Дополнительные неизвестные определяются из уравнений (9.3), которые являются граничными условиями на лицевых поверхностях. Эти уравнения представляют собой систему алгебраических уравнений относительно дополнительных неизвестных, решая которую находим выражения дополнительных неизвестных через основные.

Далее, если внести эти выражения в (9.2), получим формулы, связывающие вектор-функции $\mathbf{T}'^{\alpha}$, $\mathbf{T}''^{\alpha}$, $\mathbf{T}^3$ и основные неизвестные — коэффициенты ряда $\mathbf{U}'$. Эти формулы представляют собой линейные формы относительно коэффициентов ряда $\mathbf{U}'$ и их первых производных.

Если внести выражения для $\mathbf{T}'^{\alpha}$, $\mathbf{T}''^{\alpha}$, $\mathbf{T}^3$ в уравнения равновесия (9.1), то получим систему, состоящую из $2(N + 2) + N + 1$ скалярных уравнений, каждое из которых содержит $2(N + 2) + N + 1$ скалярных функций $(\mathbf{n} \times ([\mathbf{u}]^k \times \mathbf{n})\ (k = \overline{0, N + 1}),\ ([\mathbf{u}]^k \cdot \mathbf{n})\ (k = \overline{0, N}))$ и их частные производные до второго порядка включительно. Таким образом, будем иметь систему $2n$-порядка для определения n функций, где

$$n = 2(N + 2) + N + 1. \tag{9.4}$$

Особо отметим, что дифференциальный порядок системы для N-приближения не зависит от вида граничных условий на лицевых поверхностях: могут задаваться как напряжения, так и перемещения.

При $N = 0$ получаем первое приближение. В этом случае из (9.4) следует, что $n = 5$, т.е. количество основных неизвестных равно пяти: трем перемещениям срединной поверхности и двум углам поворота. Соответствующий дифференциальный порядок системы (9.1)—(9.3) равен десяти.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Векуа И.Н.** Некоторые общие методы построения различных вариантов теории оболочек. — М.: Наука, 1982.
2. **Иванов Г.В.** Теория пластин и оболочек. — Новосибирск: Изд-во НГУ, 1980.
3. **Алексеев А.Е.** Уравнения деформирования упругого слоя переменной толщины // Динамика сплошной среды: Сб. науч. тр. / АН СССР, Сиб. отд-ние, Ин-т гидродинамики. — 1987. — Вып. 81.
4. **Naghdy P.M.** Foundation of elastic shell theory // Progress in Solid Mechanics. — 1963. — T. 4, N 2. — P. 1—90.
5. **Седов Л.И.** Механика сплошной среды. — М.: Наука, 1973. — Т. 1.

г. Новосибирск *Поступила 30/IX 1993 г.*

УДК 535.529:541.64

Г.В. Пышнограй

ВЛИЯНИЕ АНИЗОТРОПИИ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛУБКОВ НА НЕЛИНЕЙНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ СТАЦИОНАРНОМ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ

В настоящее время наибольшие трудности при математическом моделировании течений растворов и расплавов линейных полимеров вызывают нелинейные эффекты. При этом нередко адекватной признается теория, лишь качественно описывающая поведение объекта исследования. Одна из причин такого положения дел, возможно, кроется в недостаточно изученной структуре измеряемых на опыте величин. Поясним сказанное на примере стационарной вязкости при растяжении.

1. Стационарное течение одноосного растяжения. В случае стационарных течений реологическое уравнение состояния полимерных жидкостей можно записать в виде связи между тензором градиентов скоростей ν_{ij} и девиатором тензора дополнительных напряжений τ_{kl} [1, 2]:

$$\nu_{ij} = \nu_{ij}(\tau_{kl}).$$

Используя теорему Гамильтона — Кэли, этому выражению можно придать вид

$$\nu_{ij} = \lambda(\tau_{ij} - \alpha(\tau_{il}\tau_{lk})^d). \tag{1.1}$$

Здесь $\lambda = \lambda(J_2, J_3)$ и $\alpha = \alpha(J_2, J_3)$ — скалярные функции инвариантов J_2 и J_3 тензора τ_{ik}, называемые соответственно коэффициентом проскальзывания и коэффициентом анизотропии течения [2]; $(s_{ik})^d$ означает операцию взятия девиатора тензора s_{ik}.

При одноосном стационарном растяжении, когда все тензоры имеют диагональный вид

$$[\nu_{ij}] = \begin{bmatrix} \dot{\varepsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -(1/2)\dot{\varepsilon} & 0 \\ 0 & 0 & -(1/2)\dot{\varepsilon} \end{bmatrix}, \quad [\tau_{kl}] = \begin{bmatrix} (2/3)\sigma & 0 & 0 \\ 0 & -(1/3)\sigma & 0 \\ 0 & 0 & -(1/3)\sigma \end{bmatrix} \tag{1.2}$$

($\dot{\varepsilon}$ — скорость растяжения, σ — растягивающее напряжение), α и λ являются функциями только одного аргумента σ.

В этом случае, определяя стационарную сдвиговую вязкость при растяжении η выражением

$$\tau_{11} - \tau_{33} = \sigma = \eta(\sigma)\dot{\varepsilon},$$

из (1.1) находим [2]

$$\eta(\sigma) = \frac{3}{2\lambda(\sigma)}\frac{1}{1 - (1/3)\alpha(\sigma)\sigma}. \tag{1.3}$$

Таким образом, замечаем, что зависимость стационарной сдвиговой вязкости η при растяжении от растягивающего напряжения σ определяется поведением двух независимых скалярных функций: $\lambda(\sigma)$ и $\alpha(\sigma)$. И если поведение $\eta(\sigma)$ исследовалось в экспериментах довольно часто, то относительно $\lambda(\sigma)$ и $\alpha(\sigma)$ автору известна лишь одна работа [2], где говорится, что

$$\lambda(\sigma) > 0,\ \alpha(\sigma) > 0 \text{ при малых } \sigma,\ \alpha(\sigma) \leqslant 0 \text{ при больших } \sigma. \tag{1.4}$$

При наличии такого малого количества данных о поведении $\lambda(\sigma)$ и $\alpha(\sigma)$ попытаемся исследовать теоретическую связь между этими параметрами и микроскопическими параметрами полимерной системы, для чего используем реологическое уравнение состояния, полученное исходя из микроструктурных представлений о динамике линейных полимерных цепей.

2. Нелинейная теория микровязкоупругости растворов и расплавов линейных полимеров. В настоящее время в теории вязкоупругости концентрированных полимерных систем наиболее результативным является одномолекулярное приближение, при котором на основе динамики одной цепи, движущейся в эффективной среде, образованной растворителем и другими макромолекулами, определяются все макроскопические величины. Подробный обзор работ такого направления имеется в [3]. При этом для изучения сравнительно медленных движений часто используют модель Каргина — Слонимского — Рауза или «бусинок-пружинок», когда уравнения динамики выбранной макромолекулы в нормальных координатах записываются как [3—7]

$$m\frac{d}{dt}\psi_i^\alpha = \Gamma_i^\alpha + T_i^\alpha - 2T\mu\lambda_\alpha\rho_i^\alpha + \Phi_i^\alpha, \tag{2.1}$$

$$\tau \frac{D}{Dt} \Gamma_i^\alpha + \Gamma_i^\alpha = - \zeta B_{ij}^\alpha (\psi_j^\alpha - \nu_{jl} \rho_l^\alpha),$$

$$\tau \frac{D}{Dt} T_i^\alpha + T_i^\alpha = - \zeta E_{ij}^\alpha (\psi_j^\alpha - \omega_{jl} \rho_l^\alpha).$$

Здесь ρ_i^α, ψ_i^α — обобщенные координата и скорость; m — масса бусинки; ζ — коэффициент трения бусинки; Φ_i^α — случайная сила; Γ_i^α — сила гидродинамического увлечения; T_i^α — сила внутренней вязкости; $2T\mu\lambda_\alpha$ — коэффициент упругости; τ — время релаксации окружения; B_{ij}^α, E_{ij}^α — тензорные коэффициенты трения; ω_{ij} — антисимметризованный тензор градиентов скорости; D/Dt — тензорная производная Яумана; $\alpha = 1, 2, \ldots, N$ — номер момента, соответствующий номеру моды движения макромолекулы; N — большое число для длинных макромолекул. Тогда следующее из статистической механики выражение для тензора напряжений системы σ_{ik} имеет вид [4]

$$\sigma_{ik} = - nT\delta_{ik} + 3nT \sum_\alpha [x_{ik}^\alpha - (1/3)\delta_{ik} - (1/2)(u_{ik}^\alpha + u_{ki}^\alpha)], \tag{2.2}$$

где $x_{ik}^\alpha = 2\mu\lambda_\alpha \langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle / 3$, $u_{ik}^\alpha = \langle \rho_i^\alpha T_k^\alpha \rangle / (3T)$ и усреднение произведено по всевозможным реализациям случайной силы Φ_i^α, статистические свойства которой определяются из соответствующего флуктуационно-диссипативного соотношения.

Если, следуя [5], предположить, что анизотропия окружения выбранной цепи определяется формой и ориентацией макромолекулярных клубков и характеризуется тензором

$$a_{ij} = \frac{\langle s_i s_j \rangle}{\langle s^2 \rangle} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \tag{2.3}$$

$$\left(\langle s_i s_j \rangle = \frac{1}{N} \sum_\alpha \langle \rho_i^\alpha \rho_j^\alpha \rangle\right),$$

то можно записать

$$\begin{aligned} B_{ij}^\alpha &= B(\delta_{ij} + 3\beta a_{ij} + a_{ll} - \beta a_{ll} \delta_{ij})^{-1}, \\ E_{ij}^\alpha &= E(\delta_{ij} + 3\varepsilon a_{ij} + \nu a_{ll} - \varepsilon a_{ll} \delta_{ij})^{-1}. \end{aligned} \tag{2.4}$$

Выражения (2.4) обобщают на случай учета больших градиентов скорости предложенное в [4] разложение B_{ij}^α и E_{ij}^α по тензору наведенной анизотропии a_{ij} и, как показано в [5], соответствуют условию самосогласования. Умножая уравнение динамики макромолекулы (2.1) последовательно на ρ_i^α и T_i^α и используя (2.3), (2.4), получим релаксационные уравнения для корреляционных моментов x_{ik}^α и u_{ik}^α в виде [5, 6]

$$\begin{aligned} &\frac{D}{Dt} x_{ik}^\alpha - \frac{B\tau_\alpha^R}{\tau_\alpha} (x_{ij}^\alpha \gamma_{jl}^\alpha c_{lk}^\alpha + x_{kj}^\alpha \gamma_{jl}^\alpha c_{li}^\alpha) = \\ &= - \frac{1}{2\tau_\alpha} \left(\left(x_{ij}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) b_{jk}^\alpha + \left(x_{kj}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{kj} \right) b_{ji}^\alpha \right), \\ &\frac{D}{Dt} u_{ik}^\alpha + \frac{1}{\tau} u_{ik}^\alpha + \frac{1}{2\tau_\alpha} b_{ij}^\alpha u_{jk}^\alpha - \frac{B\tau_\alpha^R}{\tau_\alpha} e_{ij}^\alpha \gamma_{jl}^\alpha u_{lk}^\alpha = \\ &= \psi \frac{B\tau_\alpha^R}{\tau\tau_\alpha} \left(\left(x_{il}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{il} \right) d_{lk}^\alpha - 2B\tau_\alpha^R x_{il}^\alpha \gamma_{lj} f_{jk}^\alpha \right), \end{aligned} \tag{2.5}$$

где
$$b^\alpha_{ik} = \left(\delta_{ik} - \frac{B\tau^R_\alpha}{\tau_\alpha}(\beta_{ik} + \psi\varepsilon_{ik})\right)^{-1};$$
$$c^\alpha_{ik} = (\delta_{ij} - \beta_{ij})b^\alpha_{jk};\ e^\alpha_{ik} = b^\alpha_{ij}(\delta_{jk} - \beta_{jk});$$
$$d^\alpha_{ik} = b^\alpha_{ij}(\delta_{kj} - \varepsilon_{kj});\ f^\alpha_{ik} = c^\alpha_{ij}(\delta_{kj} - \varepsilon_{jk});$$
$$\beta_{ik} = 3\beta\left(a_{ij} + \frac{1}{3}\left(\frac{\varkappa}{\beta} - 1\right)a_{ll}\delta_{ij}\right) \times$$
$$\times\left(\delta_{jk} + 3\beta\left(a_{jk} + \frac{1}{3}\left(\frac{\varkappa}{\beta} - 1\right)a_{ll}\delta_{jk}\right)\right)^{-1};$$
$$\varepsilon_{ik} = 3\varepsilon\left(a_{ij} + \frac{1}{3}\left(\frac{\nu}{\varepsilon} - 1\right)a_{ll}\delta_{ij}\right) \times$$
$$\times\left(\delta_{jk} + 3\varepsilon\left(a_{jk} + \frac{1}{3}\left(\frac{\nu}{\varepsilon} - 1\right)a_{ll}\delta_{jk}\right)\right)^{-1};$$
причем γ_{jk} — симметризованный тензор градиентов скорости.

В систему уравнений (2.5) входят времена релаксации
$$\tau,\ \tau^R_\alpha = \tau^*/\alpha^2,\ \tau_\alpha = \chi + B\tau^*(1 + \psi)/\alpha^2,$$
и, следовательно, решение этой системы определяется одним размерным параметром $B\tau^*$ и шестью безразмерными
$$\psi = E/B,\ \chi = \tau/(2B\tau^*),\ \beta,\ \varepsilon,\ \varkappa,\ \nu.$$

В [5] на основе системы реологических уравнений состояния (2.2), (2.5) были рассчитаны стационарные течения — простой сдвиг и одноосное растяжение, когда $\varkappa = \beta$ и $\nu = \varepsilon$.

Найденные при этом результаты не противоречат имеющимся экспериментальным данным. Однако полученная система уравнений является довольно громоздкой, и поэтому в [6] была предложена с использованием малости параметров χ и ψ более простая модель, на основе которой в [7] рассмотрены нестационарные эффекты при простом сдвиге.

3. Нелинейные эффекты при учете анизотропии макромолекул. Для того чтобы рассчитать введенные в п. 1 коэффициенты проскальзывания λ и анизотропии α, рассмотрим систему уравнений (2.2), (2.5) в случае стационарного одноосного растяжения, когда тензор градиентов скоростей имеет вид (1.2). При этом оказывается, что $u^\alpha_{ik} = 0$ и все входящие в (2.5) матрицы являются диагональными. В данном случае система (2.2), (2.5) принимает вид [5]

$$\tau_{ii} = \sigma_{ii} - \frac{1}{3}\sigma_{ll},\ \sigma_{ii} - nT = 3nT\sum_\alpha\left(x^\alpha_{ii} - \frac{1}{3}\right), \tag{3.1}$$
$$x^\alpha_{ii} - \frac{1}{3} = \frac{2}{3}B\tau^R_\alpha\gamma_{ii}(1 + 3\beta a_{ii})^{-1} + 2B\tau^R_\alpha\left(x^\alpha_{ii} - \frac{1}{3}\right)(1 + 3\beta a_{ii})^{-1}.$$

Здесь суммирование по i не проводится; $\gamma_{11} = \dot\varepsilon$; $\gamma_{22} = \gamma_{33} = -\dfrac{1}{3}\dot\varepsilon$. Отсюда видно, что решение системы (3.1) определяется лишь одним безразмерным параметром β, введенным в (2.4), с помощью которого в уравнениях динамики макромолекулы (2.5) учитываются форма и ориентация макромолекулярных клубков. С точностью до членов первого порядка по градиентам скорости из (3.1) получаем

$$x^\alpha_{ii} - \frac{1}{3} = \frac{2}{3}B\tau^R_\alpha\gamma_{ii}, \tag{3.2}$$

$$\tau_{ii} = \frac{\pi^2}{3} nTB\tau^* \gamma_{ii}, \ i = 1, 2, 3,$$

так как $a_{ii} = 0$ при нулевых градиентах скорости. Отсюда, используя (1.3), имеем

$$\lambda_0 = \lambda(0) = \frac{3}{\pi^2 nTB\tau^*}. \tag{3.3}$$

Решаем уравнение (3.1) с точностью до второго порядка по градиентам скорости γ_{ii} и первого порядка по параметру анизотропии β. Так как из (2.3) и (3.2) следует, что

$$a_{ii} = \frac{2\pi^2}{15} B\tau^* \gamma_{ii}, \tag{3.4}$$

то из (3.1) находим

$$x_{ii}^{\alpha} - \frac{1}{3} = \frac{2}{3} B\tau_{\alpha}^{R} \gamma_{ii} (1 + 3\beta a_{ii})^{-1} + \frac{4}{3} B\tau_{\alpha}^{R} \left(B\tau_{\alpha}^{R} - \frac{\pi^2}{5} B\tau^* \beta \right) \gamma_{ii}^2, \tag{3.5}$$

$$\sigma_{ii} - nT = \frac{\pi^2}{3} nTB\tau^* \gamma_{ii} + \frac{2\pi^4}{15} nT \left(\frac{1}{3} - \beta \right) (B\tau^*)^2 \gamma_{ii}^2$$

или

$$\gamma_{ii} = \lambda_0 (\sigma_{ii} - nT) - \frac{2\pi^4}{15} (1 - 3\beta) B\tau^* \gamma_{ii}, \ i = 1, 2, 3.$$

Учитывая диагональный вид тензоров γ_{ik}, σ_{ik}, τ_{ik} при одноосном растяжении, приводим последнее выражение к форме

$$\gamma_{ik} = \lambda_0 \tau_{ik} - \frac{2\pi^2}{15} (1 - 3\beta) B\tau^* (\gamma_{il} \gamma_{lk}).$$

Используя метод последовательных приближений с точностью до членов второго порядка по τ_{ik}, находим из последнего соотношения зависимость $\gamma_{ik} = \gamma_{ik}(\tau_{ik})$ в виде (1.1), что дает

$$\alpha(0) = \alpha^*(1 - 3\beta), \tag{3.6}$$

$$\alpha^* = \frac{2\pi^2}{15} \lambda_0 B\tau^*.$$

Аналогичным образом определяются следующие члены в разложении α и λ по степеням растягивающего напряжения σ:

$$\frac{\lambda(\bar\sigma)}{\lambda_0} = 1 - \frac{16}{525} \left(\frac{4}{3} - 11\beta \right) \bar\sigma^2 + \frac{32}{7875} \left(\frac{4}{3} + 97\beta \right) \bar\sigma^3; \tag{3.7}$$

$$\frac{\alpha(\bar\sigma)}{\alpha^*} = \frac{\lambda_0}{\lambda(\bar\sigma)} \left(1 - 3\beta - \frac{4}{5} \left(\frac{8}{105} + 7\beta \right) \bar\sigma^2 \right). \tag{3.8}$$

Здесь $\bar\sigma = \sigma/(nT)$; λ_0 и α^* определяются выражениями (3.3), (3.6).

Зависимости (3.7), (3.8) приведены на рис. 1, 2 (кривым *1—5* отвечает β = 0; 0,05; 0,1; 0,25; 0,3). Из рис. 1 видно, что коэффициент проскальзывания $\lambda(\bar\sigma)$ является возрастающей функцией как растягивающего напряжения $\bar\sigma$ (при $\beta \neq 0$), так и параметра анизотропии β, причем большим значениям β соответствуют большие значения $\lambda(\bar\sigma)$. Из рис. 2 видно, что коэффициент анизотропии потока $\alpha(\bar\sigma)$ при малых $\bar\sigma$ не зависит от растягивающего напряжения, при этом значения α определяются соотношением (3.6). С ростом $\bar\sigma$ $\alpha(\bar\sigma)$ сначала убывает, становясь при этом отрицательной,

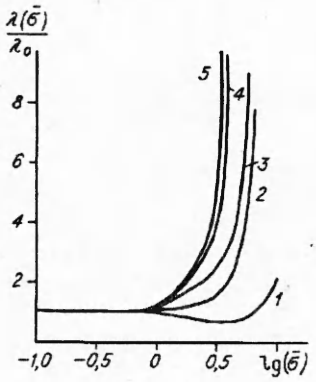

Рис. 1

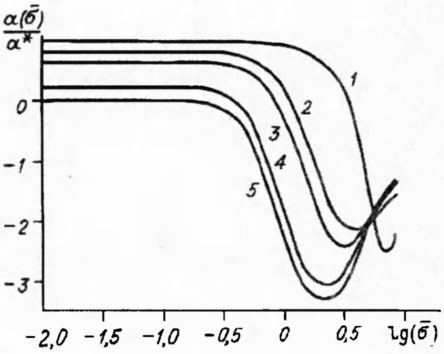

Рис. 2

а затем возрастает. Эти результаты не противоречат экспериментальным данным (1.4) [2].

Таким образом, на основе микроструктурного подхода найдена связь между нелинейными характеристиками растворов и расплавов линейных полимеров при одноосном растяжении и параметром анизотропии β, характеризующим влияние формы и ориентации макромолекулярных клубков в потоке на динамику выбранной макромолекулы. На основе более подробных экспериментальных данных для коэффициента проскальзывания λ и коэффициента анизотропии α полученные зависимости позволят определить значение параметра анизотропии β, являющегося фундаментальным параметром нелинейной теории микровязкоупругости [4—7].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Де Гроот С., Мазур П.** Неравновесная термодинамика. — М.: Мир, 1964.
2. **Stickforth J.** The rational mechanics and thermodynamics of polymeric fluids based upon the concept of a variable relaxed state // Rheol. Acta. — 1986. — V. 25, N 5.
3. **Покровский В.Н.** Динамика слабосвязанных линейных макромолекул // Успехи физ. наук. — 1992. — Т. 162, № 5.
4. **Пышнограй Г.В., Покровский В.Н.** Зависимость стационарной сдвиговой вязкости линейных полимеров от напряжений в теории молекулярного поля // Высокомолекуляр. соединения. А. — 1988. — Т. 30, № 11.
5. **Пышнограй Г.В., Покровский В.Н.** Нелинейные эффекты в динамике концентрированных растворов и расплавов полимеров // Изв. АН СССР. МЖГ. — 1990. — № 4.
6. **Пышнограй Г.В., Покровский В.Н.** Простые формы определяющего уравнения концентрированных растворов и расплавов полимеров как следствие молекулярной теории вязкоупругости // Изв. АН СССР. МЖГ. — 1991. — № 1.
7. **Пышнограй Г.В., Покровский В.Н.** Нелинейные нестационарные эффекты в теории вязкоупругости линейных полимеров на примере установления напряжений при простом сдвиге // Тез. докл. XV Всесоюзного симпозиума по реологии. — Одесса, 1990.

г. Барнаул

Поступила 5/X 1993 г.