0 + V_0 t} = \frac{\dot{\varepsilon}_0}{1 + \dot{\varepsilon}_0 t}$$

(где $\dot{\varepsilon}_0 = V_0/l_0$ — начальный градиент скорости). При $t \ll \dot{\varepsilon}_0^{-1}$ или $t \ll (l_0/V_0)$ режим $V = \text{const}$ можно считать эквивалентным режиму $\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 = \text{const}$. Вообще же скорость деформации снижается по гиперболическому закону, убывая при больших значениях t до нуля. Поэтому очень часто используемый в лабораторной практике метод $V = \text{const}$ не обеспечивает постоянства скорости деформации. Следовательно, в различные моменты времени или на различных стадиях деформации образец находится в неравноценных кинематических условиях, ибо характеристикой кинематики деформации является не скорость растяжения, а скорость деформации.

Равноценность кинематических условий на различных стадиях растяжения обеспечивается выполнением условия $\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 = \text{const}$. Тогда

$$\ln (l/l_0) = \dot{\varepsilon}_0 t \qquad (6.4)$$

т. е. изменение длины образца во времени должно происходить по закону:

$$l = l_0 e^{\dot{\varepsilon}_0 t} \qquad (6.5)$$

Скорость растяжения $V = dl/dt$ выражается как

$$V(t) = l_0\dot{\varepsilon}_0 e^{\dot{\varepsilon}_0 t} = V_0 e^{\dot{\varepsilon}_0 t} \tag{6.6}$$

Таким образом, кинематическая равномерность деформирования во времени обеспечивается, если экспериментально осуществляется режим растяжения по закону, представленному формулой (6.6). Практически это выполняется, если режим работы привода, обеспечивающего растяжение образца, определяется программным устройством *, работающим по закону (6.6). Другой возможностью осуществления растяжения в режиме $\dot{\varepsilon} = \text{const}$ является деформирование струи между двумя парами валков (рис. 6.2), вращающихся в разных направлениях с различной скоростью **. Длина растягиваемого участка образца в этом случае постоянна, что обеспечивает выполнение условия $\dot{\varepsilon} = \text{const}$.

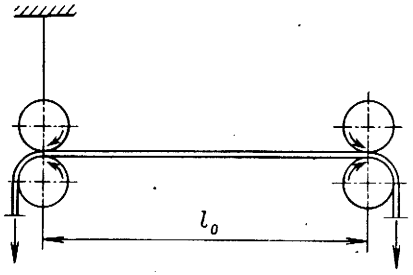


Рис. 6.2. Схема растяжения струи с постоянным градиентом скорости при помощи валкового устройства.

Основная кинематическая особенность эксперимента, выполняемого в условиях растяжения, — изменение длины и сечения образца, что усложняет измерения при задании динамического режима испытаний. Так, если к образцу приложено постоянное усилие F_0, то истинное напряжение растяжения σ изменяется по закону:

$$\sigma = \frac{F_0}{\pi R_0^2} = \sigma_0 \frac{l}{l_0} = \sigma_0 \left[1 + l_0^{-1} \int_0^t V(t)\, dt\right] \tag{6.7}$$

где $\sigma_0 = F_0/\pi R_0^2$ — начальное напряжение, отвечающее условию $(l - l_0)/l_0 \ll 1$.

По мере утонения образца напряжения в сильной степени возрастают, что, соответственно, обусловливает ускорение деформации. Поэтому для того, чтобы обеспечить режим одноосного растяжения при постоянном истинном напряжении необходимо выполнять измерения с изменяющимся во времени усилии. Согласно (6.7) для обеспечения условия $\sigma = \sigma_0 = \text{const}$ необходимо, чтобы усилие во времени $F(t)$ изменялось по закону:

$$F(t) = \frac{\sigma_0 \pi R_0^2}{1 + l_0^{-1} \int_0^t V(t)\, dt} \tag{6.8}$$

* Фихман В. Д., Радушкевич Б. В., Виноградов Г. В. В кн.: Успехи реологии полимеров. Под ред. Г. В. Виноградова. М., «Химия», 1970, с. 9—23.

** Meissner J., Rheol. Acta, 1969, v. 8, № 1, p. 78—88.

Таким образом, в рамках линейной теории вязкоупругости для вязкоупругой жидкости продольная вязкость равна утроенной вязкости, измеренной при сдвиге ($\lambda = 3\eta$), и модуль высокоэластичности при растяжении равен утроенному модулю сдвига ($E = 3G$). В предстационарном режиме деформации вязкость остается постоянной и равной λ. Поэтому линейная теория вязкоупругости не предсказывает никаких новых результатов (по сравнению с теорией вязкой ньютоновской жидкости и упругого гуковского тела) по отношению к установившимся режимам деформации.

В переходной (предстационарной) стадии деформирования при задании режима $\dot{\varepsilon} = \text{const}$ изменение напряжений во времени описывается формулой:

$$\sigma(t) = 3\dot{\varepsilon} \int_0^\infty F(\theta)\left(1 - e^{-t/\theta}\right) d\theta$$

или

$$\frac{\sigma(t)}{\dot{\varepsilon}\lambda} = \frac{1}{\eta} \int_0^\infty F(\theta)\left(1 - e^{-t/\theta}\right) d\theta$$

где $F(\theta)$ — релаксационный спектр; η — вязкость в установившемся сдвиговом течении.

Из последней формулы видно, что зависимость $\sigma(t)/\dot{\varepsilon}\lambda$ от t получается одной и той же для различных скоростей деформации и может быть вычислена, если известна функция $F(\theta)$, а время нормируется по вязкости при данной температуре.

Иллюстрацией, подтверждающей справедливость приведенных выше теоретических результатов, служит рис. 6.3, на котором показаны зависимости $\sigma(t)$ при различных скоростях деформации и температурах и удовлетворительно согласующиеся с ними результаты расчета функции $(\sigma/\dot{\varepsilon}\lambda)$ по релаксационному спектру материала, измеренному независимо методом малоамплитудных сдвиговых деформаций. Влияние температуры на зависимость $\sigma(t)$ учитывается нормирующим фактором λ, температурная зависимость которого известна. Подобие релаксационных спектров при различных температурах обусловливает получение единой зависимости $(\sigma/\dot{\varepsilon}\lambda)$ от времени t_r, поскольку изменение температуры приводит только к смещению спектральной функции вдоль временной шкалы без изменения формы спектра. Для всех экспериментальных данных (см. рис. 6.3) выполняется предельное условие $\lim_{t\to\infty} (\sigma/\dot{\varepsilon}\lambda) = 1$, что отвечает достижению режима установившегося продольного течения.

Другие режимы деформирования вязкоупругой жидкости, реологические свойства которой описываются соотношениями линейной теории вязкоупругости, также могут быть проанализированы на основании общих соотношений теории. Так, при деформировании

в режиме $V = V_0 = \text{const}$ изменение напряжений и скорости натекания необратимой деформации описываются формулами *:

$$\sigma(t) = 3\dot{\varepsilon}_0 \int_0^t \varphi(t-t') \frac{dt'}{1+\dot{\varepsilon}_0 t'}$$

$$\dot{\varepsilon}_f(t) = \frac{\dot{\varepsilon}_0}{\eta} \int_0^t \varphi(t-t') \frac{dt'}{1+\dot{\varepsilon}_0 t'}$$

где $\dot{\varepsilon}_0 = V_0/l_0$. В этом случае продольная вязкость остается равной 3η и не изменяется от начала деформирования до достижения режима установившегося течения. Напряжения в этом случае вначале из-за увеличения деформации возрастают, а затем при $t \to \infty$ убывают до нуля, поскольку при $t \to \infty$ уменьшается до нуля скорость деформации и соответственно $\dot{\varepsilon}_f$. Такой же характер носит изменение высокоэластических деформаций, накапливаемых материалом, ибо при низких деформациях ε_e возрастает, а при высоких, из-за уменьшения напряжения, снижается и при $t \to \infty$ значение $\varepsilon_e \to 0$.

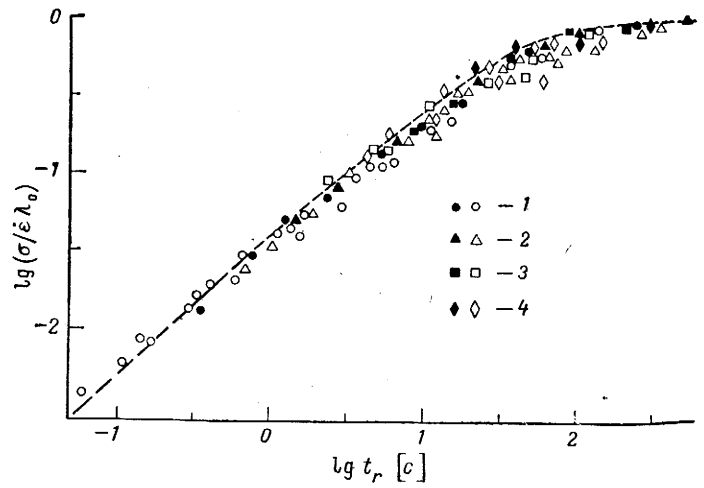


Рис. 6.3. Характер развития напряжения во времени при растяжении полиизопрена с молекулярной массой $M_w = 5{,}75 \cdot 10^6$ и узким ММР при различных скоростях деформации и температурах (зачерненные значки соответствуют точкам разрыва образцов):
1 — 0 °С; *2* — 25; *3* — 50; *4* — 75 °С (Малкин А. Я., Волосевич В. В., Виноградов Г. В. Доклад на Международном симпозиуме по волокнам. Калинин, 1974 г.).

3.2. Растяжение вязкоупругой жидкости в нелинейной области. Для того, чтобы количественно описать зависимость продольной

* Vinogradov G. V., Leonov A. I., Prokhunin A. N., Rheol. Acta, 1969, v. 8, № 4, p. 482—492.

вязкости от градиента скорости растяжения необходимо использовать какую-либо модель вязкоупругого тела. Типичным примером является поведение вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации θ (максвелловская модель) при одноосном растяжении, в которой возможность больших деформаций учитывается так же, как это делалось в предыдущих главах при рассмотрении влияния больших деформаций на напряжения, возникающие при установившемся сдвиговом течении, заменой частной производной по времени теми или иными дифференциальными операторами, описывающими перемещение точки и связанной с ней системы координат при деформациях в пространстве.

Итак, пусть реологическое уравнение состояния вязкоупругой жидкости записывается в виде операторного уравнения:

$$(1+\theta D)\,\sigma'_{ij} = 2\eta\dot{\gamma}'_{ij} \tag{6.9}$$

где D — некий дифференциальный оператор; σ'_{ij} — компоненты девиатора тензора напряжений; $\dot{\gamma}_{ij}$ — компоненты тензора скоростей деформаций (тензор $\{\dot{\gamma}\}$ представляет собой девиатор, ибо его первый инвариант равен нулю).

В установившемся течении при растяжении с постоянным продольным градиентом скорости $\dot{\varepsilon}_0$ диагональные компоненты тензора $\{\dot{\gamma}\}$ равны $\dot{\gamma}_{11} = \dot{\varepsilon}_0$, $\dot{\gamma}_{22} = \dot{\gamma}_{33} = -\dot{\varepsilon}_0/2$, а все недиагональные компоненты — нулю.

Пусть D — это линейный оператор Олдройда. Тогда для режима установившегося течения, при $\partial\sigma_{11}/\partial t = 0$, уравнение состояния (6.9) распадается на три следующие равенства:

$$\begin{cases} \sigma'_{11} - 2\theta\dot{\varepsilon}_0\sigma'_{11} = 2\eta\dot{\varepsilon}_0 \\ \sigma'_{22} + \theta\dot{\varepsilon}_0\sigma'_{22} = -\eta\dot{\varepsilon}_0 \\ \sigma'_{22} = \sigma'_{33} \end{cases} \tag{6.10}$$

Для того, чтобы получить отсюда значение напряжения σ_{11} надо воспользоваться равенством $\sigma_{ii} = -p + \sigma'_{ii}$, и, пренебрегая силами поверхностного натяжения, записать, что

$$\sigma_{22} = \sigma_{33} = -p + \sigma'_{22} = 0$$

Тогда из второго уравнения системы (6.10) следует, что гидростатическое давление (отнюдь не равное внешнему) выражается через градиент скорости:

$$p = -\frac{\eta\dot{\varepsilon}_0}{1+\theta\dot{\varepsilon}_0}$$

Исходя из первого уравнения системы (6.10), можно получить

$$\sigma_{11} = -p + \sigma'_{11} = \frac{\eta\dot{\varepsilon}_0}{1+\theta\dot{\varepsilon}_0} + \frac{2\eta\dot{\varepsilon}_0}{1-2\theta\dot{\varepsilon}_0} = \frac{3\eta\dot{\varepsilon}_0}{(1+\theta\dot{\varepsilon}_0)(1-2\theta\dot{\varepsilon}_0)}$$

Отсюда следует, что продольная вязкость при растяжении выражается как функция градиента скорости

$$\lambda = \frac{\sigma_{11}}{\dot{\varepsilon}_0} = \frac{3\eta}{(1+\theta\dot{\varepsilon}_0)(1-2\theta\dot{\varepsilon}_0)} \qquad (6.11)$$

Теория предсказывает, что при низких продольных градиентах скорости растяжения (при $\dot{\varepsilon}_0 \ll \theta^{-1}$) значение $\lambda = 3\eta = \lambda_0$, но при возрастании градиента скорости продольная вязкость монотонно увеличивается, и при $\dot{\varepsilon}_0 \to (2\theta)^{-1}$ продольная вязкость неограниченно возрастает: $\lambda \to \infty$. При градиентах скорости, больших $(2\theta)^{-1}$, установившееся течение при растяжении вообще оказывается невозможным.

Рассмотрим случай одноосного сжатия, по кинематике обратный одноосному растяжению. Для обычной вязкой жидкости при замене растяжения сжатием все реологические характеристики среды (с точностью до знака) остаются неизменными. Но для вязкоупругой среды сжатие не является процессом, обратным растяжению. Это видно из приведенных ниже соотношений. Сжатию отвечает тензор скоростей деформации

$$\{\dot{\gamma}\} = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0{,}5 & 0 \\ 0 & 0 & 0{,}5 \end{vmatrix} \dot{\varepsilon}_0$$

и поэтому уравнения (6.10) заменяются следующей системой:

$$\begin{cases} \sigma'_{11} + 2\theta\dot{\varepsilon}_0\sigma'_{11} = 2\eta\dot{\varepsilon}_0 \\ \sigma'_{22} - \theta\dot{\varepsilon}_0\sigma'_{22} = -\eta\dot{\varepsilon}_0 \\ \sigma'_{22} = \sigma'_{33} \end{cases} \qquad (6.12)$$

Повторяя все вычисления, проделанные для деформации одноосного растяжения, и определяя вязкость при сжатии $\bar{\lambda}$ точно так же, как при любых других режимах деформации отношением $(\sigma_{11}/\dot{\varepsilon}_0)$, можно найти, что

$$\bar{\lambda} = \frac{3\eta}{(1-\theta\dot{\varepsilon}_0)(1+2\theta\dot{\varepsilon}_0)} \qquad (6.13)$$

Таким образом, для модели (6.9), обобщенной на большие деформации по Олдройду, вязкость при растяжении λ оказывается не равной вязкости при сжатии $\bar{\lambda}$. Этот результат показывает, что в принципе для вязкоупругой жидкости с произвольными реологическими свойствами, несмотря на кинематическую обратимость растяжения и сжатия, может иметь место неравенство: $\lambda \neq \bar{\lambda}$.

Если теперь вспомнить (см. гл. 2), что вязкоупругая жидкость, реологические свойства которой описываются уравнением (6.9) с производной в смысле Олдройда, не проявляет аномалии вязкости при сдвиге, то общая картина изменения «вязкостей» этой жидкости

в зависимости от градиента скорости при трех рассмотренных схемах деформации в режиме установившегося течения оказывается такой, как показано на рис. 6.4.

Таким образом, жидкость, не проявляющая аномалии вязкости при сдвиговом течении, обнаруживает эффект возрастания вязкости

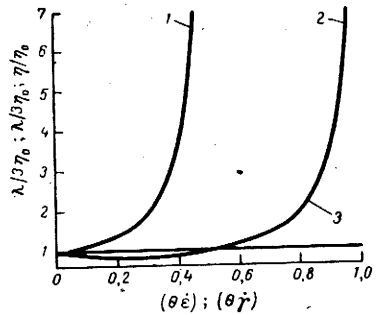


Рис. 6.4. Изменение вязкости вязкоупругой «олдройдовской» жидкости с одним временем релаксации в зависимости от скорости деформации:
1 — продольная вязкость при растяжении $\lambda/3\eta_0$; *2* — продольная вязкость при сжатии $\bar{\lambda}/3\eta_0$; *3* — вязкость при сдвиговом течении η/η_0.

при растяжении вследствие развивающихся высокоэластических деформаций.

Эффект аномалии вязкости при сдвиговом течении естественным образом описывается при использовании реологического уравнения (6.9), обобщенного на случай больших деформаций с помощью яуманновской производной (см. гл. 2). Но для одноосного растяжения эта модель не предсказывает возникновения каких-либо новых эффектов, отличных от тех, которые известны для чисто вязкой жидкости, т. е. для такой вязкоупругой среды

$$\lambda = \bar{\lambda} = 3\eta$$

Этот вывод физически обусловлен тем, что эффект аномалии вязкости в яуманновской модели возникает из-за вращения координатной системы, связанной с данной точкой, при деформировании среды. При однородном одноосном растяжении вращение элементов тела отсутствует, и поэтому вязкоупругая среда ведет себя как ньютоновская жидкость.

Таким образом, использование яуманновской производной не дает возможности высказать какие-либо правдоподобные суждения о характере реологического поведения вязкоупругой среды при растяжении. Поскольку олдройдовская производная не позволяет сделать этого относительно сдвигового течения, то очевидно, что обе эти модели не могут одновременно правильно описать реологические свойства вязкоупругой жидкости и при растяжении и при сдвиге, и поэтому в общем случае они оказываются неадекватными реальным свойствам вязкоупругой среды.

Из более сложных моделей вязкоупругих сред целесообразно остановиться на модели Сприггса, представляющей собой модель вязкоупругой жидкости с известным релаксационным спектром, обобщенную на случай больших деформаций с помощью дифферен-

циального оператора довольно сложного строения [см. гл. 1, формулы (1.126) и (1.127)].

При кинематике движения, отвечающей одноосному растяжению, продольная вязкость λ оказывается равной *:

$$\lambda = \frac{\sigma_{11}}{\dot{\varepsilon}_0} = 3\eta \frac{1}{\zeta(\alpha)} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^{\alpha} - (1+\varepsilon)(\theta_m \dot{\varepsilon}_0)} \qquad (6.14)$$

где α — показатель, характеризующий частоту распределения времен релаксации в спектре; θ_m — максимальное время релаксации; $\zeta(\alpha)$ — дзета-функция Римана.

Из этой модели непосредственно вытекают некоторые частные случаи, представляющие интерес. Если $\varepsilon = -1$, что отвечает модели де-Уитта, то $\lambda = 3\eta$, как это уже было получено выше. Если $\varepsilon = 0$, что отвечает обобщенной (нелинейной) модели Олдройда, то формула (6.14) предсказывает рост продольной вязкости при увеличении градиента скорости, по характеру такой же, как это имело место и при использовании линейного оператора Олдройда. Однако в этой модели рост продольной вязкости сопровождается снижением эффективной вязкости при сдвиговом течении (см. гл. 2). Это показывает, что существуют такие способы обобщения реологических уравнений состояния линейных вязкоупругих сред, которые правильно описывают поведение жидкости и при растяжении и при сдвиге одновременно.

Изложенные выше результаты применения реологических моделей вязкоупругих сред для анализа продольного течения относились к системам, у которых релаксационный спектр и, следовательно, их вязкоупругие свойства не зависят от интенсивности деформирования. Между тем, как это хорошо известно для сдвигового деформирования, возрастание интенсивности воздействия приводит к изменению релаксационных свойств системы. Этот же эффект должен наблюдаться и при растяжении, поскольку коэффициент вязкости, входящий во все формулы для продольной вязкости, уменьшается при возрастании интенсивности механического воздействия на систему.

Количественной характеристикой влияния интенсивности воздействия на коэффициент η является его зависимость от второго инварианта T_2 тензора скоростей деформаций. При растяжении (см. гл. 1)

$$T_2 = -\frac{3}{4}\dot{\varepsilon}_0^2$$

и при сдвиге

$$T_2 = -\frac{1}{4}\dot{\gamma}_0^2$$

* Мидлман С. Течение полимеров. Пер. с англ. Под ред. А. Я. Малкина. М., «Мир», 1971, с. 116—120.

Поэтому условие эквивалентности интенсивности воздействия на материал при сдвиге и растяжении выполняется, если

$$\dot{\varepsilon}_0 = \dot{\gamma}_0/\sqrt{3} \qquad (6.15)$$

Тогда в общем случае зависимость продольной вязкости при растяжении λ от градиента скорости $\dot{\varepsilon}_0$ должна представляться в виде:

$$\lambda(\dot{\varepsilon}_0) = 3\eta(\dot{\varepsilon}_0) f(\dot{\varepsilon}_0) \qquad (6.16)$$

где $f(\dot{\varepsilon}_0)$ — возрастающая функция.

Эта функция отражает влияние ориентации полимера, приводящей к усилению межмолекулярного взаимодействия, на вязкость. Некоторые примеры этой функции, следующие из различных реологических моделей, приводились выше.

Функция $\eta(\dot{\varepsilon}_0)$, входящая в выражение для продольной вязкости, является аналогом зависимости эффективной вязкости при сдвиге от скорости деформации с учетом указанного различия между зависимостью T_2 от $\dot{\gamma}$ или $\dot{\varepsilon}$ [см. формулу (6.15)]. Эта функция отражает влияние деформаций на разрушение структурных связей, приводящее к частичному подавлению медленных релаксационных процессов (усечению спектра со стороны больших времен релаксации) и, как следствие этого, к снижению эффективной вязкости по мере возрастания скорости деформации.

Экспериментально наблюдаемая зависимость эффективной вязкости при растяжении от продольного градиента скорости $\lambda(\dot{\varepsilon}_0)$ определяется наложением двух процессов — ориентации и частичного изменения релаксационного спектра материала. По-видимому, совершенно аналогичные явления происходят и при сдвиге. Но при растяжении, как общее правило, доминирует процесс ориентации, что приводит к возрастанию (см. ниже) функции $\lambda(\dot{\varepsilon}_0)$, в то время как при сдвиге обычно доминирует эффект, который можно трактовать как разрушение структуры системы. Это обусловлено тем, что при сдвиге направления ориентации и деформации не совпадают, а при растяжении — совпадают.

Предельные значения рассматриваемых функций равны:

$$\lim_{\dot{\varepsilon}_0 \to 0} f(\dot{\varepsilon}_0) = 1 \quad \text{и} \quad \lim_{\dot{\varepsilon}_0 \to 0} \eta(\dot{\varepsilon}_0) = \eta_0$$

Поэтому в области низких скоростей сдвига выполняется «закон Трутона», согласно которому

$$\lambda = 3\eta_0$$

Величину $\lim_{\dot{\varepsilon} \to 0} \lambda = \lambda_0$ называют начальной (трутоновской) вязкостью системы.

3.3. Продольная вязкость растворов (молекулярные модели). Рассмотрение теории продольного течения разбавленных растворов

полимеров (хотя такой режим течения очень трудно реализовать практически) позволяет судить о том, в какой мере собственные вязкоупругие свойства макромолекулы могут явиться первопричиной особенностей поведения полимерных систем при одноосном растяжении. Этот вопрос аналогичен тому, который рассматривался при анализе вязкоупругих свойств индивидуальных полимерных цепочек при сдвиговом деформировании (см. гл. 3), когда реологические свойства системы объяснялись, исходя из релаксационного спектра отдельных макромолекул, движение которых складывается из независимых смещений. Этот подход состоит по существу, в построении физической модели полимерной системы и рассмотрении того, как такая модель ведет себя при сдвиге и при растяжении.

Простейшей формой частиц, которые могут ориентироваться в потоке, являются эллипсоиды. Поэтому поведение суспензии жестких эллипсоидов при течении в поле скоростей с продольным или поперечным градиентом позволяет установить влияние фактора ориентации на характер зависимостей $\eta(\dot{\gamma})$ и $\lambda(\dot{\varepsilon})$. На каждую частицу в потоке действуют силы вязкого трения окружающей среды и силы, обусловленные броуновским движением самой частицы. Под действием градиента скорости частицы стремятся ориентироваться в потоке строго определенным образом, броуновское движение служит дезориентирующим фактором. В результате в стационарном потоке устанавливается некоторое равновесное распределение ориентаций осей частиц, которое зависит как от собственных свойств частиц (их размеров, формы и коэффициента диффузии), так и от градиента скорости. Совокупность вязких потерь при деформировании такой суспензии определяется распределением ориентаций осей частиц относительно направления градиента скорости. Различие в распределении ориентаций возможно только, если частицы обладают анизодиаметричностью формы; в суспензии сферических частиц все направления ориентации равновероятны, и возрастание градиента скорости не изменяет структуры системы.

Существенно, что равновесное распределение ориентаций эллипсоидов в потоке зависит от геометрии потока *. При этом функция $\eta(\dot{\varepsilon}_0)$ — убывающая, но функция $\lambda(\dot{\varepsilon}_0)$ оказывается возрастающей, и ее вид зависит от соотношения между свойствами частиц и градиентом скорости. Этот теоретический результат показывает, что система, реологические свойства которой при сдвиге характеризуются аномалией вязкости (эффективная вязкость уменьшается с возрастанием скорости деформации), может при растяжении вести себя так, что с увеличением градиента скорости продольная вязкость возрастает.

Таким образом, даже простейшая модель суспензии жестких эллипсоидов позволяет качественно предсказать принципиальное различие в поведении полимерной системы при сдвиговом течении

* Takserman-Krozer R., Ziabicki A., J. Polymer Sci., 1963, A, v. 1, № 1, p. 491—506; 507—515; Takserman-Krozer R., J. Polymer Sci., 1963, A, v. 1, № 7, p. 2477—2486, 2487—2494.

и при растяжении и показывает, что связь между эффективной вязкостью при сдвиге и при растяжении может быть в достаточной мере сложной и неоднозначной.

В более реалистической модели полимерной системы макромолекула представляется в виде вязкоупругой нити или пористого клубка со статистическим распределением сегментов относительно центра масс. Вязкоупругие свойства такой модели при сдвиговом деформировании были подробно рассмотрены в гл. 3, где было показано, что эффективная вязкость модели в рамках линейной теории вязкоупругости не зависит от скорости сдвига. Если проанализировать реологические свойства молекулярной модели при одноосном растяжении, то оказывается *, что следует ожидать возрастания продольной вязкости с увеличением градиента скорости. Точный вид зависимости $\lambda(\dot{\bar{\varepsilon}})$ определяется числовыми значениями параметров модели.

Возрастание продольной вязкости при увеличении градиента скорости при растяжении вязкоупругого пористого клубка является следствием двух факторов — ориентационного механизма, аналогичного описанному выше для суспензии жестких эллипсоидов (но с той разницей, что анизотропия молекулярного клубка — вынужденная, создаваемая самим градиентом скорости и являющаяся в этом смысле «деформационной анизотропией»), и релаксационного механизма, связанного с большими деформациями вязкоупругой среды и аналогичного тому, который приводит к возрастанию вязкости максвелловской жидкости с одним временем релаксации при больших деформациях. Количественные предсказания теории продольного течения суспензии вязкоупругих статистических клубков зависят от выбора модели самого клубка (ср. модели КСР и КРЗ с различными распределениями времен релаксации) и от способа учета больших упругих деформаций (ср. результаты применения различных дифференциальных операторов для описания реологических свойств сплошных сред). Поэтому теоретические результаты оказываются неоднозначными, хотя, в принципе, они позволяют объяснить и описать наблюдаемый характер функции $\lambda(\dot{\varepsilon})$, исходя из представления о релаксационном спектре среды.

Молекулярные модели типа моделей КСР и КРЗ (см. гл. 3) — это модели вязкоупругих сред с дискретным распределением времен релаксации θ_p. Характер изменения продольной вязкости λ при растяжении для среды с одним временем релаксации, с учетом больших деформаций по Олдройду, предсказывается формулой (6.13). Наложение различных релаксационных механизмов приводит к суммированию вкладов каждого из них в продольную вязкость. Поэтому для модели пористого клубка с релаксационным спектром θ_p (при

* Полное и подробное изложение теоретических результатов, относящихся к движению суспензии вязкоупругих частиц, имеющих форму «гантели» (dumbbell) в различных условиях деформирования, содержится в обзоре: Bird R. B., Warner H. R. Jr., Evans D. S., Adv. Polymer Sci., 1971, v. 8, № 1, p. 1—90.

учете больших деформаций с помощью оператора Олдройда) зависимость $\lambda(\dot{\varepsilon})$ имеет вид (по Р. Берду с соавторами)

$$\lambda(\dot{\varepsilon}) = 3N_0kT\sum_p \frac{\theta_p}{(1+\theta_p\dot{\varepsilon})(1-2\theta_p\dot{\varepsilon})} \qquad (6.17)$$

где N_0 — число цепей в единице объема; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; η_0 — наибольшая (начальная) ньютоновская вязкость при сдвиговом течении.

Аналогия структуры формул (6.13) и (6.17) очевидна. Однако эта модель не предсказывает эффекта аномалии вязкости при сдвиговом течении, хотя при простом сдвиге этой модели отвечает возникновение нормальных напряжений, пропорциональных $\dot{\gamma}^2$.

Примером применения более сложных моделей молекулярно-кинетического типа для определения соотношения между (λ/η) и режимом деформирования может служить работа В. Н. Покровского с соавторами *, в которой показано, что отношение (λ/η) должно быть однозначной функцией первого инварианта тензора напряжений I, возрастая с ростом I, причем при больших напряжениях $\lambda/\eta = 2I$. Верхняя граница напряжений, до которой справедлив этот результат, не установлена, но, по-видимому, она определяется достижением предела прочности при достаточно высоких скоростях и напряжениях, когда растяжение завершается разрывом образца.

Молекулярные модели приводят практически к тем же количественным результатам, что и собственно феноменологические модели, с той лишь разницей, что константам, входящим в итоговые формулы, придается определенный физический смысл. Этот результат естественен, поскольку молекулярные модели оперируют теми же исходными понятиями и представлениями, что и феноменологические модели. Важнейшими из них являются: во-первых, понятие о релаксационном спектре системы и влиянии интенсивности деформирования на релаксационные свойства системы и, во-вторых, способ перехода от конвективной системы координат к неподвижной. Первое учитывает специфику реакции полимерной системы на внешнее воздействие как вязкоупругой релаксации; второе — геометрические эффекты, обусловленные большими упругими деформациями среды. Сочетанием этих факторов определяются практически все наблюдаемые или теоретически рассматриваемые особенности реологических свойств полимерных систем в любых режимах деформирования. В зависимости от геометрии деформации (например, при растяжении или при сдвиге) взаимное влияние этих факторов может быть различным, что приводит к различиям в проявлении реологических свойств системы в зависимости от схемы деформирования.

* Покровский В. Н. и др., «Механика полимеров», 1973, № 1, с. 124—131.

4. Изменения вязкоупругих свойств текучих полимеров при одноосном растяжении (эксперимент)

4.1. Предстационарная стадия растяжения. В настоящем разделе рассматривается изменение продольной вязкости λ и других характеристик свойств текучих полимеров в предстационарной стадии растяжения, когда в зависимости от деформации происходит

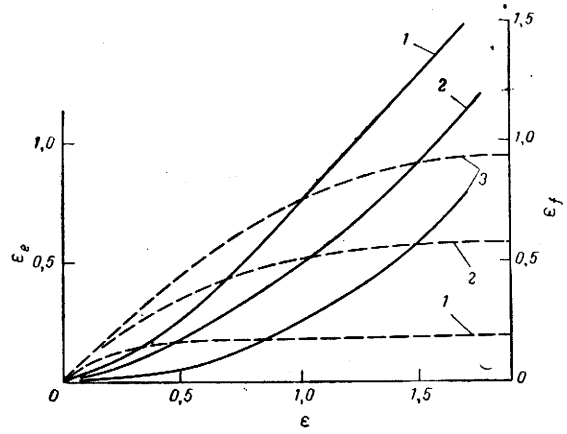


Рис. 6.5. Характер развития необратимой (сплошные линии — шкала справа) и высокоэластической (пунктирные линии — шкала слева) составляющих полной деформации при заданном постоянном продольном градиенте скорости растяжения полиизобутилена при 22 °С. Значения $\dot{\varepsilon}_0 \cdot 10^3$ (в $с^{-1}$): 1 — 1,1; 2 — 2,9; 3 — 19,6 (Фихман В. Д., Радушкевич Б. В., Виноградов Г. В. В кн.: Успехи реологии полимеров. Под ред. Г. В. Виноградова. М., «Химия», 1970, с. 9—23).

не только вязкое течение, но и развиваются высокоэластические (обратимые) деформации. Для понимания общих закономерностей поведения полимерных материалов в переходных режимах принципиальное значение имеет разделение полной деформации на обратимую и необратимую составляющие, как это впервые было предложено В. А. Каргиным и Т. И. Соголовой *. Типичные зависимости ε_e и ε_f от полной (общей) деформации при различных градиентах скорости $\dot{\varepsilon}$, поддерживаемых постоянными во время растяжения, приведены на рис. 6.5. Максимальные значения полной степени вытяжки $\varkappa$ отвечали в этих экспериментах примерно девятикратному удлинению образца.

Достижению режима установившегося течения отвечает постоянство величины ε_e и, соответственно, выполнение равенства $\dot{\varepsilon}_f = \dot{\varepsilon}$. Измерения необратимой и высокоэластической компонент полной деформации позволяют рассчитывать изменение продольной вязкости

* Каргин В. А., Соголова Т. И., ЖФХ, 1949, № 5, с. 530—539; 540—550, 551—562.

$\lambda = \sigma/\varepsilon_f$ и модуля высокоэластичности $E = \sigma/\varepsilon_e$ на различных стадиях деформирования, включая как предстационарные (переходные) режимы, так и установившееся продольное течение. Характер изменения продольной вязкости по мере развития деформации показан на рис. 6.6, где кривые *1* и *2* соответствуют таким скоростям дефор-

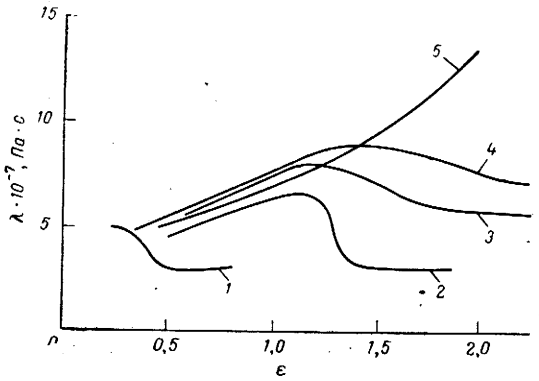


Рис. 6.6. Изменение продольной вязкости полистирола при 130 °С в зависимости от деформации при различных постоянных градиентах скорости. Значения $\dot{\varepsilon}_0 \cdot 10^3$ (в $с^{-1}$): *1* — 0,137; *2* — 1,11; *3* — 2,98; *4* — 4,56; *5* — 5,7; (Виноградов G. V. e. a., J. Polymer Sci., 1970, A-2, v. 8, № 5, p. 657—678).

мации, при которых в установившихся режимах течения вязкость оказывается не зависящей от напряжения и скорости деформации. Кривые *3* и *4* описывают режимы растяжения, при которых достигается установившееся течение и вязкость возрастает с увеличением напряжения и скорости деформации. Кривая *5* отвечает случаю, когда вообще не достигается стационарное течение, и деформирование полимера при непрерывном росте напряжения завершается разрывом образца.

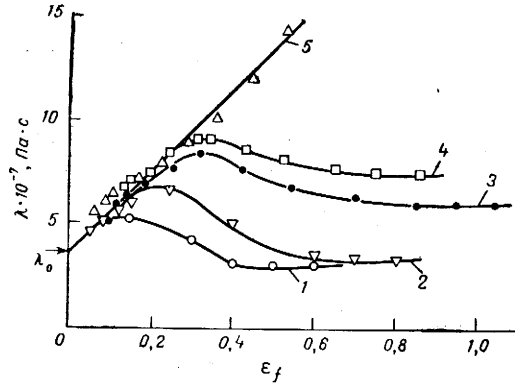


Рис. 6.7. Зависимость продольной вязкости полистирола при 130 °С от деформации вязкого течения (см. обозначения и ссылку к рис. 6.6).

Представленные на рис. 6.6 экспериментальные данные показывают, что не зависящим от напряжения значениям вязкости в установившемся течении может предшествовать экстремальный характер изменения $\lambda(\varepsilon)$ в предстационарной стадии деформирования. Этот результат иллюстрирует высказанное выше соображение о том, что

постоянство продольной вязкости при стационарном течении еще не доказывает линейности поведения материала в переходных режимах растяжения.

Еще в 1949 г. при растяжении полидисперсных полимеров В. А. Каргин и Т. И. Соголова обнаружили эффект роста продольной вязкости по мере увеличения степени растяжения, причем изменение вязкости пропорционально деформации. Наиболее наглядно этот эффект виден при использовании в качестве аргумента величины ε_f (рис. 6.7). Характерно, что при $\varepsilon_f \to 0$ продольная вязкость снижается до начального значения, отвечающего «трутоновской» формуле: $\lambda = 3\eta_0$. Такой характер роста продольной вязкости типичен для начальных стадий предстационарной области деформирования, поскольку, как видно из рис. 6.7, при больших деформациях продольная вязкость не только не растет, но может даже уменьшаться до начального значения λ_0.

Повышение продольной вязкости при одноосном растяжении часто рассматривается как обязательное условие, необходимое для осуществления больших деформаций полимеров. Рост λ по мере растяжения действительно стабилизирует процесс одноосной вытяжки, но большие удлинения могут создаваться при высоких градиентах продольной скорости также через развитие высокоэластических деформаций линейных полимеров с сохранением продольной вязкости практически постоянной вплоть до разрыва образца. Особенно это типично для полимеров с узкими молекулярно-массовыми распределениями, для которых вообще не характерны нелинейные эффекты из-за того, что у таких полимеров предел прочности ниже, чем напряжения, при которых следовало бы ожидать изменений вязкости в процессе деформирования *.

Характер развития напряжений в режиме $\dot{\varepsilon} = \text{const}$ по мере растяжения полимера с узким молекулярно-массовым распределением был показан на рис. 6.3. Как видно из этого рисунка, полимеры с узким молекулярно-массовым распределением при одноосном растяжении ведут себя как линейные вязкоупругие материалы. Это, в частности, означает, что продольная вязкость линейного полимера остается постоянной в ходе всего процесса растяжения, включая и режимы установившегося течения, хотя при этом скорость деформации меняется в широких пределах и кратность вытяжки достигает многих единиц.

---

* Малкин А. Я., Волосевич В. В., Виноградов Г. В. Доклад на междунар. симпоз. по хим. волокнам. Калинин, Препринты, 1974, т. I, с. 196—200; Малкин А. Я., Волосевич В. В., Виноградов Г. В. В кн.: Реология полимеров и дисперсных систем и реофизика. Под ред. Г. В. Виноградова, З. П. Шульмана. Ч. II. Минск, ИТМО АН БССР, 1975, с. 3—9; J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 9, p. 1721—1735; Возможность создания больших деформаций текучих полимеров путем развития преимущественно высокоэластических деформаций теоретически для модели вязкоупругой жидкости обсуждалась в работе: Леонов А. И., Прокунин А. Н., Изв. АН СССР. Сер.: Мех. жидкости и газа, 1973, № 5, с. 25—33.

Изменение модуля высокоэластичности на различных стадиях процесса деформирования, совершающегося с разными скоростями деформации, для полидисперсного полимера показана на рис. 6.8. Здесь, как и на рис. 6,6, кривые *1* и *2* соответствуют таким режимам деформации, при которых достигается установившееся течение

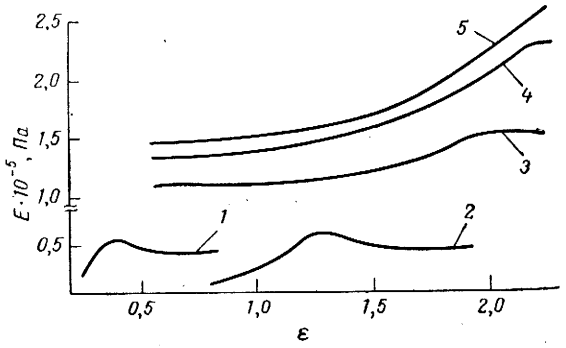


Рис. 6.8. Зависимость модуля высокоэластичности полистирола при 130 °С от деформации при различных продольных градиентах скорости (см. обозначения и ссылку к рис. 6.6).

с вязкостью, равной λ_0; кривые *3* и *4* отвечают режимам деформации с вязкостью в установившемся течении, возрастающей по мере увеличения скорости деформации, и кривая *5* показывает рост модуля для случая, когда не достигается режим установившегося течения из-за разрыва образца. Общий характер изменения модуля высокоэластичности в зависимости от деформации качественно напоминает ход изменения продольной вязкости, хотя при росте продольной вязкости (кривые *3* и *4*) максимумы модуля могут и не наблюдаться. Особенно следует отметить непрерывный рост модуля высокоэластичности в том случае, когда не достигается режим установившегося течения (кривая *5*).

Описанный характер изменения продольной вязкости полидисперсного полимера на предстационарной стадии деформирования отвечает близкому по смыслу изменению релаксационных свойств материала. Это показано на рис. 6.9, на котором каждая серия кривых отвечает своей скорости деформации. Зависимости напряжения от времени $\sigma(t)$ в режиме релаксации, проводившейся в различные моменты времени, соответствующие разным достигнутым деформациям, нормированы по начальному значению напряжения σ_0, с которого начиналась релаксация, и представлены на рис. 6.9 в полулогарифмических координатах. Общей особенностью изменения релаксационных свойств в переходном режиме деформации является то, что с увеличением деформации релаксация сначала замедляется (это происходит в той же области деформаций, в которой продольная вязкость возрастает), затем ускоряется и, если предстационарная стадия деформирования завершается достижением режима установившегося

деформации, при которых растяжение завершается достижением режима установившегося течения.

4.3. Соответствие между высокоэластическими деформациями и прочностью. Ориентационные процессы, о которых можно судить по возрастанию продольной вязкости и модулю высокоэластичности,

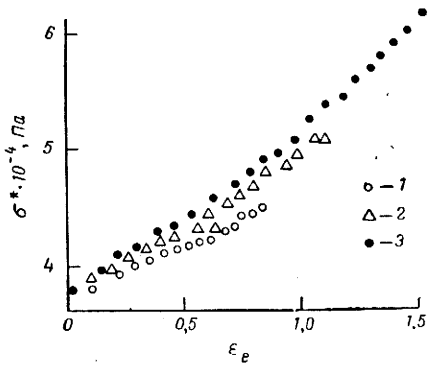


Рис. 6.13. Зависимость прочности застеклованных образцов полистирола от высокоэластической деформации, сохраняющейся в образце. Скорость деформации при течении, предшествовавшем «замораживанию» деформаций $\dot{\varepsilon} \cdot 10^3$ (в $с^{-1}$): *1* — 1,11; *2* — 2,98; *3* — 5,7 (см. ссылку к рис. 6.6).

приводят к симбатному изменению разрушающего напряжения (предела прочности) σ^* полимера. Для того чтобы оценить этот параметр, растянутые образцы застекловывают резким понижением температуры и измеряют значения их разрушающего напряжения, отвечающего различной степени ориентации полимера. Экспериментально установлено (рис. 6.13), что прочность однозначным образом связана с накопленной материалом высокоэластической (но не полной) деформацией, независимо от способа достижения данного значения ε_e. Поэтому прочность определяется не полной степенью удлинения («степенью вытяжки»), а только степенью растяжения, отвечающей высокоэластической деформации материала.

Влияние скорости деформации на прочностные свойства полимера связано с тем, что при одной и той же степени вытяжки накопленные высокоэластические деформации зависят от скорости растяжения. При каждой заданной скорости растяжения (после завершения развития высокоэластической деформации и выхода на режим установившегося течения) дальнейшее натекание необратимой деформации не оказывает влияния на прочность застеклованных образцов. Это соответствует представлению о том, что собственно вязкое течение в стационарных условиях не может изменить состояние и структуру полимера, которая в рассматриваемом случае однозначно определяется накопленной высокоэластической деформацией. Но с возрастанием скорости деформации прочность, отвечающая состоянию материала в режиме установившегося течения, увеличивается, ибо этому отвечает возрастание равновесного значения высокоэластической деформации.

Если же растяжение завершается разрывом образца без выхода на режим установившегося течения, то максимально достигаемое при данной скорости растяжения значение σ^* зависит от упругой

деформации ε_e, отвечающей условиям разрыва. При этом с увеличением ε значения ε_e могут либо продолжать возрастать, либо убывать. В последнем случае зависимость $\sigma^*(\varepsilon)$ носит экстремальный характер (рис. 6.14), причем функция $\sigma^*(\varepsilon)$ симбатна зависимости $\varepsilon_e(\varepsilon)$, а область максимума отвечает переходу от низких скоростей растяжения,

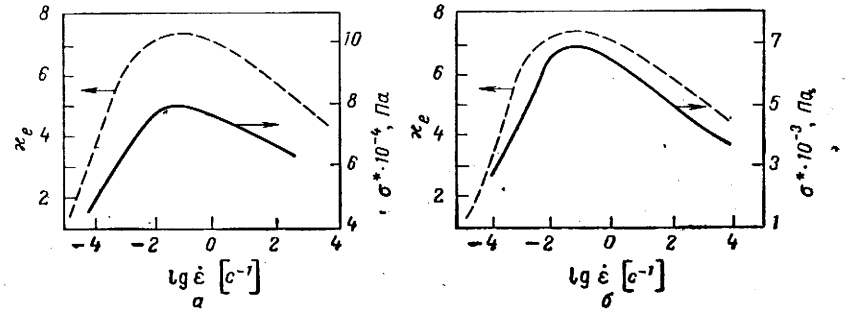


Рис. 6.14. Соотношение между прочностью σ^* и накопленными при различных скоростях растяжения высокоэластическими деформациями $\varkappa_e$ для полистирола (*а*) (измерения В. Д. Фихмана и Б. В. Радушкевича) и поливинилхлорида (*б*) (Vinogradov G. V., Fikhman V. D., Alekseeva V. M., Polymer Eng. Sci., 1972, v. 12, № 5, p. 317—322).

при которых возможно установившееся течение, к высоким скоростям, при которых растяжение завершается разрывом образца.

5. Разрывы при растяжении линейных полимеров*

Если растяжение происходит при низких скоростях деформации и предстационарная стадия завершается выходом на режим установившегося течения, то дальнейшее увеличение степени вытяжки может происходить очень долго путем развития пластических (необратимых) деформаций. Разрыв струи (волокна) в этом случае происходит только вследствие увеличения амплитуды поверхностных волн, возникающих под влиянием сил поверхностного натяжения. В этом случае полная длина струи до разрыва L_0 определяется соотношением сил вязкости и поверхностного натяжения. Упругость (высокоэластичность) полимерного материала при тех же значениях вязкости и коэффициента поверхностного натяжения, так же как и у ньютоновской жидкости, влияет на величину L_0, но конкретная форма зависимости L_0 от свойств материала в общем случае неизвестна.

При повышенных скоростях деформирования разрыв наступает до достижения режима установившегося течения и обусловлен превышением когезионного предела прочности материала. Особенно это относится к таким высоким скоростям воздействия, когда полимер переходит из текучего в высокоэластическое состояние и разрывается подобно резине, течение которой исключено из-за наличия трехмерной сетки химических связей.

Разрушение линейных полимеров, находящихся в текучем и в высокоэластическом состояниях, подобно разрушению других материалов, характеризуется зависимостью долговечности t^* (времени,

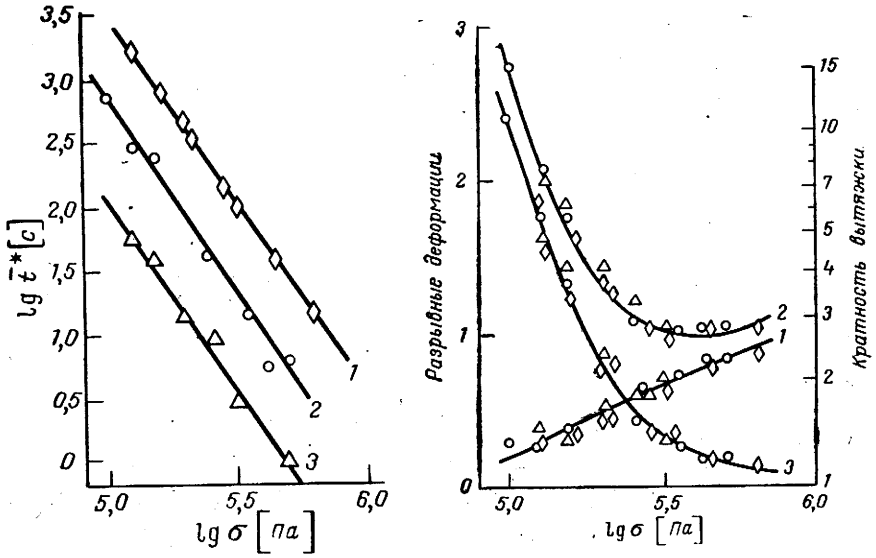


Рис. 6.15. Долговечность (время до разрыва) полиизопрена с узкими ММР при различных напряжениях для образцов с $M = 8{,}3 \cdot 10^5$ при 25 °С (*1*) и $M = 5{,}75 \cdot 10^5$ при 25 (*2*) и 50 °С (*3*).

Рис. 6.16. Зависимости высокоэластических (*1*), полных (*2*) и необратимых (*3*) деформаций при разрыве образцов полиизопренов с узкими ММР (см. обозначения к рис. 6.15).

в течение которого материал выдерживает заданный режим нагружения до разрыва) от напряжения, сохраняющегося во время нагружения постоянным. Соответствующие экспериментальные данные, показывающие этот эффект, представлены на рис. 6.15. Для приведенного примера зависимость $\bar{t}^*(\sigma)$ описывается степенной формулой:

$$\bar{t}^*(\sigma) = K\sigma^{-\alpha} \qquad (6.18)$$

где K и α — эмпирические постоянные.

Такой тип зависимости $\bar{t}^*(\sigma)$ характерен для резин.

При деформировании текучих полимеров в различных режимах нагружения предельное состояние характеризуется значениями полной разрывной деформации ε^*, ее упругой составляющей ε_e^* и предельными значениями напряжения σ^*. Пластическая составляющая полной деформации, отвечающая моменту разрыва ε_f^*, находится как разность $\varepsilon_f^* = \varepsilon^* - \varepsilon_e^*$. Если в ходе растяжения $\sigma = \text{const}$, то интерес представляет рассмотрение зависимостей $\varepsilon^*(\sigma)$, $\varepsilon_e^*(\sigma)$ и $\varepsilon_f^*(\sigma)$. Сопоставление этих функций между собой (рис. 6.16) отчетливо

* Vinogradov G. V., Malkin A. Ya., Volosevitch V. V., J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 9, p. 1721—1735.

показывает, что достижение напряжений, при которых наступают разрывы материала, связано с резким подавлением течения и доминирующим влиянием высокоэластической составляющей деформации. Эти данные подтверждают концепцию о том, что разрывы линейных полимеров, находящихся выше температуры стеклования, связаны с их

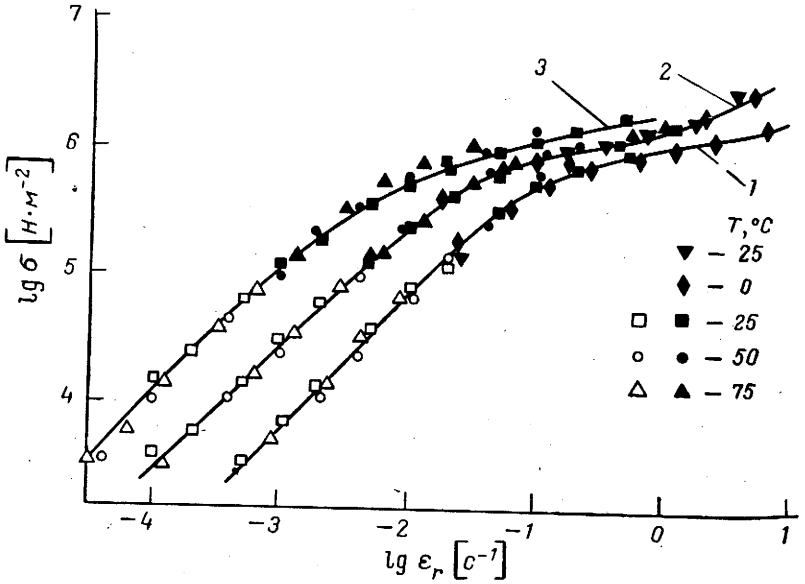


Рис. 6.17. Зависимости предельных напряжений от скорости деформации для образцов полиизопренов с узкими ММР и значениями среднемассовых молекулярных масс $\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$:
1 — 3,75; *2* — 5,75; *3* — 8,3. Температура приведения 25 °С. Светлые точки — установившееся течение, темные — разрывы.

переходом в заданных условиях деформирования в высокоэластическое состояние.

При осуществлении деформирования в режиме $\dot{\varepsilon} = \text{const}$ наблюдается рост критических напряжений σ^* с повышением скорости деформации (рис. 6.17), причем ход зависимости предельных деформаций ε^* (рис. 6.18), по смыслу подобный показанному на рис. 6.16 для режима $\sigma = \text{const}$, остается экстремальным. Кривые, изображенные на рис. 6.17 и 6.18, построены приведением исходных точек к одной температуре смещением вдоль оси $\lg \dot{\varepsilon}$, аналогично тому, как это следует из принципа температурно-скоростной суперпозиции (см. гл. 3). При этом существенно, что температурный коэффициент приведения a_T, использованный для построения рис. 6.17 и 6.18, равен отношению вязкостей при соответствующих температурах. Отсюда следует, что разрывы линейных полимеров выше температуры стеклования тесно связаны с механизмом вязкоупругой релаксации при сегментальном движении цепи, но отнюдь не с механодеструкцией макромолекул.

Кривые, построенные на рис. 6.17 и 6.18, могут быть также совмещены в единые зависимости, общие для всех молекулярных масс, путем их приведения вдоль оси $\lg \dot{\varepsilon}$ на величину, зависящую от молекулярной массы, a_M. И в этом случае оказывается, что коэффициент приведения a_M равен отношению вязкостей соответствующих

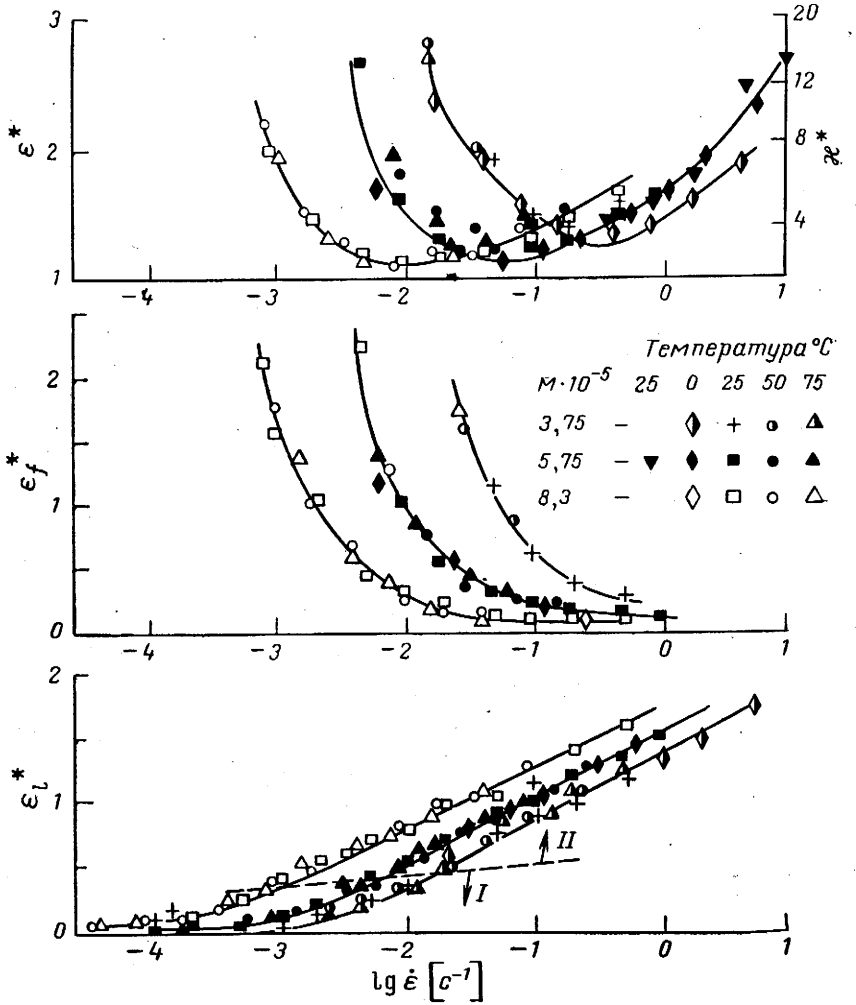


Рис. 6.18. Зависимости предельных деформаций от градиента скорости. Температура приведения 25 °С:
I — область течения; *II* — область разрывов.

образцов (ср. с приведением кривых течения по молекулярной массе, описанным в гл. 2). Результаты построения обобщенных характеристик деформационных и прочностных свойств рассмотренной

серии полимеров различных молекулярных масс представлены на рис. 6.19 и 6.20.

Начальные части кривых на рис. 6.17 и 6.19 и соответствующие экспериментальные значения ε_e, показанные на рис. 6.18 и 6.20 светлыми точками, отвечают режимам установившегося течения,

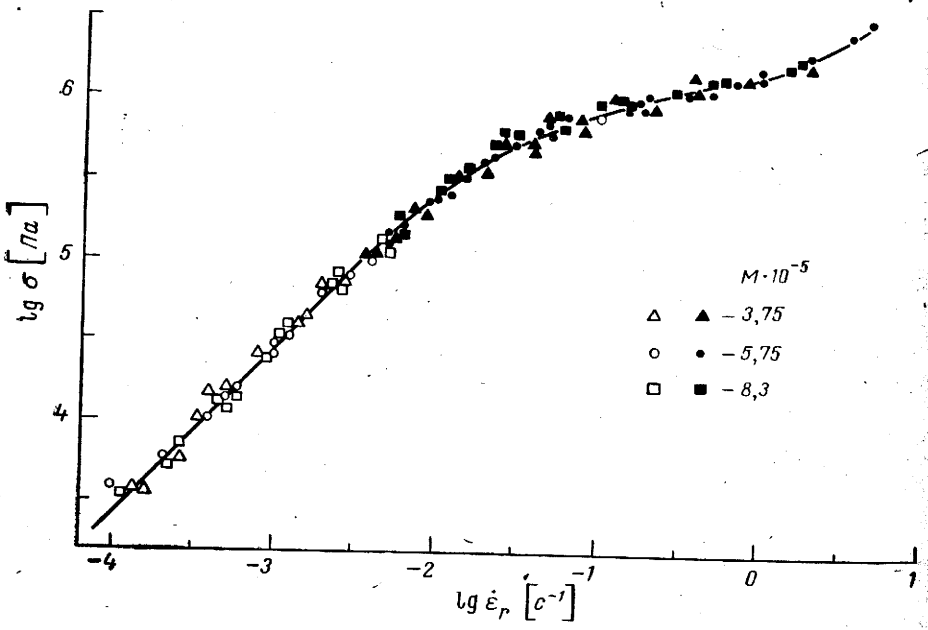


Рис. 6.19. Зависимости предельных напряжений от скорости деформации, приведенные к одной кривой. Исходные данные получены для разных температур и образцов различных молекулярных масс.

т. е. начальные части зависимостей $\sigma(\dot{\varepsilon})$ — кривые течения при одноосном растяжении, а отвечающие им значения ε_e — квазиравновесные упругие деформации, достигаемые в режимах установившегося течения, аналогичные значениям γ_e, подробно рассмотренным в гл. 5. Лишь при напряжениях, бóльших $\sim 10^5$ Па растяжение приводит к разрывам, причем σ^* увеличивается с ростом скорости $\dot{\varepsilon}$.

Как и в случае $\sigma = \text{const}$, разрывы, наблюдаемые в режиме $\dot{\varepsilon} = \text{const}$, связаны с переходом полимера в высокоэластическое состояние. Доказательством этого является резкое возрастание упругих деформаций, характерное для высокоэластического состояния, сопровождаемое подавлением течения.

Другой характер зависимости $\varepsilon^*(\dot{\varepsilon})$, по сравнению с показанным на рис. 6.18 и 6.20, может наблюдаться, если повышение скорости деформации приводит не к высокоэластическому, а к хрупкому разрыву полимера. Схематически это показано на рис. 6.21. Здесь левая ветвь кривой (до пунктира) отвечает значениям ε_e в режиме

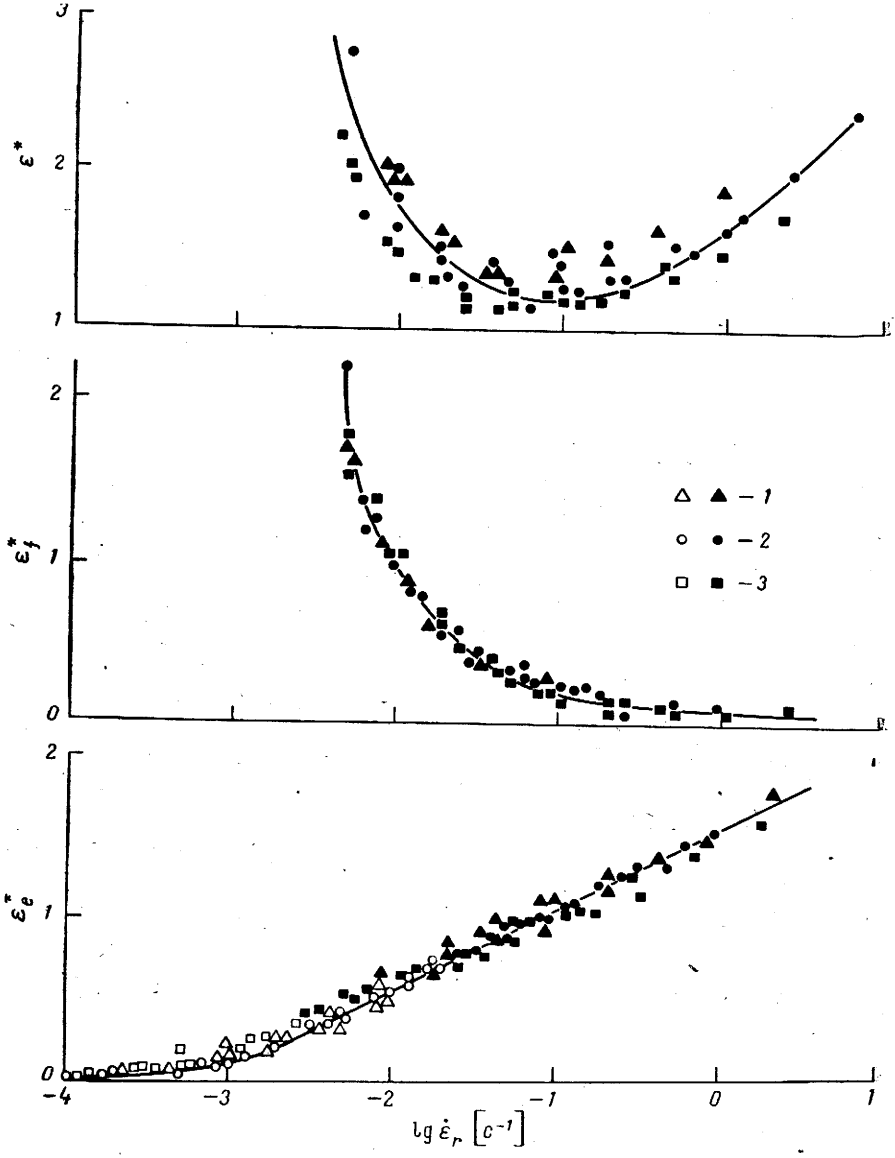


Рис. 6.20. Зависимости предельных деформаций от градиента скорости, приведенные к обобщенным кривым. Исходные данные получены для разных температур и образцов различных молекулярных масс. Значения $\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$: *1* — 3,75; *2* — 5,75; *3* — 8,3. Светлые точки на зависимости $\varepsilon_e^*(\dot{\varepsilon})$ соответствуют значениям ε_e в режимах установившегося течения, когда разрыва образцов не происходило.

установившегося течения и в высокоэластическом состоянии линейного полимера. При некоторой скорости $\dot{\varepsilon}_0$ полимер начинает вести себя «хрупко», так что, когда $\dot{\varepsilon} > \dot{\varepsilon}_0$, — правее пунктирной линии, зависимость $\varepsilon_e^*(\dot{\varepsilon})$ оказывается убывающей из-за приближения к стеклообразному состоянию при высоких $\dot{\varepsilon}$.

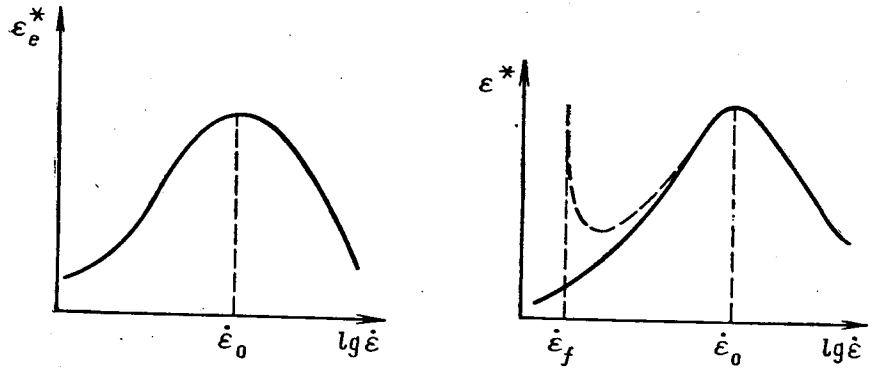


Рис. 6.21. Характер зависимости $\varepsilon_e^*(\dot{\varepsilon})$ при переходе от высокоэластического к хрупкому разрыву при растяжении полимеров.

Рис. 6.22. «Огибающая разрывов» Смита для резин (сплошная линия) и наблюдаемый характер зависимости $\varepsilon^*(\dot{\varepsilon})$ для линейных полимеров (пунктирная линия).

Общий вид зависимости $\varepsilon^*(\dot{\varepsilon})$ определяется формой так называемой огибающей разрывов, установленной Т. Смитом для резин * (рис. 6.22). Растяжение линейных полимеров в зависимости от соотношения температуры, при которой проводится растяжение, и температурой хрупкости полимера может происходить так, что исследуемая область скоростей растяжения будет соответствовать либо только восходящей (левой) ветви кривой на рис. 6.21, либо также захватывать область максимума и правую ветвь кривой.

Однако «огибающей Смита» отвечают только упругие деформации. При низких скоростях деформации значительную часть полной деформации до наступления момента разрыва может составлять пластическая деформация, и тогда, в соответствии с реальными экспериментальными данными, представленными на рис. 6.18 и 6.20, общему характеру зависимости $\varepsilon^*(\dot{\varepsilon})$ на рис. 6.22 отвечает пунктирная линия. Она начинается при скорости деформации $\dot{\varepsilon}_f$, ниже которой растяжение завершается выходом на режим установившегося течения без разрывов, затем проходит через минимум и возрастает до максимального значения при $\dot{\varepsilon}_0$. По мере роста $\dot{\varepsilon}$ пунктирная линия сближается с зависимостью $\varepsilon_e^*(\dot{\varepsilon})$ из-за перехода полимера в высокоэластическое состояние. При достаточно высоких скоростях деформации зависимости $\varepsilon_e^*(\dot{\varepsilon})$ и $\varepsilon^*(\dot{\varepsilon})$ практически совпадают между собой, а при очень высоких скоростях (или, соответственно, низких температурах) линейные полимеры, как и резины, испытывают хрупкий разрыв.

Наблюдаемый при растяжении характер зависимости $\varepsilon_e^*(\dot{\varepsilon})$ связан с вопросом об оптимальных прочностных свойствах ориентированных полимеров. Если для данного материала зависимость $\varepsilon_e^*(\dot{\varepsilon})$ носит монотонный характер и ε_e^* повышаются с ростом $\dot{\varepsilon}$ (как на рис. 6.18), то для обеспечения максимальных значений ε_e целесообразно увеличивать скорость вытяжки в процессе ориентации, а допустимая кратность растяжения определяется условием $\varepsilon < \varepsilon^*$. Если же зависимость $\varepsilon_e^*(\dot{\varepsilon})$ носит экстремальный характер (рис. 6.21), то существует область оптимальных скоростей, обеспечивающих получение наиболее прочных изделий (ср. с рис. 6.14). Попытки повышения скорости в этом случае не могут обеспечивать ни увеличения допустимой кратности вытяжки, ни роста упругой деформации, запасаемой в материале, а ведут лишь к увеличению опасности разрыва струи (нити).

* Smith T. In: Rheology. Theory and Application. Ed. by F. Eirich. v5. 1969, p. 127—221.

Предметный указатель

Активационная теория 130
Аномалия вязкости 146 сл., 190 сл., 334
  и нелинейная вязкоупругость 166 сл.
  и нормальные напряжения 354 сл.
  и полидисперсность полимеров 195 сл.
  растворов полимеров 222
Аномально-вязкие (неньютоновские) жидкости 67 сл., 120
Аррениуса — Френкеля — Эйринга уравнения 122, 131

Баррус-эфект 395
Бартенева — Ермиловой теория 159
Бачинского уравнения 123
Бернстайна — Керсли — Запаса уравнение 107
Бестула — Белчера уравнение 140
Бики модель 244, 246, 288, 289
Бики теория 130, 165, 186, 246
Бики уравнение 165
Бингамовская вязкость 70
Близарда модель 288, 289
Больцмана — Вольтерры принцип 78, 105, 109
Бургерса — Френкеля модель 236, 237

Вейссенберга — Муни — Ривлина уравнение 328, 380
Вейссенберга эффект 61, 67, 323 сл., 367
Вильямса — Лэндела — Ферри уравнение 123, 124, 141 сл.
Время релаксации 227, 248, 249, 292, 294
Всестороннее сжатие 20, 30
Высокоэластическая деформация 236, 375 сл., 425 сл.
  в растворах 383 сл.
Высокоэластичность
  и молекулярная масса 389 сл.
  и молекулярно-массовое распределение 390 сл.
  и напряжения 378 сл., 387
  при высоких скоростях сдвига 387 сл.
  растворов 387 сл.
  и скорость деформации 378 сл.
  текучих полимеров 374 сл.
  и температура 378 сл.
Вязкие жидкости 12, 53, 65 сл., 67
Вязкопластичные тела 70
Вязкостные свойства полимеров 226 сл.
Вязкость 120 сл.
  аномалия 146 сл., 190 сл., 334
  и давление 206 сл.
  динамическая 75, 76, 93, 120, 252, 259, 265, 303 сл., 314 сл.
  кинематическая 120
  концентрированных растворов 209 сл.
  и молекулярная масса 179 сл., 181 сл., 189 сл., 201 сл.
  и напряжение сдвига 175 сл.
  начальная 121, 178
  неньютоновская (эффективная) 139 сл.
  ньютоновская 120, 133 сл., 189 сл.
  пластическая 70
  приведенная 212
  продольная 406 сл., 413 сл.
  разветвленных полимеров 179 сл., 203 сл.
  и свободный объем 216
  при сдвиговом течении 120 сл., 175 сл.
  и сетка зацеплений 220 сл.
  температурная зависимость 121 сл.
  температурно-инвариантная характеристика 228 сл.
Вязкоупругие свойства
  и высокоэластические деформации 375 сл.
  концентрированных растворов 270 сл., 272 сл.
  коротких цепей 251 сл.
  и одноосное растяжение 417 сл.
  полимеров 236 сл.
  разбавленных растворов 256 сл.
  расплавов 270 сл., 272 сл.
Вязкоупругие среды, нелинейные теории 103 сл.
Вязкоупругие тела 53, 91

Гидродинамические теории 164 сл.
Грессли модель 298
Грессли теория 161
Гука потенциал 60
Гуковское тело 53 сл.

Давление гидростатическое 329, 409
Девиатор напряжений 23
Денни — Бродки теория 157
Деформации 11, 24 сл., 236
  высокоэластические 375 сл.
  по Генки 33, 34
  обратимые 11
  объемные 34 сл.
  пластические 236
  при растяжении 22 сл., 400 сл.
  тензоры см. Тензоры деформаций
  в упругом теле 57 сл.
Динамическая вязкость 75, 76, 93, 120, 252, 259, 265, 303 сл., 314 сл.
Динамические свойства
  и амплитуда деформации 318 сл.
  при высоких частотах 258 сл.
  вязкоупругих материалов 312 сл.
Динамооптический коэффициент 370 сл.
Диссипативная функция
  Ньютона 66
  Ривлина 67
Долговечность 427

Жидкости простые 104

Закон парности касательных напряжений 14

Идеально упругие тела 11, 53 сл.
Инвариантность уравнений состояния 51
Инварианты тензоров напряжения 17

Каргина — Малинского правило 219
Каргина — Слонимского — Рауза модель 237, 238
Кельвина — Фойхта модель 96, 97
Кинематика деформирования 41 сл., 401 сл.
Кинематическая вязкость 120
Кинематическая инвариантность 52
Кирквуда — Ауэра модель 252
Кирквуда — Райзмана — Зимма модель 247
Концентрационно-инвариантные характеристики 264 сл., 351 сл.
Концентрированные растворы 209 сл., 270 сл.
Кохена — Тернбулла теория 129, 131
Коши уравнение 15
Коши — Грин, тензоры деформаций 38
Коэффициент
  поперечной вязкости 67
  поперечной упругости 61
  Пуассона 30
Кривые течения 147 сл.
Критическая молекулярная масса 190 сл.
Круг Моора 19

Леонова теория 159
Линейные вязкоупругие среды 70 сл., 405 сл.
Лоджа модель 296
Лоджа уравнение 328, 338, 380
Лучепреломление двойное 367 сл.

Максвелла модель 92, 96, 100
Марвина модель 289
Мартина уравнение 213
Мгновенный модуль упругости 71
Метод суперпозиции 260 сл., 268
Механические потери 73 сл., 78, 277, 278, 310, 313, 318
Механические свойства 11
Модели
Максвелла 92, 96, 100
  Марвина 289
  математические 50
  Бики 244, 288, 289
  Близарда 288, 289
  Близарда — Марвина — Озера 288
  Бургерса — Френкеля 236, 237
  вязкоупругих сред 92 сл.
  «гантели» 241
  Грессли 298
  Каргина — Слонимского — Рауза 237, 238
  Кельвина — Фойхта 96, 97

Кирквуда — Ауэра 252
Кирквуда — Райзмана — Зимма 247
Лоджа 296
непротекаемого клубка 247 сл.
«ожерелья» 237, 238, 279, 297, 308
свободно протекаемого клубка 244 сл.
«сетки» 296
«сетки» с проскальзыванием в узлах зацеплений 282
Сприггса 115, 116, 306, 307, 411
частично протекаемого клубка 250
Модуль
высокоэластичности 242, 375, 378, 384, 420, 422
накопления 78
потерь 73, 78
сжатия 54
упругости 54, 73, 243
Юнга 54
Молекулярная масса «динамического сегмента» 273, 275
Молекулярно-массовое распределение 181
Молекулярные модели 308 сл., 413 сл.
Монодисперсные полимеры 253
Моора круг 19
Муни — Ривлина потенциал 62
Муни — Ривлина упругое тело 62

Наибольшая ньютоновская вязкость 120, 133 сл., 189 сл.
и молекулярно-массовое распределение 189 сл.
Наименьшая ньютоновская вязкость 120
Наследственный функционал 105
Начальная вязкость 121, 178
Начальный коэффициент нормальных напряжений 356 сл.
Нелинейные теории вязкоупругости полимерных сред 103 сл.
Неньютоновская вязкость 120, 139 сл.
Низкомолекулярные вязкоупругие системы 270 сл.
Нормальные напряжения
и аномалия вязкости 354 сл.
в вязкоупругой среде 335 сл.
и двойное лучепреломление 367 сл.
динамические 341 сл.
и концентрация раствора 361 сл.
и молекулярная масса 364
Нормальные напряжения
осциллирующие 345 сл.
и переходные режимы деформирования 339 сл.
при сдвиге 323 сл., 347
и температура 361 сл.
при течении жидкостей 333 сл.
и упругие потенциалы 328 сл.
в упругих телах 326 сл.
Ньютоновская вязкость 120, 133 сл., 189 сл.
Ньютоновская жидкость 65 сл.

Обратимые деформации 11
Объемные деформации 34 сл.
Одноосное растяжение 21, 22, 30, 400 сл.
Оператор
Олдройда 46, 172, 304, 305, 409
Сприггса 115, 175
Яуманна 47, 170, 173
Остаточный модуль упругости 71

Пауэлла — Ри — Эйринга уравнение 155
Пауэлла — Эйринга уравнение 155
Пластическая вязкость 70
Пластическая деформация 236
Плато высокоэластичности 300 сл.
Податливость 72, 74, 78, 90, 300, 376, 393
Пойнтинга эффект 36
Покровского теория 293 сл.
Ползучесть 72, 80, 83 сл. л.
«Поперечная упругость» 61, 62
Потенциал
Гука 60
Куна — Гука — Марка 60
Муни — Ривлина 62
Рейнера 61
Правило
Каргина — Малинского 219
логарифмической аддитивности 233 сл.
Симхи — Бойера 143, 145
сложения тензоров 22
Приведение по молекулярной массе 266 сл.
Приведенная вязкость 212
Простые жидкости 104
Продольная вязкость 406 сл., 413 сл.
и модуль высокоэластичности 422 сл.
Простой сдвиг 21, 30, 36, 39, 43, 59, 323, 327
Пуассона коэффициент 30
Пьезокоэффициент вязкости 208

Равновесный модуль упругости 71
Разрывы при растяжении полимеров 426 сл.
Растяжение 30
и линейная вязкоупругость 405 сл.
в нелинейной области 408 сл.
одноосное 21, 22, 30
Рейнера потенциал 61
Рейнера упругое тело 60 сл.
Релаксационный модуль 71
Релаксационный спектр 83 сл., 294, 316
и зацепления 279 сл.
Релаксация 80, 83 сл., 236 сл.
при течении 312 сл.
Реологические уравнения состояния 49 сл., 105, 108 сл., 112 сл., 118 сл.
Реология, основные понятия 11 сл.
Ри — Эйринга уравнение 155
Ривлина вязкая жидкость 67
Ривлина — Эриксена тензор 113

Свободный объем 126, 216
Сдвиг 21, 30, 36, 39, 41, 43, 59
Сегментальный коэффициент трения 242
Сетка зацеплений 220 сл., 273
Сжатие 20, 30
Симхи — Бойера правило 143, 145
Спектр времен запаздывания 83 сл., 87
Сприггса модель 115, 116, 306, 307, 411
Сприггса оператор 115, 173
Сприггса уравнение 107
Стационарное течение 303 сл.
Степенной закон 68
Степень вытяжки 425
Структурная теория вязкости 153, 156 сл.

Температурно-инвариантные характеристики 228 сл., 351 сл.
Температурно-частотная суперпозиция 260 сл.
Температурный фактор сдвига (приведения) 261
Тензоры деформаций 12, 17
больших 24 сл.
по Коши — Грину 38
малых 29 сл.
по Ривлину — Эриксену 113
по Фингеру 39
Теории
активационная 130
Бартенева — Ермиловой 159
Бики 130, 165, 186, 246
Теории
гидродинамические 164 сл.
Грессли 161
Денни — Бродки 157
Кохена — Тернбулла 129, 131
Леонова 159
Покровского 293 сл.
свободного объема 126 сл., 130
Тобольского — Аклониса 283 сл.
Уильямса 163
Фокса 183
Эйринга 150 сл., 153
Эйринга — Бартенева 153
Тиксотропная теория аномалии вязкости 153
Тобольского — Аклониса теория 283 сл.
Трутона формула 66

Уильямса теория 163
Упругие потенциалы 328 сл., 398
Упругое восстановление струи 394 сл., 397
Упругое тело 53 сл.
Муни — Ривлина 62
Рейнера 60 сл.
Уравнение
Аррениуса — Френкеля — Эйринга 122, 131
Бачинского 123
Бернстайна — Керсли — Запаса 107
Бестула — Белчера 140
Бики 165
Больцмана — Вольтерры 78
Вейссенберга — Муни — Ривлина 328, 380
Вильямса — Лэндела — Ферри 123, 124, 141 сл.
Коши 15
Лоджа 328, 338, 380
Мартина 213
Пауэлла — Ри — Эйринга 155
Пауэлла — Эйринга 155
Ри — Эйринга 155
состояния реологическое 105, 108 сл., 112 сл., 118
— упругого тела в инвариантной форме 56 сл.
Сприггса 107
Трутона 66
Фалчера — Таммана 125, 131, 205
Шульца — Блашке 214
Эренфеста 206
Установившееся течение 312 сл.

Фалчера — Таммана уравнение 125, 131, 205

Феноменологические теории 304 сл.
Фингер, тензоры деформаций 39
Фокса теория 183

Хрупкий разрыв 430

Чистый сдвиг 41

Шульца — Блашке уравнение 214

Эйринга теория 150 сл., 153
Эйринга — Бартенева теория 153
Энергия активации течения 133 сл.
Эренфеста уравнение 206
Эффект
Вейссенберга 61, 67, 323 сл., 367
Пойнтинга 36
Эффективная вязкость 120, 139 сл., 175 сл., 198
Эффективный модуль упругости при сдвиге 332

Юнга модуль 54

Яуманна оператор 47, 170, 173

ГЕОРГИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ ВИНОГРАДОВ,
АЛЕКСАНДР ЯКОВЛЕВИЧ МАЛКИН

РЕОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ

●●●

Редактор Рогайлина А. А.
Технический редактор Скитина В. М.
Художник Малкин А. К.
Художественный редактор Носов Н. В.
Корректор Гольбиндер Г. М.

Т-20236. Сдано в наб. 17/V 1976 г. Подп. в печ. 9/XI 1976 г.
Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2.
Усл. печ. л. 27,5. Уч.-изд. л. 30,03. Тираж 5400 экз.
Зак. 993. Изд. № 1236. Цена 3 р. 16 к.

Издательство „Химия". 107076, Москва, Стромынка, 13.

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
196006, Ленинград, Московский пр., 91.