

О. В. ВОИНОВ, А. А. ТРАПЕЗНИКОВ

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТИКСОТРОПИИ УПРУГОВЯЗКОЙ СРЕДЫ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 28 VI 1971)

Описанию структурных изменений, происходящих при деформировании растворов, расплавов полимеров и структурированных коллоидных систем посвящено значительное число работ. Было предложено ⁽¹⁾ моделировать структурированную систему, содержащую взаимодействующие частицы, набором максвелловских элементов, которые разрушаются при переходе через соответствующие критические деформации при соответствующей критической скорости деформации, зависящей от времени релаксации элементов. Известны теории течения, основанные на концепции разрушения сетки из молекул полимера ^(2, 3). Феноменологическая теория ⁽⁴⁾ рассматривает разрушение при высокой скорости деформирования части максвелловских элементов, моделирующих среду ⁽⁴⁾.

Следуя ^(1, 3), можно попытаться описать среду с тиксотропными свойствами набором связанных упругих тел, но деформирующихся независимо. Эти тела имеют различные модули и различные значения критических деформаций, которые достигаются в момент разрушения. В рассмотрение, кроме релаксационного спектра, вводится распределение элементов по критическим деформациям.

Рассматривается изотермический процесс деформирования несжимаемой среды. Каждый упругий элемент из всего набора, моделирующего среду, действует до тех пор, пока не выключается случайным образом или не достигает критической энергии деформации U_* , после чего разрушается. Так приближенно описывается влияние теплового движения и внешнего механического воздействия. Деформация элемента предполагается совпадающей с деформацией среды от момента, когда элемент включается, до текущего момента времени. Для простоты принимаем, что элемент всегда включается в ненапряженном состоянии. Это означает, что время его возврата в ненапряженное состояние очень мало по сравнению с характерным временем деформации. Выключение элемента сопровождается необратимым рассеянием накопленной им энергии U . В каждом элементе действует напряжение, связанное с деформацией элемента известным образом. Напряженное состояние среды есть суперпозиция напряженных состояний отдельных элементов. Каждый элемент характеризуется вероятностью разрушения в единицу времени a . Восстановление происходит также случайным образом с вероятностью β в единицу времени.

Пусть $h(t, t_+)$ — число элементов, действующих с момента времени $t - t_+$ в течение промежутка времени t_+ , с одинаковыми характеристиками. Тогда по предположению

$$\partial h / \partial t + \partial h / \partial t_+ = -ah \quad \text{при } U < U_*, \quad h = 0 \quad \text{при } U > U_*. \quad (1)$$

Если $f(t')$ — число элементов, включившихся в момент $t' = t - t_+$, то

$$h(t, t_+) = f(t - t_+) \exp(-at_+) \theta(t_0 - t). \quad (2)$$

Здесь $\theta(x)$ — функция Хевисайда, $\theta(x) = 1$ при $x > 0$, $\theta(x) = 0$ при $x < 0$; t_0 — корень уравнения $U(t, t_+) = U_*$ — соответствует моменту времени, когда достигается критическое значение энергии.

Функция $f(t')$ связана с числом разрушенных элементов $N_-(t')$ как

$$f(t') = \beta N_-(t').$$

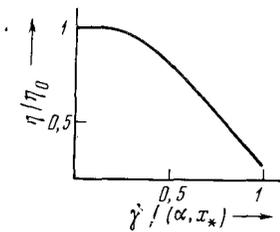
Условие сохранения полного числа элементов

$$\int_0^\infty f(t - t_+) \exp(-\alpha t_+) \theta(t_0 - t) dt_+ + \frac{1}{\beta} f(t) = 1. \quad (3)$$

Девiator тензора напряжений P_{ij} равен сумме девиаторов P'_{ij} всех действующих элементов с одинаковыми характеристиками:

$$P_{ij} = \int_0^\infty h(t, t_+) P'_{ij}(t, t_+) dt_+. \quad (4)$$

Значение $P'_{ij}(t, t_+)$ определяется только деформацией среды за время t_+ до момента t по известной зависимости напряжение — деформация для данного элемента. Пусть элементы — идеальные гуксовские тела, критическая энергия разрушения которых для простоты принимается одинаковой, а модули сдвига $E = 2U_* x_*^{-2}$. Распределение элементов по вероятностям разрушения α и по критическим деформациям x_* задается функцией $F(\alpha, x_*)$. Тензор напряжений σ_{ij} в среде связан с девиатором тензора напряжений $P_{ij}(\alpha, x_*, t)$ отдельного элемента как



$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + 2\mu\epsilon_{ij} +$

$$+ \iint F(\alpha, x_*) P_{ij}(\alpha, x_*, t) d\alpha dx_*. \quad (5)$$

Здесь кроме вклада упругой деформации учитывается вклад вязкой составляющей, пропорциональной вязкости жидкости, в которой находятся частицы, образующие структуру; ϵ_{ij} — тензор скоростей деформации, μ — вязкость, δ_{ij} — символ Кронекера, p — гидростатическое давление.

Пусть имеет место деформация простого сдвига с постоянной скоростью $\dot{\gamma}$. При $\dot{\gamma} \ll \alpha x_*$ рассматриваемый элемент дает тот же вклад в напряжение, что и элемент Максвелла, а распределение элементов по критическим деформациям при малых $\dot{\gamma}$ оказывается несущественным. В этой области для случая конечных деформаций теория даст известные результаты (6).

В установившемся процессе простого сдвига вязкость для одного вида элементов определяется из формул (2) — (4) через стационарное значение касательного напряжения P_τ :

$$\eta = \frac{1}{\dot{\gamma}} \lim_{t \rightarrow \infty} P_\tau = \frac{2U_*}{x_*^2} \frac{1 - \exp(-\alpha x_* \dot{\gamma})(1 + \alpha x_* \dot{\gamma})}{\alpha(\alpha/\beta + 1 - \exp(-\alpha x_* \dot{\gamma}))}. \quad (6)$$

На кривой вязкости (рис. 1) всегда имеется четко выраженное плато (в данном случае кривая относится к $\alpha = 10\beta$). Очевидно, при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ зависимость $\eta(\dot{\gamma})$, определяемая формулой (6), неаналитическая. Естественно полагать, что в спектре элементов отсутствуют элементы с критической деформацией, ниже некоторой x_{*m} , и временем релаксации, большим некоторого α_m^{-1} . Тогда в области $\dot{\gamma} < x_{*m} \alpha_m$ вязкость среды, описываемой спектром, будет постоянной. Это соответствует представлению о нижнем пределе прочности жидкопластичных систем (нижнем пределе текучести) (1, 7).

В предстационарной стадии деформации простого сдвига уравнение (3), описывающее кинетику разрушения — восстановления элементов,

можно переписать в виде

$$\frac{\gamma^*}{\beta} y(x) = 1 - \frac{\beta}{\alpha + \beta} g(x) - \int_0^x y(x-x') g(x') dx', \quad (7)$$

$$y = \gamma^{*-1} f - \beta(\alpha + \beta)^{-1} \delta(x), \quad x = \gamma^* t > 0,$$

$$g(x) = \theta(x_* - x) \exp(-\alpha x / \gamma^*).$$

Решение интегрального уравнения (7) имеет вид

$$y(x) = \frac{\alpha}{\gamma^*} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\beta}{\alpha + \beta}\right)^{n+1} \theta(x - nx_*) \exp\left(-\frac{\alpha nx}{\gamma^*}\right) +$$

$$+ \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\beta}{\gamma^*}\right)^{n+1} \exp\left(-\frac{\alpha x + \beta x - \beta x_* n}{\gamma^*}\right) \frac{\theta(x - nx_*)}{n!} \times$$

$$\times \left[\frac{(x - nx_*)^{n-1}}{\alpha + \beta} n\gamma^* - \alpha \sum_{k=1}^n \frac{n(n-1)\dots(n-k+1)}{(\alpha + \beta)^{k+1}} \gamma^{*k} (x - nx_*)^{n-k} \right]. \quad (8)$$

В случае большой скорости восстановления $\beta \gg \alpha$, $\beta \gg \gamma^*$ последнее выражение принимает более простой вид, так как общий член второго ряда (8) переходит в одно из представлений дельта-функции:

$$y(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha}{\gamma^*} \exp\left(-\frac{n\alpha x}{\gamma^*}\right) \theta(x - nx_*) + \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n\alpha x}{\gamma^*}\right) \delta(x - nx_*).$$

Другим предельным случаем является $\beta \ll \alpha$. При этом равномерной в области $0 < \gamma^* < \infty$ аппроксимацией выражения (8) будет

$$y(x) = \alpha\beta\theta(x) / \gamma^*(\alpha + \beta).$$

Функция f определяется как

$$f = \frac{\beta}{\alpha + \beta} [\alpha\theta(x) + \gamma^*\delta(x)]. \quad (9)$$

По формулам (9) и (4) легко записать выражение для касательного напряжения P_τ как функции от x для одного вида элементов спектра. При малых γ^* зависимость $P_\tau(x)$ не отличается от обычной, справедливой

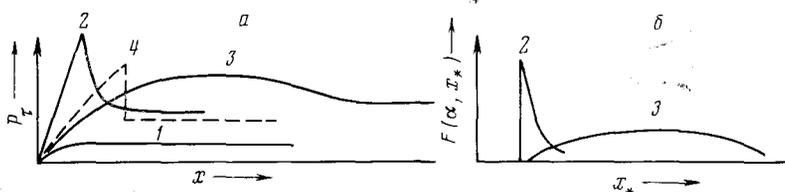


Рис. 2

для максвелловского элемента (рис. 2а, кривая 1). Пример графика при больших γ^* показан на рис. 2а, кривая 4.

Интегрируя по спектру критических деформаций, можно легко определить вклад в касательное напряжение всех элементов с одним и тем же временем релаксации α^{-1} . Типичный результат приведен на рис. 2а для двух видов функций распределения связей по критическим деформациям x_* и для случая $\gamma^* \gg \alpha x_{*m}$, когда структура системы претерпевает разрушение. Узкому распределению по критическим деформациям (рис. 2б, кривая 2) соответствует острый максимум с резким спаданием напряжения (рис. 2а, кривая 2), тогда как широкому спектру критических деформаций (рис. 2б, кривая 3) соответствует плавный максимум с медленным спада-

нием напряжения к стационарному (рис. 2а, кривая 3). Различная форма максимумов на кривых $P_{\tau}(\gamma)$ в предстационарной стадии получена ранее экспериментально⁽⁸⁾.

Касательное напряжение в предстационарной стадии было вычислено также при $\alpha \lesssim \beta$ на основе формул (4), (8). Расчет проводился для одного времени релаксации α^{-1} с усреднением по x_* . В этом случае при увеличении β на кривой P_{τ} появляется вслед за максимумом небольшой минимум напряжения. При $\beta \gg \alpha$ на кривой $P_{\tau}(x)$ появляется целый ряд максимумов, число и относительная амплитуда которых зависят от скорости сдвига. Имеют место периодические колебания напряжения. Форма и расположение максимумов изменяются при изменении вида распределения элементов по длинам.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
15 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Трапезников, ДАН, **102**, 1177 (1955). ² М. Yamamoto, J. Phys. Soc. Japan, **11**, 413 (1956); **12**, 1148 (1957); **13**, 1200 (1958). ³ W. W. Greasley, J. Chem. Phys., **43**, 2696 (1965); **47**, 1942 (1967). ⁴ А. И. Леонов, Журн. прикл. мех. и техн. физ., № 4 (1964). ⁵ А. А. Трапезников, ЖФХ, **41**, 1247 (1967); Proc. V Intern. Congr. Rheol., **4**, 1970, p. 257. ⁶ А. С. Лодж, Эластичные жидкости, «Наука» 1969. ⁷ А. А. Трапезников, Колл. журн., **12**, 67 (1950). ⁸ А. А. Трапезников, Вестн. АН СССР, **70**, № 6 (1960).