

CHAPTER 4

Динамика сложных жидкостей

В современном понимании реология собирает сведения о материалах, которые текут, или, даже способны к деформации. Реологии - это наука об основных законах течения - как правило, локальных законах, наука о методах вывода этих законов для конкретных материалов.

4.1. Интегральные и локальные законы течения

Чтобы понять и описать изменения погоды и климата на Земле, человеку необходимо понимать закономерности движения воздуха и вод. При проектировании технологических аппаратов и автоматических регулирующих устройств инженер-конструктор встречается с необходимостью знать законы движения различных сплошных сред (расплавы металлов, расплавы солей, расплавы и растворы полимеров) через различные насадки и трубы. Например, при проталкивании жидкости через трубу (Рис.) необходимо связать количество жидкости, протекающей через трубу в единицу времени - расход Q , с геометрическими размерами трубы: длиной L и радиусом R , проталкивающим давлением Δp и свойствами жидкости, которые можно характеризовать набором некоторых параметров, обозначенных временно символом X

$$Q = Q(L, R, \Delta p, X) \quad (4.1)$$

Записанное выражение представляет пример интегрального закона течения. В инженерной практике используются интегральные законы, и здесь мы можем указать на два способа установления интегральных законов движения. Мы могли бы установить зависимость, например, расхода от параметров задачи непосредственно экспериментально и аппроксимировать зависимость (4.1) подходящей функцией. Очевидно,

что интегральных законов столько, сколько можно вообразить конструктивных геометрий. Более того, различные жидкости в одной и той же геометрии определяют различные интегральные законы, и при этом возникает естественный вопрос о характеристиках жидкости, которые были бы независимы от используемой геометрии.

Другой подход основан на установленном ещё в восемнадцатом веке (Эйлер) понятии локального закона течения, который описывает динамику жидкости в точке. Локальный закон течения определяет характеристики сплошной среды независимые от какой-либо геометрии течения. Так, в простейшем случае жидкость характеризуется единственным параметром - коэффициентом вязкости η . При интегрировании локального закона при заданных граничных условиях получают интегральный закон. Так, для рассмотренного примера протекания несжимаемой вязкой жидкости через трубу интегрирование локального закона дает

$$Q = \frac{\pi \Delta p R^4}{8L\eta} \quad (4.2)$$

Вывод приведён в последнем разделе этой главыю

Вязкая жидкость - это только простейший способ описания сплошной среды. В настоящее время инженеру приходится иметь дело с жидкостями, которые демонстрируют сложное поведение и характеризуются специфическими локальными законами. Число локальных законов ограничено, во всяком случае меньше числа возможных геометрий. Локальные законы в механике сплошных сред играют роль фундаментальных законов и позволяют классифицировать сплошные среды. Усилия по установлению локальных законов оказываются вполне оправданными, и именно поэтому далее мы прежде всего будем заниматься выводом локальных закоов движения, а затем приведём примеры вывода интегральных законов из локальных.

4.2. Локальные уравнения движения сплошных сред

Вывод локальных уравнений течения и деформации материальных сред основан на законах сохранения и принципах неравновесной термодинамики. Начало рассмотрения было положено, по-видимому,

Эйлером и Бернулли, принципы термодинамики для сплошной среды в виде уравнений баланса были записаны в начале прошлого века Яуманом (Jaumann, 1911) и Лором (Lohr, 1926). В современной форме теория изложена в книгах Де Гроота и Мазура (de Groot and Mazur, 1962) и Ландау и Лившица (Ландау и Лифшиц, 1986) и в статье Покровского (1970).

4.2.1. Уравнение непрерывности и закон сохранения импульса

Непрерывная среда характеризуется средней плотностью, которая является функцией координат и времени

$$\rho = \rho(\mathbf{x}, t).$$

Движение непрерывной среды описывается вектором скорости \mathbf{v} , который является некоторой средней макроскопической скоростью и имеет три компоненты - функции координат и времени-

$$v_i = v_i(\mathbf{x}, t), \quad i = 1, 2, 3.$$

Закон сохранения массы может быть написан в форме уравнения непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \mathbf{v} = 0 \quad (4.3)$$

где $\rho \mathbf{v}$ - поток плотности массы. Здесь и далее плотность некоторой величины означает количество этой величины в единице объема среды.

Закон сохранения импульса может быть записан как

$$\frac{\partial(\rho v_i)}{\partial t} + \frac{\partial \Pi_{ik}}{\partial x_k} = \sigma_i$$

где $\Pi_{ik} = \rho v_i v_k - \sigma_{ik}$ - тензорный поток плотности импульса, который состоит из конвективного потока и тензора напряжения; σ_i является плотностью внешних сил, которые действуют на жидкость.

Мы можем использовать записанные выше соотношения, чтобы переписать закон сохранения плотности импульса в форме

$$\rho \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} + \sigma_i. \quad (4.4)$$

При наблюдении в течение продолжительного времени, которое намного больше чем времена релаксации жидкости, внутреннее и внешнее вращение уравновешено, и, таким образом из уравнения (4.4) следует

$$\sigma_{ik} - \sigma_{ki} = -N_{ik}. \quad (4.5)$$

В этом случае, тензор напряжения является несимметрическим, если есть внешний вращающий момент силы. При отсутствии внешних сил закон сохранения углового момента для среды приводит к условию симметричности тензора напряжений.

4.2.2. Закон сохранения энергии и баланс энтропии

Мы предполагаем, что нет никаких внутренних источников энергии в жидкости, так, что изменение плотности энергии E связано только с потоками через поверхность объема. Закон сохранения энергии может быть написан в форме

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{q} = 0 \quad (4.6)$$

где \mathbf{q} - поток плотности энергии.

Закон сохранения энергии также известен как первый принцип термодинамики. Чтобы сформулировать уравнение движения жидкости, необходимо использовать также второй принцип термодинамики, который может быть записан как уравнение для изменения энтропии s единицы массы.

Уравнение баланса для плотности энтропии имеет форму

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \operatorname{div}(\mathbf{v}\rho s + \mathbf{H}) = \Sigma$$

где \mathbf{H} - неконвективный поток плотности энтропии, Σ - неотрицательное количество производства энтропии. Это уравнение может быть переписано в другой форме

$$\rho \left(\frac{\partial s}{\partial t} + v_i \frac{\partial s}{\partial x_i} \right) + \operatorname{div} \mathbf{H} = \Sigma. \quad (4.7)$$

Для систем, которые находятся в состоянии равновесия, есть только конвективный перенос энтропии. Дело обстоит таким образом

для идеальной жидкости, для которой

$$\frac{\partial s}{\partial t} + v_i \frac{\partial s}{\partial x_i} = 0. \quad (4.8)$$

Увеличение энтропии может быть связано с производством тепла в единице объема жидкости или, другими словами, с диссипацией энергии Φ .

$$\rho \left(\frac{\partial s}{\partial t} + v_i \frac{\partial s}{\partial x_i} \right) = \frac{\Phi}{T}. \quad (4.9)$$

Неравенство может быть записано для случая, когда мы не можем рассматривать систему, как находящуюся локально в равновесии.

$$\rho \left(\frac{\partial s}{\partial t} + v_i \frac{\partial s}{\partial x_i} \right) > \frac{\Phi}{T}.$$

В этом общем случае, справедливо уравнение (4.7).

Так как имеется термодинамическое соотношение между энтропией и внутренней энергией, неизвестные величины \mathbf{q} , \mathbf{H} в уравнениях (4.6) и (4.7) могут быть связаны друг с другом и также может быть определено производство энтропии Σ через другие величины.

Плотность полной энергии E в уравнении (4.6) может быть представлена как сумма кинетической энергии и термодинамической полной энергии покоящегося объема

$$E = \frac{1}{2} \rho v^2 + E_0. \quad (4.10)$$

В ситуациях равновесия, величина E_0 является внутренней тепловой энергией $E_0 = \rho \varepsilon$, которая непосредственно связана с энтропией s единицы массы отношением

$$dE_0 = \rho T ds + w d\rho \quad (4.11)$$

где ε - внутренняя энергия единицы массы, $w = \varepsilon + p/\rho$ - теплосодержание единицы массы. Соотношение (4.11) непосредственно следует из известного термодинамического соотношения, которое связывает изменение внутренней энергии ε единицы массы с определенным объемом v и энтропией s

$$d\varepsilon = T ds - p dv. \quad (4.12)$$

В неравновесных ситуациях, локальные состояния деформированной системы описываются дополнительно некоторыми внутренними термодинамическими переменными ξ^α , где индекс α используется для номера переменной и ее тензорных индексов. Равновесные значения внутренних переменных являются функциями двух термодинамических переменных: например, плотности и энтропии

$$\xi_e^\alpha = \xi_e^\alpha(s, \rho).$$

Отклонение термодинамической системы от равновесного состояния описывается разостями $\xi^\alpha - \xi_e^\alpha$, которые обозначаем как ξ^α впредь.

В неравновесных ситуациях, плотность полной термодинамической энергии E_0 включает также потенциал внутренних переменных (см. главу 1), так что дифференциал этой функции имеет форму

$$dE_0 = \rho T ds + w d\rho + \Xi_\alpha d\xi^\alpha \quad (4.13)$$

где появляется термодинамическая сила:

$$\Xi_\alpha = \left(\frac{\partial E_0}{\partial \xi^\alpha} \right)_{s, \rho} = -T \left(\frac{\partial(\rho s)}{\partial \xi^\alpha} \right)_{T, \rho} > 0.$$

Величины T , w и Ξ_α являются функциями переменных s , ρ , ξ^α . В равновесии, когда нет никаких внешних полей, все $\xi^\alpha = 0$, в то время как величины T и w принимают свои равновесные значения. Внешние поля влияют на внутренние переменные, которые определяют состояние системы.

Теперь, принимая соотношения (4.10) и (4.13) во внимание, мы можем написать скорость изменения плотности полной энергии движущейся жидкости

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \rho v_i \frac{\partial v_i}{\partial t} + \rho T \frac{\partial s}{\partial t} + \left(w + \frac{v^2}{2} \right) \frac{\partial \rho}{\partial t} + \Xi_\alpha \frac{\partial \xi^\alpha}{\partial t}.$$

Мы можем использовать уравнения (4.1), (4.2) и (4.7), чтобы преобразовать записанное выше выражение к уравнению, которое имеет форму закона сохранения энергии

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} \left[\rho v_k \left(w + \frac{v^2}{2} \right) - v_i (\sigma_{ik} + p \delta_{ik}) + T H_k \right] \quad (4.14)$$

$$= T\Sigma - (\sigma_{ik} + p\delta_{ik})\nu_{ik} + H_i\nabla_i T + \frac{d\xi^\alpha}{dt}\Xi_\alpha$$

где, как и прежде, $\nu_{ik} = \frac{\partial v_i}{\partial x_k}$ является тензором градиентов скорости.

Сравнение уравнений (4.6) и (4.14) определяет

$$q_k = \rho v_k \left(w + \frac{v^2}{2} \right) - v_i(\sigma_{ik} + p\delta_{ik}) + TH_k,$$

$$\Sigma = \frac{1}{T} \left((\sigma_{ik} + p\delta_{ik})\nu_{ik} - H_i\nabla_i T - \frac{d\xi^\alpha}{dt}\Xi_\alpha \right). \quad (4.15)$$

Внутренние переменные ξ^α введены в отношении (4.13) формально. Однако, успех теории зависит от надлежащего выбора внутренних переменных для исследуемого случая. Рассмотрение эвристических моделей обычно помогает распознать, какие величины описывают отклонение системы от равновесного состояния и могут использоваться в качестве внутренних переменных.

4.2.3. Термодинамические потоки и процессы релаксации

Выражение для производства энтропии (4.13), включающее несколько неизвестных величин, может быть теперь сравнено с общим соотношением (1.17) неравновесной термодинамики, которое справедливо как для нестационарных, так и стационарных случаев. Очевидно, что последний член в правой стороне соотношения (4.13) соответствует нестационарному случаю и включает уравнение изменения внутренних переменных, которое является уравнением релаксации. Первые два слагаемые в формуле (4.13) соответствуют стационарному случаю и должны рассматриваться как произведение термодинамических потоков и термодинамических сил (возможно с некоторыми множителями). При отсутствии внутренних переменных, соотношение между потоками и силами следует записать в форме

$$\sigma_{ij} + p\delta_{ij} = f_{ij}(\nu_{js}, \nabla_l T)$$

$$-H_i = H_i(\nu_{js}, \nabla_l T).$$

При малых градиентах, правые части этих соотношений могут быть разложены в степенные ряды. В линейном приближении записываем

для анизотропной окружающей среды

$$\begin{aligned}\sigma_{ik} + p\delta_{ik} &= \eta_{ikjs}\nu_{js} + L_{ikj}\nabla_j T, \\ -H_i &= \bar{L}_{ijs}\gamma_{js} + A_{ij}\nabla_j T.\end{aligned}$$

Здесь можно воспользоваться принципом Онзагера (см раздел 1.74), то есть приравнять коэффициенты при перекрёстных членах.

В ситуациях, когда внутренними процессами релаксации нельзя пренебречь, уравнение релаксации для внутренних переменных следует включить в рассмотрение, и мы записываем

$$\begin{aligned}\sigma_{ij} + p\delta_{ij} &= f_{ij}(\nu_{js}, \nabla_l T, \xi^\gamma) \\ -H_i &= H_i(\nu_{js}, \nabla_l T, \xi^\gamma), \\ -\frac{d\xi^\alpha}{dt} &= g^\alpha(\nu_{js}, \nabla_l T, \xi^\gamma).\end{aligned}\tag{4.16}$$

Можно отметить что диффузией внутренних переменных, то есть диффузией структурных элементов при неомогенном распределении значений внутренних переменных, пренебрегается здесь. Иначе, величины $\frac{\partial^2 \xi^\alpha}{\partial x_i \partial x_l}$ должны быть добавлены к набору аргументов в правой части функций в (4.16). Мы не будем обсуждать эту ситуацию впредь.

Известно, что термодинамические силы являются функциями внутренних переменных (не говоря о других термодинамических переменных)

$$\Xi_\alpha = \Xi_\alpha(\xi^\gamma),\tag{4.17}$$

так что соотношения (4.16) можно понимать таким способом, что величины

$$\frac{1}{T}(\sigma_{ik} + p\delta_{ik}), \quad -\frac{1}{T}H_i, \quad -\frac{1}{T}\frac{d\xi^\alpha}{dt}$$

являются функциями термодинамических сил

$$\nu_{ik}, \quad \nabla_i T, \quad \Xi_\alpha.$$

Дальнейшее рассмотрение можно рассмотреть, сначала, в линейном приближении, что практически, достаточно для большинства приложений.

Удобно использовать обозначения для симметрического и антисимметрического тензоров градиентов скорости

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{2}(\nu_{ij} + \nu_{ji}), \quad \omega_{ij} = \frac{1}{2}(\nu_{ij} - \nu_{ji})$$

и, разделив тензор напряжения на симметрическую и антисимметрическую части, написать потоки как квази-линейные функции сил

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(\sigma_{ik} + \sigma_{ki} + 2p\delta_{ik}) &= \eta_{ikjs}\gamma_{js} + K_{ikjs}\omega_{js} + L_{ikj}\nabla_j T + M_{ik\alpha}\xi_\alpha, \\ \frac{1}{2}(\sigma_{ik} - \sigma_{ki}) &= \bar{K}_{ikjs}\gamma_{js} + N_{ikjs}\omega_{js} + \bar{C}_{ikj}\nabla_j T + \bar{D}_{ik\alpha}\xi_\alpha, \\ -H_i &= \bar{L}_{ijs}\gamma_{js} + C_{ijs}\omega_{js} + A_{ij}\nabla_j T + G_{i\alpha}\xi_\alpha, \quad (4.18) \\ -\frac{d\xi^\alpha}{dt} &= \bar{M}_{\alpha js}\gamma_{js} + D_{\alpha js}\omega_{js} + \bar{G}_{\alpha i}\nabla_i T + P_{\alpha\gamma}\xi_\gamma. \end{aligned}$$

Матричные коэффициенты в (4.18) зависят от термодинамических переменных, которыми, в обсуждаемом случае, являются давление p или плотность ρ (мы можем, выбрать любую из них, так как существует уравнение состояния, связывающее эти переменные), температура T и внутренние переменные ξ^α . Коэффициенты могут быть разложены в ряд около равновесных значений внутренних переменных. Члены нулевого порядка разложения компонентов матриц в ряд связаны согласно Онзагера (см. раздел 1.7.4) некоторыми соотношениями

$$\bar{K}_{jsik}^0 = K_{ikjs}^0, \quad \bar{C}_{ikj}^0 = -C_{jik}^0, \quad \bar{L}_{jik}^0 = -L_{ikj}^0,$$

Черты над символами означают матрицы, которые получены от первоначальных матриц (без черт) простым преобразованием. Отметим еще раз, что эти соотношения справедливы для равновесной ситуации. Далее, интересуясь нелинейными отношениями, рассматриваем, что все матрицы зависят от внутренних переменных.

В простом случае, когда все внутренние переменные являются скалярными величинами, состояние системы является изотропным и все матричные коэффициенты в (4.18) выражаются через единичную матрицу. Соотношения (4.18) принимают более простую форму,

которая может быть легко записана для каждого заданного набора внутренних переменных.

В реологических терминах, уравнения (4.17) и (4.18) составляют набор определяющих соотношений системы. Вместе с уравнениями (4.1), (4.2) и (4.7), они определяют уравнения движения системы.

Мы должны обратить особое внимание на последнее отношение в (4.17), которое является уравнением релаксации для переменной ξ^α . Присутствие внутренних переменных и уравнений для их изменения является специфическими особенностями жидкостей, которые мы называем сложными жидкостями и рассматриваем в этой главе.

4.2.4. Принцип относительности для медленно-меняющихся движений

Форма записанных выше соотношений (4.18) может быть сделана более определённой при наложении некоторых ограничений, которые следуют из предположения, что движение структурных элементов среды не меняется очень быстро, таким образом, что справедливо следующее соотношение

$$\frac{u\rho a}{\eta} \ll 1. \quad (4.19)$$

Здесь, a - характерный размер структурного элемента, ρ - плотность, которая является приблизительно равной 1 g/cm^3 , η - эффективный коэффициент вязкости среды, которая является $10^{-2} - 10 \text{ Ps}$, и u является характерной скоростью движения частицы, которая не больше чем средняя тепловая скорость $(T/m)^{1/2}$. Легко видеть что при комнатной температуре и с вышеупомянутыми значениями величин, условие (4.19) выполняется, если $a \gg 10^{-7} - 10^{-6} \text{ cm}$.

Как хорошо известно, уравнения механики являются ковариантными по отношению к преобразованию Галилея. Это может быть также сказано об отношениях (4.16) и (4.18). В случае, когда движения внутренних частиц медленны (в смысле обсужденном выше), мы можем утверждать, что справедлив более сильный принцип, который утверждает, что все процессы происходят одинаковым образом и, следовательно, должны описываться подобными уравнениями во всех системах координат, которые связаны друг с другом преобразованием

$$x_i = a_{ik}x'_k + c_i \quad (4.20)$$

где ортогональный тензор a_{ik} и вектор c_i являются произвольными функциями времени.

В отличие от принципа Галилео, сформулированный принцип, который называется также принципом материальной объективности, справедлив для случаев, когда силами инерции можно пренебречь.

Рассмотрим ограничения налагаемые на форму уравнений переноса сформулированным принципом. Легко видеть, что, когда преобразование (4.20) применяется к координатам, тензор градиентов скорости преобразуется как

$$\nu_{ik} = a_{il}a_{kj}\nu'_{lj} + \dot{a}_{il}a_{kl}.$$

Точка над символом обозначает дифференцирование относительно времени.

Симметрический тензор градиента скорости преобразуется как тензор, независящий от времени

$$\gamma_{ik} = a_{il}a_{kj}\gamma'_{lj}, \quad (4.21)$$

в то время, как антисимметрический тензор преобразуется следующим образом

$$\omega_{ik} = a_{il}a_{kj}\omega'_{lj} + \dot{a}_{il}a_{kl}. \quad (4.22)$$

Обращаясь к внутренним переменным, можно полагать, что одна из внутренних переменных является тензором произвольного ранга и преобразуется подобно координатам, то есть, контривариантно

$$\xi_{ik\dots l} = a_{ij}a_{ks} \dots a_{ln}\xi'_{js\dots n}.$$

Дифференцируя тензор относительно времени, находим, что

$$\frac{d\xi_{ik\dots l}}{dt} = \dot{a}_{ij}a_{pj}\xi_{pk\dots l} + \dot{a}_{kj}a_{pj}\xi_{ip\dots l} + \dots + \dot{a}_{lj}a_{pj}\xi_{ik\dots p} + a_{ij}a_{ks} \dots a_{ln} \frac{d\xi'_{js\dots n}}{dt}.$$

Мы можем определить выражение $\dot{a}_{il}a_{kl}$ из (4.22) для того, чтобы переписать последнее выражение в форме

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_{ik\dots l}}{dt} &= \omega_{ip}\xi_{pk\dots l} + \omega_{km}\xi_{im\dots l} + \dots + \omega_{ln}\xi_{ik\dots n} \\ &= a_{ij}a_{ks} \dots a_{ln} \left(\frac{d\xi'_{is\dots n}}{dt} - \omega'_{jq}\xi'_{qs\dots n} - \omega'_{sq}\xi'_{jq\dots n} - \dots - \omega'_{nq}\xi'_{js\dots q} \right). \end{aligned}$$

Мы можем видеть что комбинация

$$\frac{D\xi_{ik\dots l}}{Dt} = \frac{d\xi_{ik\dots l}}{dt} - \omega_{ip}\xi_{pk\dots l} - \omega_{km}\xi_{im\dots l} - \dots - \omega_{ln}\xi_{ik\dots n} \quad (4.23)$$

преобразуется как тензор, который является независимым от времени. Выражение (4.23) называется производной Яумана тензора $\xi_{ik\dots l}$ относительно времени.

Имеется большое количество ковариантных производных тензора $\xi_{ik\dots l}$, среди которых производная Яумана имеет самую простую форму. Действительно, из выражений (4.21) и (4.22) следует соотношение

$$\dot{a}_{il}a_{kl} = \omega_{ik} + \kappa\gamma_{ik} - a_{is}a_{kj}(\omega'_{sj} + \kappa\gamma'_{sj})$$

где κ - произвольная постоянная. Мы можем использовать это отношение, чтобы ввести производные, которые являются обобщениями (4.23).

Ковариантные тензоры можно рассмотреть подобным способом.

4.2.5. Модели сплошных сред

Возвратимся теперь к системе уравнений переноса (4.17) и (4.18), которая с учётом обсужденного в предыдущем разделе принципа может быть записана в форме, ковариантной по отношению к преобразованию (4.20),

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(\sigma_{ik} + \sigma_{ki} + 2p\delta_{ik}) &= \eta_{ikjs}\gamma_{js} + L_{ikj}\nabla_j T + M_{ik\alpha}\xi_\alpha, \\ \frac{1}{2}(\sigma_{ik} - \sigma_{ki}) &= \bar{D}_{ik\alpha}\xi_\alpha, \\ -H_i &= \bar{L}_{ijs}\gamma_{js} + A_{ij}\nabla_j T + G_{i\alpha}\xi_\alpha, \\ -\frac{D\xi^\alpha}{Dt} &= \bar{M}_{\alpha js}\gamma_{js} + \bar{G}_{\alpha i}\nabla_i T + P_{\alpha\gamma}\xi_\gamma, \end{aligned} \quad (4.24)$$

где производная Яуманна обозначена как

$$\frac{D\xi^\alpha}{Dt} = \frac{d\xi^\alpha}{dt} + D_{\alpha js}\omega_{js}.$$

Для каждого заданного тензора ξ^α , это выражение может быть сравнено с определением (4.23), что определяет матрицу $D_{\alpha js}$ и,

следовательно, в линейном приближении, матрицу $\bar{D}_{ik\alpha}$ в соотношениях (4.24). Система соотношений (4.24) определяет потоки как квазилинейные функции термодинамических сил. Коэффициенты в (4.24) являются неизвестными функциями термодинамических переменных и внутренних переменных.

Таблица Характерные времена релаксации

Время релаксации, сек	Вещество
10^{-8}	Молекулярные жидкости, бензол
10^{-6}	Жидкие кристаллы
10^{-3}	Разбавленные растворы полимеров
10	Расплавы полимеров, мёд, смолы
10^3	Вар
10^6	Стекло

Обратим особое внимание на четвертое соотношение в системе (4.24), которое является уравнением релаксации для переменной ξ^α с некоторым характерным временем релаксации τ и определяет эффекты вязкоупругости. Если все процессы релаксации отсутствуют (все $\xi^\alpha = 0$), уравнения (4.24) превращаются в определяющие уравнения для нелинейной вязкой жидкости. Эффекты вязкоупругости заметны, когда оказываются существенными процессы релаксации внутренних переменных. Для иллюстрации в Таблице приведены времена релаксации для некоторых систем. Впрочем, систему нельзя считать вязкой или вязкоупругой в абсолютном смысле, такого рода утверждение справедливо только при сравнении времени релаксации системы с характерным временем наблюдения. Так, молекулярные жидкости обычно считаются вязкими, хотя при временах наблюдения порядка 10^{-8} сек их следует считать вязкоупругими. Расплавы же полимеров при временах наблюдения порядка 10^{-4} сек следует считать упругими. Любой материал является одновременно и вязким и упругим, и мы можем установить общую теорию вязкоупругости с всевозможными частными случаями. Любая модель справедлива в определённых условиях и является приближением к реальности. Мы не можем сказать, что эта жидкость вязкая а эта вязкоупругая.

Мы только можем утверждать, что эта сплошная среда ведет себя как вязкая жидкость, если время наблюдения t много больше чем времена релаксации τ всех внутренних процессов. В противном случае, среду следует рассматривать как вязкоупругую жидкость, а если $t/\tau \ll 1$, то как упругое тело. Для описания одного и того же материала могут быть использованы различные модели. Необходимо знать оценку времен релаксации внутренних процессов.

Уравнения движения (4.24) представляют общий вид определяющих уравнений для нелинейной вязкоупругой жидкости, которые могут быть записаны в более конкретной форме, если набор релаксирующих внутренних переменных задан. Однако, набор внутренних переменных специфичен для различных материалов и не может быть определен в рамках феноменологической теории. Принципы формулировки феноменологической теории для любых реальных материалов ясны, и в этом смысле, можно постулировать общую феноменологическую теорию вязкоупругости, которая включает всевозможные конкретные случаи.

Заметим, однако, что ранее определяющие соотношения для вязкоупругих жидкостей формулировались без знания уравнений для процессов релаксации, как соотношения между тензором напряжения и кинетическими характеристиками деформируемой среды (Astarita и Marrucci, 1974), которые находят обоснование при рассмотрении системы уравнений (4.24). Действительно, мы можем получить соотношение между тензором напряжения и тензором градиентов скорости, если мы исключаем все внутренние переменные ξ^α из системы уравнений (4.24). Это может быть сделано различными способами. В одном случае мы приходим к определению тензора напряжений как функционала кинематических характеристик - представление в форме разложения в ряд повторных интегралов, которое впервые было, по-видимому использовано Больцманом для описания поведения вязкоупругих материалов (см. Ferry, 1980). В другом случае мы приходим к дифференциальной форме определяющих уравнений - простейший пример был рассмотрен Максвеллом (см. Ландау и Лифшиц, 1987, параграф 35).

Можно видеть, что имеется несколько форм представления определяющих соотношений для вязкоупругой жидкости. Конечно, мы должны сказать, что все типы определяющих соотношений, являются эквивалентными.

Мы можем использовать любую из них, чтобы описать поведение вязкоупругих жидкостей. Однако, описание жидкости в терминах внутренних переменных позволяет использовать дополнительную информацию, если это доступно, о микроструктуре материала, и, фактически, оказывается самой простой формой для вывода и вычисления. Мы полагаем, что форма, которая включает внутренние переменные, отражает более глубокое проникновение в механизмы вязкоупругое поведение материалов и является фундаментальной. С этой точки зрения, все представления о деформированном материале могут быть объединены и классифицированы.

4.3. *Динамика полимерных жидкостей*

Гигантские молекулы, справедливо называемые макромолекулами могут быть линейными или же представлять собой более сложную архитектуру (щётка, звезда, ...). Мы рассмотрим здесь полимерные жидкости – системы, включающие линейные макромолекулы с длиной или молекулярной массой, служащей мерой длины макромолекул. В системе может присутствовать растворитель, так что система представляет собой раствор (концентрированный или раздавленный) или расплав полимера. Известные методы статической физики и гипотезы о динамике макромолекул в системе переплетённых макромолекул позволяют проследить весь путь от динамики отдельных макромолекул до макроскопических уравнений движения системы (Pokrovskii, 2010).

4.3.1. *Классификация полимерных жидкостей*

В концентрированных растворах и расплавах полимеров макромолекулы неизбежно перепутаны друг с другом, и потому такие системы также называют системами перепутанных макромолекул. Особенностью такого рода систем является проявление, наряду с вязкостью, упругости. По измеренному значению модуля упругости G_e можно определить число цепей или "молекулярный вес части макромолекулы между соседними узлами зацеплений" M_e , используя формулу, позаимствованную из теории высокоэластичности химически сшитых сеток (резин)

(Treloar, 1975),

$$G_e = nT \frac{M}{M_e}$$

где n - плотность числа макромолекул, так что величина $n \frac{M}{M_e}$ является плотностью фиктивных узлов или зацеплений, и T - температура в энергетических единицах.

Представление о системе линейных макромолекул, как о сетке с узлами или зацеплениями, обладающими конечным временем жизни, свидетельствовало о существовании некоторого внутреннего масштаба длины и, в силу своей наглядности оказалось очень живучим, хотя должно быть отмечено, что промежуточная длина не может быть измерена иначе, как динамическими методами. Тем не менее, оказалось удобным использовать условный "молекулярный вес макромолекулы между узлами зацеплений" M_e , как меру длины макромолекул.

Основные эмпирические факты вязкоупругого поведения концентрированных растворов и расплавов полимеров были обнаружены по крайней мере полвека назад и описаны, например, в монографии Ферри (Ferry, 1980). Исследование демонстрирует, что в линейной области существуют универсальные зависимости характеристических величин от длин макромолекул, что позволяет классифицировать системы. Зависимость коэффициента сдвиговой вязкости η от длины макромолекул

$$\eta \sim \begin{cases} M, & \text{non-entangled systems, } M < M_c \\ M^{3.4}, & \text{entangled systems, } M > M_c \end{cases} \quad (4.25)$$

определяет первую критическую точку

$$M_c \approx 2M_e.$$

Полагают, что первая критическая точка разделяет системы без зацеплений ($M < M_c$) и системы с зацеплениями ($M > M_c$).

В то время как закон с индексом 3.4 для вязкости справедлив во всей области выше $M_c \approx 2M_e$, зависимость характерного времени релаксации вязкоупругости различна для слабо и сильно перепутанных систем (Ferry, 1980)

$$\tau \sim \begin{cases} M^{4.4}, & \text{weakly entangled systems, } M < M^* \\ M^{3.4}, & \text{strongly entangled systems, } M > M^* \end{cases} \quad (4.26)$$

Эти соотношения определяют вторую критическую точку, значение которой оценивается (Altukhov et al, 2004) как

$$M_c \approx 10M_e.$$

Замечательно, что имеется большое количество данных, демонстрирующих наличие второй критической точки, так что самое существование точки перехода между слабо и сильно перепутанными системами следует рассматривать как эмпирический факт, который находит объяснение в особенностях динамики макромолекул в системе (Altukhov et al, 2004). Механизм релаксации макромолекул меняется в точке перехода, в сильно перепутанных системах ($M > M^*$) макромолекулы релаксируют через рептационное движение, в то время как в слабо перепутанных системах ($M < M^*$) сохраняется изотропный характер подвижности макромолекул.

4.3.2. *Определяющее соотношение для слабо перепутанных полимерных жидкостей*

С феноменологической точки зрения, очень концентрированные растворы и расплавы линейных полимеров рассматриваются как непрерывный континуум, мгновенное состояние которого характеризуется, кроме температуры, плотности, и скорости, некоторыми внутренними переменными, которые и определяют особенности поведения системы. В дальнейшем рассматриваем более простой случай изотермического движения жидкости без внешних объемных сил и без внешнего вращающего объёмного момента сил, так что уравнения (4.24) приобретают форму

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} + p\delta_{ik} &= \eta_{ikjs}\gamma_{js} + M_{ik\alpha}\xi_{\alpha}, \\ -\frac{D\xi^{\alpha}}{Dt} &= \bar{M}_{\alpha js}\gamma_{js} + P_{\alpha\gamma}\xi_{\gamma}. \end{aligned} \quad (4.27)$$

где внутренние переменные ξ^{α} должны быть установлены для рассматриваемой системы.

С молекулярной точки зрения вязкоупругое поведение полимерных жидкостей традиционно интерпретируется на основе динамики макромолекул в системе перепутанных макромолекул (Ferry, 1980; Pokrovskii, 2010),

что позволяет выявить множество внутренних переменных системы. Установлено, что все внутренние переменные для систем переплетённых макромолекул являются тензорами второго ранга, в то время как для того, чтобы описать вязкоупругость слабо переплетённых систем, нужен набор конформационных переменных x_{ik}^α , которые характеризуют отклонения формы и размера макромолекулярных клубков от равновесных значений. Чтобы описывать поведение сильно переплетённых систем, необходим набор конформационных переменных, а также другой набор ориентационных переменных u_{ik}^α , которые связаны со средней ориентацией малых частей (сегментов) макромолекул.

Чтобы упростить ситуацию, можно оставить только внутренние переменные с наименьшим номером от каждого набора, которыми являются переменные x_{ik}^1 и u_{ik}^1 . Это позволяет конкретизировать уравнения (4.27) для этого случая и записать систему определяющих уравнений для двух внутренних переменных - симметрических тензоров второго ранга. Для слабо запутанной системы, можно ограничиться единственной внутренней переменной, чтобы получить приблизительное описание вязкоупругого поведения системы. Чтобы рассмотреть этот случай более детально, мы конкретизируем уравнения (4.27) для единственной внутренней переменной – симметрического тензора второго ранга, что определяет систему соотношений

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} + p\delta_{ik} &= \eta_{ikjs}\gamma_{js} + M_{ikjs}\xi_{js}, \\ -\frac{D\xi_{ij}}{Dt} &= \bar{M}_{ijls}\gamma_{ls} + P_{ijls}\xi_{ls}. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Эти соотношения определяют общую форму нелинейного определяющего соотношения с единственной тензорной внутренней переменной. Зависимость матриц η_{ikjs} , M_{ikjs} , \bar{M}_{ijls} и P_{ijls} от внутренней переменной в (4.28) остаётся неизвестной, и так или иначе тензорные функции должны быть определены для того, чтобы определяющее уравнение может быть использовано.

Естественно ожидать, что тензорные функции имеют свои особенности для каждого из перечисленных в предыдущем разделе трёх типов полимерных жидкостей. Можно оставить в стороне разбавленные растворы полимеров, как явно выпадающие из поля зрения изложенной теории и ограничиться рассмотрением результатов для перепутанных систем. Мы опускаем здесь также обсуждение результатов для

сильно перепутанных систем (с рептационным механизмом релаксации), для корректного описания которых требуются, по крайней мере, два тензорных внутренних параметра. Для того, чтобы проиллюстрировать ситуацию и сопоставить феноменологическую и молекулярную теории, приведём результаты молекулярного подхода для слабо перепутанных систем. В простейшем случае реологическая модель записывается (Pyshnograï et al, 2009) в виде

$$\begin{aligned}
 \sigma_{ik} &= -p\delta_{ik} + 3\frac{\eta_0}{\tau_0} \left(\xi_{ik} - \frac{1}{3}\delta_{ik} \right), \\
 \frac{d\xi_{ik}}{dt} &= \nu_{ij}\xi_{jk} - \nu_{kj}\xi_{ji} \\
 &= -\frac{1}{\tau_0} [1 + (\kappa - \beta)(\xi_{ss} - 1)] \left(\xi_{ik} - \frac{1}{3}\delta_{ik} \right) \\
 &\quad - \frac{1}{\tau_0} 3\beta \left(\xi_{ij} - \frac{1}{3}\delta_{ij} \right) \left(\xi_{jk} - \frac{1}{3}\delta_{jk} \right).
 \end{aligned} \tag{4.29}$$

где η_0 и τ_0 - начальные значения сдвиговой вязкости и времени релаксации; β и κ - феноменологические параметры модели, учитывающие в уравнениях динамики влияние размеров и формы молекулярного клубка на коэффициент взаимодействия макромолекулы со своим окружением; ν_{ij} - тензор градиентов скорости.

Реологическая модель (4.29) с четырьмя материальными постоянными прекрасно описывает наблюдаемые эффекты при простом сдвиге и простом растяжении полимерных жидкостей (Pyshnograï et al, 2009) и универсально применима к системам слабо переплетённых макромолекул.

4.4. Интегральные законы движения как следствие локальных

Интегральные законы, о которых шла речь в разделе 7.1, могут быть установлены экспериментально, но могут быть найдены при интегрировании локальных уравнений движения, которые играют роль фундаментальных принципов. Это тоже оказывается непростой задачей вывести интегральные законы из локальных, особенно,

для жидкостей сложного поведения. В качестве примера рассмотрим течение вязкой жидкости через очень длинную трубу ($L/R \gg 1$) под действием проталкивающего давления – течение Пуазейля (рис. 1).

4.4.1. Протекание вязкой жидкости через трубу

Запишем уравнение непрерывности и движения во внутренней точке трубы, обозначая компоненты вектора скорости в декартовой прямоугольной системе координат как v , u и w ,

$$\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (4.30)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial x} + u \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\eta}{\rho} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) \quad (4.31)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + v \frac{\partial u}{\partial x} + u \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\eta}{\rho} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \quad (4.32)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} + v \frac{\partial w}{\partial x} + u \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\eta}{\rho} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) \quad (4.33)$$

Эта общая запись может быть существенно упрощена с учетом ситуации и симметрии задачи. Течение следует рассматривать как стационарное, при котором все величины не зависят от времени. Для заданной геометрии в слу осевой симметрии естественно предположить, что линии тока параллельны оси x , то есть, некоторые компоненты вектора скорости равны нулю

$$u = w = 0$$

Тогда, из уравнения непрерывности (4.30) следует, что

$$\frac{\partial v}{\partial x} = 0$$

или, что единственная компонента скорости зависит только от координат y и z

$$v = v(y, z) \quad (4.34)$$

Тогда уравнения (4.32) и (4.33) сводятся к

$$\frac{\partial p}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial p}{\partial z} = 0 \quad (4.35)$$

Это значит, что, фактически, существует только градиент давления $\frac{\partial p}{\partial x}$, и задача определения распределения скорости (4.34) сводится к решению уравнения

$$0 = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\eta}{\rho} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) \quad (4.36)$$

Поскольку труба рассматривается очень длинной, сдвиг вдоль оси не меняет ситуацию и форму уравнений (4.35) и (4.36). Отсюда следует, что градиент давления не зависит от координаты и может быть записан как

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{P}{L} \quad (4.37)$$

В силу симметрии задачи решение $v = v(y, z)$ зависит от инвариантной комбинации координат $\xi = y^2 + z^2 = r^2$, так что уравнение (4.36) может быть записано в виде

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial v}{\partial \xi} \right) = -\frac{P}{4\eta L} \quad (4.38)$$

Интегрируя это уравнение дважды, находим

$$v = -\frac{P}{4\eta L} r^2 + A \ln r^2 + B, \quad (4.39)$$

где A и B постоянные интегрирования, определяемые из граничных условий. Так как на поверхности трубы, когда $r = R$, скорость равна нулю $v = 0$, а в центре трубы скорость имеет конечное значение, то

$$v = \frac{P}{4\eta L} (R^2 - r^2) \quad (4.40)$$

Теперь, интегрируя по формуле

$$Q = 2\pi \int_0^R v(r) r dr,$$

находим расход жидкости при протекании через трубу

$$Q = \frac{\pi PR^4}{8\eta L} \quad (4.41)$$

4.4.2. Протекание полимерной жидкости через трубу

Формула для расхода изменится в случае, если протекаемая жидкость обладает более сложными свойствами. Например, при решении задачи с использованием определяющего уравнения (4.29) найдено (Altukhov и Pyshnograï, 1996) выражение с поправками, связанными с нелинейностью жидкости

$$Q = \frac{\pi PR^4}{8\eta_0 L} \left(1 + \frac{1}{6} \left(\frac{PR\tau_0}{\eta_0 L} \right)^2 (2\kappa + \beta) \right) \quad (4.42)$$

Модель движения систем слабо переплетённых макромолекул, определяемые уравнениями (4.29), пользуются заслуженным вниманием в связи с изучением проблем формования полимерных изделий. Дело в том, что для того, чтобы сформовать изделие, используется полимер в текучем состоянии, например, расплавы полимеров не слишком большой молекулярной массы. Например, для полистирола, расплавы полистирола с молекулярной массой до 180000 оказываются слабо перепутанными системами, к которым применимы указанные реологические соотношения. Системы сильно переплетённых макромолекул не столь текучи. Разумеется, сказанное ни в коей мере не умаляет необходимости изучения сильно перепутанных систем, в которых реализуется механизм релаксации через рептации.

4.5. Литература

Ландау Л.Д. и Лифшиц Е.М., *Гидродинамика, изд. 3*, (Наука, Главная редакция физико-математической литературы, Москва, 1986). Перевод: Landau L.D. and E.M. Lifshitz. *Fluid Mechanics, 2nd ed.* Pergamon, Oxford (1987).

Ландау Л.Д. и Лифшиц Е.М., *Теория упругости, изд. 4*, (Наука, Главная редакция физико-математической литературы, Москва,

1987). Перевод: Landau L.D. and E.M. Lifshitz. *Theory of Elasticity, 3rd ed.* Pergamon, Oxford (1987).

Покровский В.Н., Уравнения движения вязкоупругих систем как следствие законов сохранения и феноменологической теории неравновесных процессов, *Механика полимеров* No 5, 799 - 811 (1970).

Перевод: Pokrovskii V.N., Equations of motion of viscoelastic systems as derived from the conservation laws and the phenomenological theory of non-equilibrium processes, *Polymer Mechanics* **6**, 693 - 702 (1970).

Y.A. Altukhov, V.N. Pokrovskii, G.V Pyshnograi. On the difference between weakly and strongly entangled linear polymers. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Aug 2004, 121, 73 - 86.

Altukhov Yu.A. and G.V. Pyshnograi. Microstructural approach to the theory of flow of linear polymers and related effects. *Polymer Sci. A* **38** (7), 766 - 774 (1996).

Astarita G. and G. Marrucci. *Principles of Non-Newtonian Fluid Mechanics.* McGraw-Hill, New York (1974).

de Groot S.R. and P. Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics.* Amsterdam: NorthHolland, 1962. Перевод: Де Гроот С.Р. и П. Мазур. *Неравновесная термодинамика.* Мир: Москва. 1964.

Ferry J.D. *Viscoelastic Properties of Polymers, 3rd ed.* Wiley and Sons, London (1980).

G. Jaumann, Geschlossenes System physicalischer und chemischer Differentialgesetze, *Sitzungsberichte Acad. Wiss. Wien*, 12 (IIa) 385-530 (1911)

E. Lohr, Entropie und geschlossenes gleichungssystem, *Dekschrift Acad. Wiss. Wien*, 93 (1926)

V.N. Pokrovskii. *The Mesoscopic Theory of Polymer Dynamics.* 2nd Ed. Springer, Dordrecht-Heidelberg-London-New York, 2010.

G.V. Pyshnograï , A.S. Gusev, V.N. Pokrovskii. Constitutive equations for weakly entangled linear polymers. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 164 (2009) 17-28

L.R.G. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity*, 3rd Ed., University Press, Oxford, 1975