

ТЕОРИЯ ТИКСОТРОПИИ УПРУГО-ВЯЗКИХ СРЕД
С НЕПРЕРЫВНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ

А. И. Леонов

(Москва)

В работе [1] была предложена феноменологическая теория тиксотропии упруго-вязких полимерных сред с дискретным распределением времен релаксации. Под тиксотропией понималось обратимое во времени изменение свойств системы под влиянием внешних механических воздействий. Механические свойства среды (мгновенная упругость, вязкость, упруго-вязкие свойства) в неразрушенном состоянии определялись конечной или счетной совокупностью параллельно соединенных максвелловских элементов, моделирующих собой элементы физической структуры, расположенных в порядке возрастания времен релаксации ϕ_n . Предполагалось, что n -й элемент разрушается в процессе деформации, как только накопленная в нем упругая энергия достигнет некоторого критического значения E_{n*} , причем разрушение элементов структуры происходит последовательно от $(n + 1)$ -го элемента к n -му. Восстановление элементов структуры происходит в обратном порядке. Величины E_{n*} однозначно определялись через неньютоновскую (эффективную) вязкость η , уменьшение которой с увеличением интенсивности деформации являлось следствием разрушения структуры. Существенно, что предложенная теория оперирует с релаксационным спектром, поскольку он, в отличие от вязко-упругого спектра запаздывания, позволяет полностью описать все механические свойства системы в условиях малых напряжений и скоростей деформаций.

Ниже рассматривается феноменологическая теория тиксотропных изменений в деформируемой упруго-вязкой среде с непрерывным распределением времен релаксации. Предлагаемые соотношения позволяют с единой точки зрения одновременно учитывать при деформации полимерных сред как полный релаксационный спектр, так и неньютоновский характер вязкости.

1. В подвижной лагранжевой системе координат ζ^k будем рассматривать одномерное сдвиговое течение упруго-вязкой жидкости в пренебрежении инерционными членами. Как известно, из работы [2], введение лагранжевых координат ζ^k позволяет рассматривать реологические соотношения в чистом виде, не осложненном эффектом нормальных напряжений. При малых скоростях сдвига $\dot{\gamma}$ и напряжениях сдвига τ ($\dot{\gamma} \rightarrow 0$, $\tau \rightarrow 0$) соотношение между ними имеет вид

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t \dot{\gamma}(\xi) \psi(t - \xi) d\xi \quad (1.1)$$

Здесь $\psi(t)$ — экспериментально определяемая релаксационная функция, убывающая, положительная, определенная на интервале $t > 0$, $\psi(\infty) = 0$. Будем предполагать еще, что $\psi(0) < \infty$. В дальнейшем нам понадобятся основные факты линейной теории вязкоупругости, которые здесь кратко излагаются, следуя [3]. Свойства $\psi(t)$ позволяют представить ее в виде интеграла Лапласа

$$\psi(t) = \int_0^{\infty} N(s) e^{-st} ds \quad (1.2)$$

где $N(s) > 0$ — частотная релаксационная функция, связанная со спектральной релаксационной функцией соотношением

$$H(\vartheta) = \vartheta^{-2} N(1/\vartheta) \quad (\vartheta = 1/s \text{ — точка релаксационного спектра})$$

Если интегралы

$$J_n = \int_0^{\infty} N(s) \frac{ds}{s^n} < \infty \quad (n = 0, 1) \quad (1.3)$$

то $J_0 = G_0$ — мгновенный (гуков) модуль сдвига, $J_1 = \eta_0$ — вязкость (в рассматриваемом случае наличия эффективной вязкости η_0 — наибольшая вязкость). Соотношение (1.2) можно представить в следующем обращенном виде

$$\begin{aligned} \dot{\gamma}(t) &= \frac{1}{G_0} \frac{d\tau}{dt} + \frac{1}{\eta_0} \tau + \int_{-\infty}^t \tau(\xi) \psi^\circ(t - \xi) d\xi \\ \left(\tau(t) &= \frac{d\tau}{dt}, \psi^\circ(t) = \frac{d\psi^\circ}{dt} \right) \end{aligned} \quad (1.4)$$

Здесь $\psi^\circ(t)$ — положительная, возрастающая, ограниченная функция последдействия

$$\psi^\circ(t) = \int_0^{\infty} N^\circ(s) (1 - e^{-st}) ds \quad (\psi^\circ(0) = 0) \quad (1.5)$$

а $N^\circ(s)$ — частотная функция последдействия, связана со спектральной зависимостью, аналогичной вышеприведенной для релаксационных функций. Между $\psi(t)$ и $\psi^\circ(t)$ имеет место интегральное соотношение Вольтерра

$$\frac{1}{G_0} \psi(t) + \int_0^t \psi(\xi) \left[\frac{1}{\eta_0} + \psi^\circ(t - \xi) \right] d\xi = 1$$

а между частотными функциями $N(s)$ и $N^\circ(s)$ — соотношение Кирквуда — Фуосса

$$N^\circ(s) = N(s) s^{-2} \left[\left(\text{v. p.} \int_0^{\infty} \frac{N(x) dx}{s-x} \right)^2 + \pi^2 N^2(s) \right]^{-1} \quad (1.6)$$

Формула (1.6) показывает, что спектры последдействия и релаксации совпадают (вообще говоря, с точностью до множества меры нуль), причем, если

$$N(s) = \sum_k G_k \delta(s - s_k) \quad (\delta(x) \text{ — дельта-функция})$$

то

$$N^\circ(s) = \sum_k \frac{1}{G_k^\circ} \delta(s - s_k^\circ) \quad (s_i < s_i^\circ < s_{i+1})$$

Последнему случаю соответствует модель, составленная из счетного множества параллельно соединенных максвелловских элементов, или эквивалентная ей модель, состоящая из счетного множества последовательно соединенных элементов Кельвина — Фойгта с одним последовательно присоединенным максвелловским элементом (с параметрами G_0 и η_0). Заметим еще, что «начало жизни» материала начинается с момента $t = t_0 = -\infty$, в соответствии с этим $\dot{\gamma}(-\infty) = 0$, $\tau(-\infty) = 0$, $\tau'(-\infty) = 0$. Если значение t_0 конечно, то τ , τ' , $\dot{\gamma}$ при $t < t_0$ обращаются в нуль.

Подставляя (1.2) в (1.1) и меняя пределы интегрирования, перепишем формулу (1.1)

$$\tau(t) = \int_0^{\infty} \tau_s(t) ds, \quad \tau_s(t) = N(s) \int_{-\infty}^t \dot{\gamma}(\xi) e^{-s(t-\xi)} d\xi \quad (1.7)$$

Введем понятие s -элемента как микроэлемента среды, релаксационная частота которого заключена в пределах $(s, s + ds)$. s -Элемент имеет гуковский модуль $N(s) ds$, вязкость $N(s) ds / s$, напряжение $\tau_s(t) ds$ в s -элементе определяется из (1.7).

В процессе течения s -элемент накапливает упругую деформацию

$$\gamma_s^{(y)} = \int_{-\infty}^t \dot{\gamma}(\xi) e^{-s(t-\xi)} d\xi$$

скорость вязкой деформации s -элемента равна

$$\dot{\gamma}_s(t) = s \int_{-\infty}^t \dot{\gamma}(\xi) e^{-s(t-\xi)} d\xi$$

Упругая энергия, накапливаемая s -элементом в процессе течения, равна

$$E_s ds = ds \int_0^{\gamma_s^{(y)}} \tau_s(t) d\gamma_s^{(y)} = \frac{1}{2} N(s) ds \left(\int_{-\infty}^t \dot{\gamma}(\xi) e^{-s(t-\xi)} d\xi \right)^2 \quad (1.8)$$

Приведенные равенства имеют тот же смысл, что и для максвелловской жидкости с временем релаксации $\nu = 1/s$ и модулем $N(s) ds$.

Пусть теперь вначале недеформированная упруго-вязкая жидкость течет под действием приложенного механического поля весьма большой интенсивности. Будем предполагать, так же как и в [1], что при течении происходит обратимое разрушение s -элементов, моделирующих собой элементы физической структуры материала (определенные связи между макромолекулами в полимерах или частицами в дисперсной среде), управляемое следующими принципами.

1°. Процесс разрушения физической структуры моделируется разрушением s -элементов в направлении от s к $s + ds$ (сжатие частотного релаксационного спектра слева направо). Критерием разрушения является достижение упругой энергии, накапливаемой s -элементом, некоторого критического значения $E_{s*} ds$.

2°. Процесс восстановления физической структуры моделируется восстановлением s -элементов в направлении от $s + ds$ к s (расширение частотного релаксационного спектра справа налево). Критерием восстановления является равенство критической энергии $E_{s*} ds$ упругой энергии в крайнем слева неразрушенном s -элементе, т. е. s -элементе, значение индекса которого $S(t) = [\inf s]_t$. Функцию $S(t)$ назовем функцией изменения частотного релаксационного спектра.

Математическая запись принципа разрушения — восстановления структуры имеет вид

$$\tau(t) = \int_{S(t)}^{\infty} N(s) ds \int_{-\infty}^t \dot{\gamma}(\xi) e^{-s(t-\xi)} d\xi$$

$$\frac{1}{2} N(S(t)) \left(\int_{-\infty}^t \dot{\gamma}(\xi) e^{-S(t)(t-\xi)} d\xi \right)^2 = [E_{s*}]_{s=S(t)} \quad (1.9)$$

Первое уравнение (1.9) представляет собой обобщенный принцип Больцмана — Вольтерра, второе уравнение является дополнительным и служит для определения функции $S(t)$. В случае дискретных спектров ($N(s)$, E_{s*} — обобщенные функции) эти соотношения были предложены в [1]. Заметим еще, что функция $N(s)$, в отличие от [3], не является здесь

и далее нормированной, вследствие чего интегралы

$$J_n(S(t)) = \int_{S(t)}^{\infty} N(s) \frac{ds}{s^n} \quad (n = 0, 1)$$

имеют смысл мгновенного модуля ($n = 0$) и вязкости ($n = 1$) в момент t .

Таким образом, в отличие от классической теории вязко-упругости, развиваемая теория предполагает экспериментальное определение двух характеристических функций материала: $N(s)$, определяемую при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ ($\tau \rightarrow 0$), и распределение энергии разрушения по частотному релаксационному спектру E_{s*} . Теоретически эти две функции, вероятно, могут быть определены статистическими методами. При помощи реологического эксперимента могут быть найдены функции $N(s)$ и определяемая из так называемой функции течения $\dot{\gamma}(\tau)$ в условиях стационарного течения эффективная вязкость $\eta(\dot{\gamma})$. Причем функция $\eta(\dot{\gamma})$ обладает следующими свойствами: η положительна, убывает,

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta = \eta_0, \quad \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty} \eta = \eta_a, \quad \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty} (\eta \dot{\gamma}) = \infty$$

Здесь η_a — вторая (наименьшая) ньютоновская вязкость, причем, может быть, $\eta_a = 0$. Покажем теперь, что функцию E_{s*} можно однозначно определить через функции $\eta(\dot{\gamma})$ и $N(s)$. Введем функцию тиксотропии, определяемую равенством

$$\varphi(s) = s \sqrt{2E_{s*}/N(s)} \quad (1.10)$$

при помощи которой второе равенство (1.9) запишется так:

$$\varphi(S(t)) = S(t) \int_{-\infty}^t |\dot{\gamma}(\xi)| e^{-S(t)(t-\xi)} d\xi \quad (1.11)$$

Правая часть (1.11) представляет собой предельную скорость сдвига в вязкой составляющей s -элемента. Уравнение (1.11) является дополнительным для определения функции $S(t)$ и записано для случая, когда $\dot{\gamma}(t)$ не является положительно определенной. Пусть теперь $\dot{\gamma}(t) > 0$ и существует

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 > 0$$

Если $0 < a < S(t) < b$, то можно показать, что существует

$$S_0 = \lim_{t \rightarrow \infty} S(t)$$

а первое уравнение (1.9) и равенство (1.11) примут вид

$$\eta(\dot{\gamma}_0) = \int_{S_0}^{\infty} N(s) \frac{ds}{s}, \quad \varphi(S_0) = \dot{\gamma}_0 \quad (1.12)$$

Так как η монотонно убывает, то существует обратная функция η^{-1} , так что из (1.12) зависимость $\varphi(s)$ вполне определяется

$$\varphi(s) = \eta^{-1} \left(\int_s^{\infty} N(x) \frac{dx}{x} \right) \quad (1.13)$$

Из свойств функции $\eta(\dot{\gamma}_0)$ и формулы (1.13) вытекают следующие свойства функции $\varphi(s)$: 1) $\varphi(s)$ монотонно возрастает и положительна, 2) $\varphi(0) = 0$, 3) если существует вторая ньютоновская вязкость $\eta_a > 0$, то существует значение $s_a < \infty$ такое, что $\varphi(s) \rightarrow \infty$ при $s \rightarrow s_a$. Свойство (3) функции $\varphi(s)$ представляет собой условие существования в материале предельно неразрушенной структуры, т. е. структуры, не разрушающейся при $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ ($\tau \rightarrow \infty$).

Помимо выясненных свойств (1) — (3) функции $\varphi(s)$ предположим еще, что она невыпукла. Это свойство, как будет показано ниже, представляет собой необходимое и достаточное условие однозначной разрешимости уравнения (1.11) в известной мере, аналог свойства вогнутости релаксационной функции $\psi(t)$, существенно используемого при термодинамическом анализе явления вязкоупругости.

Определив таким образом функцию $\varphi(s)$, из (1.10) можно найти $E_{s*} = 1/2 N(s) \varphi^2(s) / s^2$ и энергию, затраченную на разрушение структуры в момент времени t

$$E(t) = \frac{1}{2} \int_0^{S(t)} E_{s*} ds = \frac{1}{2} \int_0^{S(t)} N(s) \varphi^2(s) \frac{ds}{s^2} \quad (1.14)$$

Согласно принципам (1°, 2°) обратимости разрушения — восстановления тиксотропной структуры, энергия $E(t)$, затраченная на разрушение структуры, переходит в потенциальную энергию восстановления структуры, если в системе не происходит побочных необратимых процессов, связанных с деструкцией.

Заметим еще, что постулированное выше направление разрушения s -элементов от s к $s + ds$ имеет экспериментальное обоснование, так как известно [4], что по мере разрушения структуры среднее время релаксации ν_c убывает, т. е. средняя релаксационная частота

$$\nu_c = \frac{1}{\bar{\nu}_c} = \int_{S(t)}^{\infty} N(s) ds \left[\int_{S(t)}^{\infty} N(s) \frac{ds}{s} \right]^{-1} \leq S(t)$$

возрастает, что соответствует представлению о сжатии релаксационного частотного спектра слева направо. Таким образом, основные соотношения для одномерной сдвиговой деформации тиксотропной упруго-вязкой жидкости примут вид

$$\begin{aligned} \tau(t) &= \int_{S(t)}^{\infty} N(s) ds \int_{-\infty}^t \gamma'(\xi) e^{-s(t-\xi)} d\xi \\ \varphi(S(t)) &= S(t) \int_{-\infty}^t |\gamma'(\xi)| e^{-S(t)(t-\xi)} d\xi \end{aligned} \quad (1.15)$$

Рассмотрим теперь некоторые свойства уравнения (1.11) в случае кусочно-гладкой $\gamma'(t)$. Очевидно, что уравнение (1.11) имеет тривиальное решение $S \equiv 0$, соответствующее случаю отсутствия разрушения структуры. Задача, таким образом, заключается в отыскании нетривиального положительного решения (которое в дальнейшем будем называть просто решением). Из свойств $\varphi(s)$ и дифференцируемости $\eta(\gamma')$ следует, что $\varphi(s)$ дифференцируема. Полагая, что $S \neq 0$, представим уравнение (1.11) в виде

$$\frac{\varphi(S)}{S} = \int_{-\infty}^t |\gamma'(\xi)| e^{-S(t)(t-\xi)} d\xi \quad (1.16)$$

Рассмотрим уравнение (1.16) при фиксированном t . В силу невыпуклости $\varphi(s)$ левая часть (1.16) не убывает, правая же часть, рассматриваемая как функция S , монотонно убывает. Отсюда следует, что в случае

$$\lim_{S \rightarrow 0} \frac{\varphi(S)}{S} = \varphi'(0) < \int_{-\infty}^t |\gamma'(\xi)| d\xi$$

существует единственное решение $S(t)$, определяемое из уравнения (1.16). Таким образом, в случае $\varphi'(0) = 0$ решение уравнения (1.11) существует и единственно во всей области $-\infty < t < \infty$, причем

$$S(-\infty) = 0 \quad (S(t_0) = 0)$$

где t_0 — время «начала жизни» материала.

Если $\varphi'(0) \neq 0$, то для значений t , определяемых неравенством

$$\varphi'(0) \geq \int_{-\infty}^t |\gamma'(\xi)| d\xi \tag{1.17}$$

нетривиального решения не существует. Очевидно, что множество $\{t\}$ значений t , удовлетворяющих неравенству (1.17), образует односвязную область, причем значение $t^* = \sup \{t\}$ определяется в случае реализации равенства из (1.17). Очевидно также, что решение $S(t)$ обращается в нуль при $t = t^*$. Используя теоремы о неявных функциях, можно доказать, что в случае непрерывности $\gamma'(t)$ решение $S(t)$ при $t > t^*$ непрерывно; если $|\gamma'(t)|$ дифференцируема в некоторой точке $t > t^*$, то $S(t)$ также дифференцируема в этой точке. Доопределяя $S(t)$ нулем на область $t < t^*$, можно получить непрерывное решение $S(t)$ во всей области $-\infty < t < +\infty$, причем в случае $t^* > t_0$ производная имеет скачок при $t = t^*$. В случае, если $\gamma'(t)$ ограничена, то $S(t)$ также ограничена, что следует из очевидного неравенства

$$\varphi(S) < \max_t |\gamma'| \tag{1.18}$$

непосредственно вытекающего из уравнения (1.14). Неравенство (1.18) доставляет верхнее значение для $S(t)$. Неравенство

$$\varphi(S) \geq S \exp(-t \max_t S) \int_{-\infty}^t |\gamma'(\xi)| d\xi \tag{1.19}$$

также непосредственно выводимое из уравнения (1.14), доставляет нижнее значение для функции $S(t)$. Если функция $|\gamma'(t)|$ монотонно возрастает на интервале (t_0, t_1) , где $t_1 > t^*$, а при $t > t_1$ убывает, то можно показать, что $S(t)$ не убывает на интервале (t_0, t_2) , где $t_2 > t_1$. Точнее, $S(t)$ по-прежнему монотонно возрастает (или не убывает) при $t > t_1$, если

$$\gamma'(t) > 1/2 \{ \gamma'(t_1) - [\gamma'(t_1) - \gamma'(t_0 + 0)] e^{-S(t_1)t} \}$$

Из теорем о неявных функциях следует, что в окрестности некоторой точки $t_\lambda > t^*$ функция $S(t)$ может быть найдена методом последовательных приближений

$$S_{n+1} = S_n - \frac{F(S_n, t)}{F_{S'}(S_\lambda, t_\lambda)} \quad (n = 1, 2, \dots) \tag{1.20}$$

$$F(S, t) = \frac{\varphi(S)}{S_\lambda} - \int_{-\infty}^t |\gamma'(\xi)| e^{-S(t-\xi)} d\xi \quad (S_\lambda = S(t_\lambda), S_0(t) = S_\lambda)$$

Если функция $\varphi(S)$ допускает разложение в степенной ряд

$$\varphi = \varphi'(0) S + \sum_{k=2}^{\infty} \varphi_k S^k$$

то при малых значениях $t > t^*$, для которых справедлива оценка

$$\int_{-\infty}^t |\gamma'(\xi)| (t - \xi)^2 d\xi < [\max S]^{-2}$$

функция $S(t)$ может быть найдена из асимптотического уравнения

$$S(t) \approx \left[\int_{-\infty}^t |\gamma'(\xi)| d\xi - \varphi'(0) \right] \left[\varphi_2 + \int_{-\infty}^t |\gamma'(\xi)| (t - \xi) d\xi \right]^{-1} \tag{1.21}$$

Если существует

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \gamma'(t) = \gamma_{\infty}'$$

то уравнение (1.14) при $t \rightarrow \infty$ имеет асимптотическое представление

$$\varphi(S) = |\gamma_{\infty}'| (1 - e^{-S(t)(t-t_0)}) + \varepsilon(t) \tag{1.22}$$

где $\varepsilon(t) \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$ быстрее, чем остальные члены в (1.22).

Заметим еще, что если $\varphi(s)$ будет выпуклой на некотором отрезке, то можно показать, что существует такая функция $\gamma'(t)$, что нетривиальное решение $S(t)$ является неоднозначным.

Из свойств уравнения (1.11) можно сделать следующие выводы.

Монотонному возрастанию $|\dot{\gamma}(t)|$ соответствует монотонное возрастание степени разрушения структуры материала (возрастание функции изменения частотного спектра $S(t)$), и обратно — монотонному убыванию функции $|\dot{\gamma}(t)|$ соответствует (спустя некоторое время) монотонное убывание степени разрушения структуры, т. е. восстановление ранее разрушенной структуры (убывание $S(t)$). Процессы разрушения — восстановления структуры происходят с некоторым запаздыванием по отношению к времени возрастания или убывания $\dot{\gamma}(t)$. Если $\varphi'(0) \neq 0$, то процесс разрушения структуры начинается с момента времени t^* , определяемого из (1.17). Заметим еще, что, как видно из уравнения (1.17), значение производной $\varphi'(0)$ имеет смысл критической деформации, после которой начинается разрушение структуры.

2. Рассмотрим теперь некоторые частные случаи деформации тиксоупругой вязко-вязкой жидкости, когда функция $\dot{\gamma}(t) > 0$ будет заданной.

1) Случай деформации с постоянной скоростью. Пусть

$$\dot{\gamma}^*(t) = J(t) \dot{\gamma}_0, \quad \dot{\gamma}_0 = \text{const} > 0 \quad (2.1)$$

где $J(t)$ — единичная функция Хэвисайда. Система уравнений (1.15) для данного случая принимает вид

$$\tau(t) = \dot{\gamma}_0 \int_{S(t)}^{\infty} \frac{N(s)}{s} (1 - e^{-st}) ds, \quad \varphi(S(t)) = \dot{\gamma}_0 (1 - e^{-S(t)t}) \quad (2.2)$$

Непосредственно из (2.2) или из отмеченных свойств уравнения (1.11) следует, что $S(t)$ возрастает от нуля при $t > t^* = \varphi'(0) / \dot{\gamma}_0$ (при $t \leq t^*$ имеем $S \equiv 0$) до максимального значения $\max S = \varphi^{-1}(\dot{\gamma}_0)$. Из второго уравнения (2.2) можно найти обратную зависимость (она существует при $t > \varphi'(0) / \dot{\gamma}_0$)

$$t(S) = S^{-1}(t) = \frac{1}{S} \ln \left[\frac{1}{1 - \varphi(S)/\dot{\gamma}_0} \right] \quad (2.3)$$

Уравнение (2.3) совместно с первым уравнением (2.2) определяет зависимость $\tau(t)$, причем S выступает здесь в роли параметра. Исследуем функцию $\tau(t)$, определяемую равенствами (2.2), на максимум. Учитывая уравнения (2.2) и (2.3), легко получить

$$\frac{d\tau}{dt} = \dot{\gamma}_0 e^{-S(t)t} \left\{ \int_{S(t)}^{\infty} N(s) e^{-(s-S(t))t} ds - \frac{N(S(t)) \varphi(S(t))}{\varphi'(S(t)) - \dot{\gamma}_0 t e^{-S(t)t}} \right\} \quad (2.4)$$

При $t \rightarrow 0$ имеем $S \rightarrow 0$. В силу невыпуклости $\varphi(s)$ (и предполагаемой ограниченности $N(s)$) дробь в (2.4) обращается в нуль. Отсюда

$$\left. \frac{d\tau}{dt} \right|_{t=0} = \dot{\gamma}_0 \int_0^{\infty} N(s) ds > 0 \quad (2.5)$$

Причем интеграл в правой части (2.5) является мгновенным модулем в материале с неразрушенной структурой. При $t \rightarrow \infty$ интеграл в правой части (2.4) стремится к нулю, тогда равенство (2.4) при $t \rightarrow \infty$ имеет асимптотическое представление

$$\frac{d\tau}{dt} \approx -\dot{\gamma}_0 e^{-S(t)t} \frac{N(S(t)) \varphi(S(t))}{\varphi'(S(t))} \quad (t \rightarrow \infty) \quad (2.6)$$

Объединяя (2.5) и (2.6), получим, что функция $\tau(t)$ в исследуемом режиме деформации $\dot{\gamma} = \text{const}$ имеет хоть один максимум. Последнее качественно хорошо согласуется с экспериментами (см., например, [5]).

2) Случай релаксации напряжений. Пусть

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 J(t_1 - t) \tag{2.7}$$

т. е. при $t > t_1$ скорость деформации равна нулю, а деформация, накопленная при течении материала, является постоянной. Предполагаем, что $\dot{\gamma}_0(t) > 0$ — некоторая непрерывная функция времени. Система уравнений (1.15) для данного случая принимает вид

$$\begin{aligned} \tau(t) &= \int_{S(t)}^{\infty} N(s) ds \int_{-\infty}^{t_1} \dot{\gamma}_0(\xi) e^{-s(t-\xi)} d\xi \\ \varphi(S(t)) &= S(t) \int_{-\infty}^{t_1} \dot{\gamma}_0(\xi) e^{-S(t)(t-\xi)} d\xi \end{aligned} \tag{2.8} \quad (t > t_1)$$

Рассматривая второе равенство (2.8) при $t > t_1$, нетрудно убедиться, что $S(t)$ убывает, при этом $\lim S = 0$ при $t \rightarrow \infty$. Из (2.8) следует также, что $\tau(t)$ убывает, стремясь к нулю при $t \rightarrow \infty$. Можно показать, что убывание $\tau(t)$ происходит монотонно, однако скорость релаксации, максимальная в момент t_1 начала релаксации, убывает с возрастанием t , стремясь при $t \rightarrow \infty$ к значению, которое имел бы материал с неразрушенной структурой. Заметим, что если $t_1 \leq t^*$, где t^* определяется из равенства (1.17), то разрушения структуры в процессе создания деформации не происходит и выполняются соотношения линейной теории вязкоупругости. Представляют интерес два частных случая релаксации.

а) Случай мгновенного задания постоянной деформации

$$\gamma = J(t) \gamma_0, \quad \dot{\gamma}(t) = \delta(t) \gamma_0 \tag{2.9}$$

Подставляя (2.9) в (1.15), получим для данного случая

$$\tau(t) = \gamma_0 \int_{S(t)}^{\infty} N(s) e^{-st} ds, \quad \varphi(S(t)) = \gamma_0 S(t) e^{-S(t)t} \tag{2.10}$$

Легко показать, что если $\varphi'' > 0$, то при $\varphi'(0) < \gamma_0$ существует единственное нетривиальное решение второго уравнения (2.10), убывающее при $t \rightarrow \infty$, обратная функция для которого равна

$$t(S) = S^{-1}(t) = \frac{1}{S} \ln \left[\frac{\gamma_0 S}{\varphi(s)} \right] \tag{2.11}$$

При $\varphi'(0) \geq \gamma_0$ существует только тривиальное решение для $S(t)$, т. е. $S \equiv 0$. В обоих случаях $\tau(t)$ монотонно убывает до нуля при $t \rightarrow \infty$.

Случай $\varphi''(s) \equiv 0$ является особым. В этом случае

$$\varphi(s) = As, \quad S(t) = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{\gamma_0}{A} \right)$$

так что при $\gamma_0 > A$ (случай существования нетривиального решения) при $t = +0$ имеем $S(+0) = \infty$. Таким образом, в случае существования мгновенной упругости G_0 непосредственно в момент после начала деформации материал мгновенно разрушается (до идеальной жидкости), напряжение $\tau(+0) = 0$, затем происходит упрочнение материала, соответствующее восстановлению структуры (убывание $S(t)$) с одновременно происходящим процессом релаксации. Очевидно, что кривая $\tau(t)$ в данном случае проходит через максимум.

б) Случай релаксации напряжения после установившегося течения. Этот случай применяется обычно в практической реометрии. Пусть в (2.8) величина $t_1 = 0$, а функция $\dot{\gamma}_0(t)$ на интервале $(-T, 0)$, где T достаточно велико, с заданной степенью точности постоянна и равна $\dot{\gamma}_\infty$. Тогда при

большом T уравнения (2.8) имеют асимптотическое представление

$$\tau(t) = \gamma_{\infty} \int_{S(t)}^{\infty} \frac{N(s)}{s} e^{-st} ds, \quad \varphi(S(t)) = \gamma_{\infty} e^{-S(t)t} \quad (2.12)$$

Из второго уравнения (2.12) видно, что

$$S(+0) = \varphi^{-1}(\gamma_{\infty}) = S_{\infty}$$

что соответствует физическому смыслу задачи. При $t > 0$ функция $S(t)$ убывает, стремясь к нулю при $t \rightarrow \infty$; обратная функция имеет вид

$$t(S) = S^{-1}(t) = \frac{1}{S} \ln \left[\frac{\gamma_{\infty}}{\varphi(S)} \right] \quad (2.13)$$

Очевидно различие релаксационных процессов (а) и (б). Таким образом, результаты рассмотрения процессов релаксации показывают, что с точки зрения развиваемой теории они протекают с восстановлением структуры.

3. Рассмотрим теперь вопрос об обратимости соотношений (1.15), т. е. об определении $\dot{\gamma}(t)$ в случае заданной $\tau(t)$. Заметим, что система (1.15) является замкнутой системой уравнений относительно неизвестных функций $S(t)$ и $\dot{\gamma}(t)$. Если предположить на мгновение, что $S(t)$ известна, то первое уравнение (1.15) является уравнением Вольтерра I рода. Это уравнение легко можно свести к уравнению II рода. Первое уравнение (1.15) представим в тождественном ему виде

$$\tau_*(t) = \int_{-\infty}^t \dot{\gamma}(\xi) \psi(t-\xi) d\xi \quad (3.1)$$

где

$$\tau_*(t) = \tau(t) + A(\dot{\gamma}, S(t), t)$$

$$A(\dot{\gamma}, S(t), t) = \int_0^{S(t)} N(s) ds \int_{-\infty}^t \dot{\gamma}(\xi) e^{-s(t-\xi)} d\xi$$

Учитывая формулу (1.4), можно обратить соотношение (3.1)

$$\dot{\gamma}(t) = \frac{1}{G_0} \frac{d\tau_*}{dt} + \frac{\tau_*}{\eta_0} + \int_{-\infty}^t \frac{d\tau_*(\xi)}{d\xi} \psi^0(t-\xi) d\xi$$

или

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_*(t) + \frac{1}{G_0} \frac{dA}{dt} + \frac{A}{\eta_0} + \int_{-\infty}^t \frac{dA}{d\xi} \psi^0(t-\xi) d\xi \quad (3.2)$$

где функция $\dot{\gamma}_*(t)$ определяется из (1.4) и соответствует скорости деформации в материале с неразрушенной структурой. Уравнения (3.2) и (1.11) эквивалентны системе (1.15). Можно построить метод последовательных приближений для определения $\dot{\gamma}(t)$, однако вопрос о сходимости метода и, тем самым, о существовании и единственности решения системы (1.15) остается открытым. Заметим, что если время «начала жизни» материала конечно и равно t_0 , то при $\tau_0 = \tau(t_0 + 0) \neq 0$ из (1.4) и (3.2) следует, что $\dot{\gamma}(t)$ имеет импульсивную составляющую, т. е. $\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \delta(t) + \dot{\gamma}_p(t)$, где $\dot{\gamma}_p(t)$ — некоторая регулярная функция, подлежащая определению. Значение γ_0 , как легко убедиться, определяется из системы уравнений

$$\varphi(S_0) = S_0 \tau_0 \left[\int_{S_0}^{\infty} N(s) ds \right]^{-1}, \quad \gamma_0 = \frac{\varphi(S_0)}{S_0} \quad (3.3)$$

Из первого уравнения (3.3) определяется S_0 , из второго — γ_0 .

4. Пример. Пусть функция релаксации имеет вид

$$\psi(t) = G_0 (1 + t/\vartheta)^{-2}, \quad \vartheta = \eta_0 / G_0 \quad (4.1)$$

где ϑ — характерное время релаксации. Пусть в процессе установившегося течения материал имеет эффективную вязкость [6]

$$\eta = \eta_0 e^{-|\tau|/\tau_0} \quad (4.2)$$

где $\tau_0 > 0$ — параметр материала. В дальнейшем процессы будем предполагать знакопостоянными и такими, что $\tau > 0$, $\dot{\gamma} > 0$, так что $|\tau| = \tau$. Определим вязко-упругие характеристики материала с неразрушенной структурой. Из (1.2) имеем

$$N(s) = \eta_0 \vartheta s e^{-\vartheta s} \quad (4.3)$$

Используя равенство (1.6), получим

$$N^\circ(s) = \frac{\eta_0 \vartheta}{s} e^{-\vartheta s} \frac{1}{[\eta_0 \vartheta s e^{-\vartheta s} \text{Ei}(\vartheta s) - \eta_0]^2 + \pi^2 \eta_0^2 \vartheta^2 s^2 e^{-2\vartheta s}}$$

Определим теперь функцию тиксотропии $\varphi(s)$. На основании равенств (1.12) имеем

$$\eta_\bullet = \eta_0 e^{-\tau/\tau_0} = \eta_0 e^{-\vartheta s}, \quad \varphi(s) = \dot{\gamma}^\bullet = \tau / \eta_0 e^{\tau/\tau_0} = \tau_0 / \eta_0 \vartheta s e^{\vartheta s} \quad (4.4)$$

Из (4.4) видно, что $\varphi(s)$ обладает всеми отмеченными выше свойствами, в частности, $\varphi(s)$ строго вогнута, $\varphi'(0) = \tau_0 \vartheta / \eta_0$. Распределение критической энергии E_{s*} по частотному релаксационному спектру имеет вид

$$E_{s*} = \varphi^2(s) N(s) / 2s^2 = \tau_0^2 \vartheta^3 s e^{\vartheta s} / 2\eta_0$$

Энергия, затраченная в момент t на разрушение структуры, определяется выражением

$$E(t) = \int_0^{S(t)} E_{s*} ds = \frac{\tau_0^2 \vartheta}{2\eta_0} \{1 + e^{\vartheta S(t)} [\vartheta S(t) - 1]\}$$

Рассмотрим один частный случай деформации рассматриваемой среды

$$\dot{\gamma} = J(t) \dot{\gamma}_0^\bullet \quad (\dot{\gamma}_0^\bullet = \text{const} > 0)$$

На основании формул (2.2) с учетом равенств (4.3) и (4.4) имеем

$$\tau(t) = \eta_0 \dot{\gamma}_0^\bullet e^{-\vartheta S(t)} \left[1 - \frac{e^{-S(t)t}}{1 + t/\vartheta} \right], \quad \tau_0 \vartheta S(t) e^{\vartheta S(t)} = \eta_0 \dot{\gamma}_0^\bullet (1 - e^{-S(t)t}) \quad (4.5)$$

Второе равенство (4.5) при $t > t^* = t_0^\bullet \vartheta / \dot{\gamma}_0^\bullet \eta_0$ имеет вид

$$t(S) = S^{-1}(t) = \frac{1}{S} \ln \left(\frac{1}{1 - t^* S e^{\vartheta S}} \right) \quad (4.6)$$

Исследование равенств (4.5) показывает, что при $t < t^*$ имеем $S \equiv 0$, при $t > t^*$ происходит разрушение структуры материала. При этом зависимость $\tau(t)$ имеет один максимум, время реализации которого t_m уменьшается с ростом $\dot{\gamma}_0^\bullet$. С увеличением $\dot{\gamma}_0^\bullet$ максимумы становятся все более интенсивными, т. е. величина $\tau_{\text{max}} - \tau(\infty)$ возрастает. С уменьшением $\dot{\gamma}_0^\bullet$ ($\dot{\gamma}_0 \rightarrow 0$) интенсивность максимумов падает, а время их реализации $t_m \rightarrow \infty$. Все это качественно вполне соответствует имеющимся экспериментальным данным (см., например [5]).

5. Применительно к расплавам полимеров, где последними исследованиями [7,8] обнаружено существование универсальной температурно-инвариантной зависимости неньютоновской вязкости в установившемся течении от скорости сдвига, стационарные уравнения предлагаемой теории (1.12) позволяют при некотором дополнительном предположении определить универсальную для всех расплавов полимеров температурно-инвариантную зависимость для $N(s)$. Естественно, эта зависимость будет справедливой в случае справедливости предложенных выше уравнений

Как показано в работе [9], наступление эластичной турбулентности при движении расплавов полимеров связано с достижением накапливаемой в них обратимой деформации γ_e некоторого критического значения $\gamma_e = R_{e*}$, которое определялось как эластический критерий Рейнольдса. Было экспериментально доказано, что величина R_{e*} является в первом приближении постоянной для всех расплавов полимеров, причем $R_{e*} \approx 6$. В [9] предполагали, что при наступлении эластичной турбулентности в материале возникают упругие волны, порождаемые случайными возмущениями, которые не гасятся вязкими силами. Однако может оказаться справедливым, что эффект эластичной турбулентности связан с разрушением структуры материала при достижении им упругой деформации, превосходящей критическую. Принимая во внимание это соображение, будем предполагать, что разрушение s -элементов происходит при накоплении в них упругой деформации, равной R_{e*} . При этом предположении имеем

$$\varphi(s) = R_{e*} s \quad (5.1)$$

и условие (1.11) примет вид

$$R_{e*} S(t) = S(t) \int_{-\infty}^t |\dot{\gamma}'(\xi)| e^{-S(t)(t-\xi)} d\xi \quad (5.2)$$

При $t \rightarrow \infty$ получим из (5.2)

$$R_{e*} S_0 = \dot{\gamma}_0 \quad (S_0 = \lim_{t \rightarrow \infty} S(t), \dot{\gamma}_0 = \lim_{t \rightarrow \infty} \dot{\gamma}'(t)) \quad (5.3)$$

В [8] была экспериментально определена универсальная температурно-инвариантная зависимость вязкости расплавов полимеров от скорости сдвига

$$\eta_0/\eta(\dot{\gamma}_0) = 1 + C_1 |\dot{\gamma}_0 \eta_0|^\alpha + C_2 |\dot{\gamma}_0 \eta_0|^{2\alpha} \quad (5.4)$$

где $\alpha = 0.355$, $C_1 = 6.12 \cdot 10^{-3}$, $C_2 = 2.35 \cdot 10^{-4}$. Используя стационарные уравнения (1.12) совместно с уравнениями (5.3) и (5.4), получим искомое выражение для универсальной температурно-инвариантной релаксационной частотной функции

$$N(s) = \eta_0 \alpha \frac{C_1 x^\alpha + 2C_2 x^{2\alpha}}{(1 + C_1 x^\alpha + C_2 x^{2\alpha})^2} = -x \frac{d\eta_0(x)}{dx}, \quad x = s\eta_0 R_{e*} \quad (5.5)$$

По известной функции $N(s)$ можно обычным путем [3] определить все остальные вязко-упругие характеристики полимера.

Предложенная теория предсказывает также в случае расплавов полимеров наличие тесной корреляции эффективной неньютоновской вязкости $\eta(\dot{\gamma}_0)$ и динамической вязкости $\eta_d(\omega)$ при $\omega = \dot{\gamma}_0$, определяемой в условиях колебаний с частотой ω при малых амплитудах, чтобы структура материала практически не разрушалась. Функция $\eta_d(\omega)$ определяется по известной функции $N(s)$ выражением

$$\eta_d(\omega) = \int_0^\infty \frac{N(s) s ds}{s^2 + \omega^2} \quad (5.6)$$

Учитывая (5.5) и вводя «приведенные» переменные x и $\omega_n = \omega\eta_0 R_{e*}$, представим (5.6) в виде

$$\eta_d(\omega_n) = \int_0^\infty \frac{x^2 \eta_0'(x) dx}{x^2 + \omega_n^2} = \eta_0 + \int_0^\infty \frac{\eta'(x) dx}{1 + x^2/\omega_n^2}, \quad (\eta_d'(x) = \frac{d\eta_d}{dx}) \quad (5.7)$$

Здесь при интегрировании учтено, что $\eta_s(0) = \eta_0$, $\eta_s(\infty) = 0$. Представив приближенно ядро интеграла в правой части равенства (5.7) в виде

$$\frac{1}{1 + x^2/\omega_n^2} \approx \begin{cases} 1 & (x < \omega_n) \\ 0 & (x > \omega_n) \end{cases}$$

получим из (5.7)

$$\eta_d(\omega_n) \approx \eta_0 + \int_0^{\omega_n} \eta'(x) dx = \eta(\omega_n) \quad (5.8)$$

Подобная корреляция между $\eta_d(\omega)$ и $\eta(\gamma_0)$ неоднократно отмечалась в экспериментальных исследованиях (см., например, [10]).

6. Приведенная выше теория была развита в подвижном лагранжевом базисе, «вмороженном» в деформируемую среду. Рассмотрим теперь реологические соотношения (1.15) для случаев пространственного течения. Используя известные правила перехода от системы координат ξ^k к эйлеровой системе координат x^k [11], обобщим уравнения (1.15)

$$\begin{aligned} \tau^{ij}(x^k, t) &= 2 \int_{S(t, x^k)}^{\infty} N(s) ds \int_{-\infty}^t e^{-s(t-\xi)} \frac{\partial x^i}{\partial X^m} \frac{\partial x^j}{\partial X^n} \gamma^{mn}(X^k, \xi) d\xi \\ \varphi(S) &= \sqrt{2} S \int_{-\infty}^t e^{-S(t, x^k)(t-\xi)} \Gamma(\xi, x^k) d\xi \end{aligned} \quad (6.1)$$

$$\tau^{ij} = p^{ij} + g^{ij}p, \quad \Gamma = |\gamma_{mn} \dot{\gamma}^{mn}|$$

Здесь p^{ij} — компоненты тензора напряжений, p — изотропное давление (рассматривается случай несжимаемой среды), g^{ij} — контравариантные компоненты фундаментального метрического тензора в системе координат x^k ,

$$\gamma_{mn} \dot{=} \frac{1}{2} (\nabla_m v_n + \nabla_n v_m)$$

— компоненты тензора скоростей деформации, v^k и v_i — компоненты вектора скорости, X^k — неподвижная лагранжева система координат [12] (функции смещения [11]), совпадающая в момент времени $\xi = t$ с эйлеровой x^k . Функции X^k являются решением системы уравнений

$$\frac{\partial X^k}{\partial t} + v^i \frac{\partial X^k}{\partial x^i} = 0 \quad (6.2)$$

Заметим еще, что из второго уравнения (6.1) видно, что в общем случае

$$S = S(t, x^k)$$

В качестве примера рассмотрим случай одномерного сдвигового течения несжимаемой упруго-вязкой тиксотропной среды между неограниченными параллельными плоскостями, из которых нижняя неподвижна, а верхняя движется с постоянной скоростью U . Предположим, что при $t < 0$ жидкость находилась в состоянии покоя. Введем декартовы координаты x, y, z так, что ось x ориентирована в направлении движения, ось y — перпендикулярна плоскостям. Если пренебречь инерционными эффектами по сравнению с вязко-упругими силами (что справедливо спустя некоторое, достаточно малое время после начала движения), то отличные от нуля компоненты скорости и тензора скоростей деформаций имеют вид (h — расстояние между плоскостями)

$$v_x = Uy/h, \quad \gamma_{xy} \dot{=} \gamma_{yx} \dot{=} \gamma_0/2 = U/2h \quad (6.3)$$

Величины X^k легко определяются из уравнений (6.2)

$$X_x = x - Uy(t - \xi)/h, \quad X_y = y, \quad X_z = z \quad (6.4)$$

Подставляя (6.3) и (6.4) в (6.2) с учетом того, что для данного случая $2\Gamma = \gamma_0$ и проводя простые вычисления, получим

$$\tau_{xy} = \tau = \gamma_0 \int_{S(t)}^{\infty} \frac{N(s)}{s} (1 - e^{-st}) ds \quad (6.5)$$

$$\tau_{xx} = 2(\gamma_0)^2 \int_{S(t)}^{\infty} \frac{N(s)}{s^2} [1 - e^{-st}(1 + st)] ds, \quad \varphi(S(t)) = \gamma_0 (1 - e^{-S(t)t})$$

Из уравнений движения сплошной среды в напряжениях для данного случая следует, что гидродинамическое давление, вызываемое эффектом Вейссенберга, определяется из (6.5). При $t \rightarrow \infty$ формулы (6.5) примут вид

$$\tau_{xy} = \tau = \eta(\gamma_0)\gamma_0, \quad \tau_{xx} = 2(\gamma_0)^2 \int_{S_0}^{\infty} N(s) \frac{ds}{s^2} \quad (6.6)$$

$$\varphi(S_0) = \gamma_0 \quad (S_0 = \lim_{t \rightarrow \infty} (S, t), \quad \gamma_0 = \lim_{t \rightarrow \infty} \gamma(t))$$

Из (6.6) следует, что зависимость нормальных напряжений от скорости сдвига с увеличением γ_0 все больше будет отклоняться от квадратичной, справедливой при малых γ_0 , когда структура материала практически неразрушена. При этом возрастание τ_{xx} с ростом γ_0 будет более медленным, чем определенное по квадратичной зависимости. Этот факт также неоднократно обсуждался в экспериментальных работах (см., например, [13]).

Автор благодарит Г. В. Виноградова за обсуждение работы.

Поступила 16 III 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Леонов А. И., Виноградов Г. В. Реология полимеров. Теория тиксотропии. Докл. АН СССР, 1964, т. 155, № 2.
2. Fredrickson A. G. On stress-relaxing solids — I. Flow and normal stress effects. Chem. Engng Sci., 1962, v. 17, p. 155.
3. Gross B. Mathematical structure of the theories of Viscoelasticity. Paris, 1960.
4. Трапезников А. А., Асонова Г. В. Исследование прочностных и высокоэластических свойств раствора каучука и их вулканизаторов при повышенных скоростях деформации. Коллоидн. ж., 1958, т. 20, № 3.
5. Виноградов Г. В., Белкин И. М., Каргин В. А. Высокая эластичность, сдвиговая прочность и развитие установившегося вязкого течения в текучих полимерах. Докл. АН СССР, 1963, т. 148, № 2.
6. Гуревич Г. И. О законе деформации твердых и жидких тел. Ж. техн. физ., 1947, т. 17, № 12.
7. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Прозоровская Н. В., Каргин В. А. Реология полимеров. Температурно-инвариантная характеристика аномально-вязких систем. Докл. АН СССР, 1963, т. 150, № 3.
8. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Прозоровская Н. В., Каргин В. А. Реология полимеров. Об универсальности температурно-инвариантной характеристики вязкости полимерных систем. Докл. АН СССР, 1964, т. 154, № 4.
9. Малкин А. Я., Леонов А. И. О критериях неустойчивости режимов сдвиговых деформаций упруго-вязких полимерных систем. Докл. АН СССР, 1963, т. 151, № 2.
10. Philippoff W. Further Dynamic Investigation on Polymers. J. Appl. Phys., 1954, v. 25, No. 9.
11. Oldroyd J. G. On the formulation of rheological equations of state. Proc. Roy. Soc. (A), 1950, v. 200, No. 1063.
12. Седов Л. И. Введение в механику сплошной среды. Физматгиз, 1962.
13. Markovitz H., Williamson R. B. Normal stress Effect in Polyisobutylene Solutions. Trans. Soc. Rheology, 1957, v. 1, No. 25.