

ZACHOWANIE SIĘ CIECZY POLIMEROWYCH W PRZEPŁYWACH ROZCIĄGAJĄCYCH*

ANDRZEJ ZIABICKI (WARSZAWA)

1. Wstęp

Obszerna literatura teoretyczna i doświadczalna na temat mechanicznych właściwości cieczy polimerowych ogranicza się prawie wyłącznie do przepływów wiskozymetrycznych. Zachowanie się nieliniowych cieczy lepkością w przepływie Couette'a, Poiseuille'a, przepływach helikoidalnych i wielu innych można sprowadzić do zachowania się w warunkach ustalonego przepływu ścinającego, który charakteryzuje pole prędkości z tensorem gradientu

$$(1.1) \quad V_{i,j} = \begin{pmatrix} 0 & q & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

gdzie q oznacza szybkość ścinania (poprzeczny gradient prędkości).

COLEMAN i NOLL [1] wykazali, że tensor naprężeń izotropowej prostej cieczy Nolla w takim polu prędkości przybiera postać

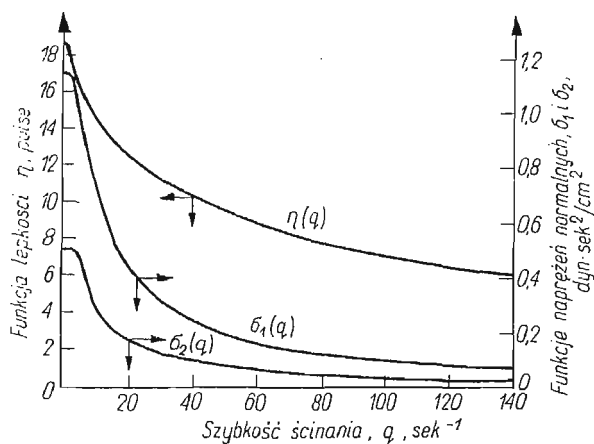
$$(1.2) \quad \mathbf{T} + p\mathbf{I} \equiv \mathbf{T}_E = \begin{pmatrix} \sigma_1 q^2 & \eta q & 0 \\ \eta q & \sigma_2 q^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

gdzie p oznacza ciśnienie hydrostatyczne. Właściwości mechaniczne cieczy charakteryzują trzy funkcje materiałowe η , σ_1 , σ_2 (tzw. funkcje wiskozymetryczne) zależne od niezmienników tensora gradientu prędkości; pierwsza funkcja $\eta(q)$ opisuje dysypację energii (funkcja lepkości), a pozostałe (funkcje naprężeń normalnych) związane są z efektami sprężystymi. Z warunków symetrii wynika przy tym, że η , σ_1 i σ_2 są parzystymi funkcjami szybkości ścinania q . Typowy przebieg funkcji $\eta(q)$, $\sigma_1(q)$ i $\sigma_2(q)$ dla 5,4% roztworu polizobutyleny w cetanie przedstawia rys. 1 [2].

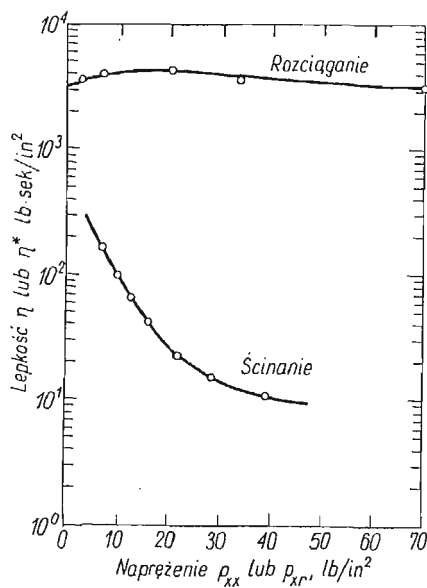
W technice przetwórstwa polimerów na tworzywa konstrukcyjne, włókna, folie itp. ważną rolę odgrywa inna klasa przepływów — zwana przepływami rozciągającymi. Pole prędkości w takich przepływach można opisać tensorem gradientu

$$(1.3) \quad V_{i,j} = \begin{pmatrix} q_1^* & 0 & 0 \\ 0 & q_2^* & 0 \\ 0 & 0 & q_3^* \end{pmatrix}.$$

*) Referat problemowy wygłoszony na XIV Polskiej Konferencji Mechaniki Ciała Stałego w Krośnicy, we wrześniu 1971 r.



Rys. 1. Funkcje wiskozymetryczne dla 5,4% roztworu poliizobutyleny w cetanie [2]



Rys. 2. Lepkość przy ścinaniu (η) i lepkość przy rozciąganiu (lepkość podłużna η^*) dla stopionego polistyrenu [4]

Najczęściej spotykanym przepływem tego typu jest izochoryczne, jednoosiowe rozciąganie

$$(1.4) \quad V_{i,j} = \begin{Bmatrix} q_1^*(t) & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 q_1^*(t) & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 q_1^*(t) \end{Bmatrix},$$

które w szczególnym wypadku stałej szybkości q_1^* redukuje się do ustalonego przepływu rozciągającego

$$(1.5) \quad V_{i,j} = q^* \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \end{pmatrix},$$

gdzie q^* jest (stałą) szybkością rozciągania (podłużnym gradientem prędkości). Inne przykłady przepływów rozciągających obejmują trójosiowe rozciąganie prostopadłościanu, rozdmuchiwanie cylindrycznej rury lub sferycznego balonu i in. (por. [3]).

Kinematyka przepływów rozciągających różni się zasadniczo od przepływów wiskozymetrycznych i występujące przy rozciąganiu charakterystyki materiałowe nie dadzą się (na ogół) przewidzieć w oparciu o znajomość przepływów ścinających. Rysunek 2 przedstawia zmiany funkcji lepkości η w ustalonym przepływie ścinającym oraz funkcji tzw. *lepkości podłużnej* η^* [por. wzór (2.3)] w ustalonym przepływie rozciągającym dla stopionego polistyrenu [4]. Zasadnicze różnice w mechanicznym zachowaniu się polimerów w przepływach wiskozymetrycznych i rozciągających, jak również duże znaczenie techniczne tych ostatnich wywołało w ostatnich latach znaczne zainteresowanie tymi przepływami. Celem niniejszego przeglądu jest przedyskutowanie ważniejszych wyników uzyskanych w tej dziedzinie oraz wskazanie zagadnień wymagających dalszych badań teoretycznych i doświadczalnych. Ograniczymy się przy tym do omówienia jedynie izochorycznych przepływów jednoosiowych [wzór (1.4)].

2. Teorie fenomenologiczne

Z równania konstytutywnego izotropowej prostej cieczy NOLLA [5]

$$(2.1) \quad \mathbf{T}_E = \mathcal{H} \left[\mathbf{A}_t(t-s) \right],$$

gdzie $\mathbf{A}_t(t-s)$ oznacza względny gradient deformacji odniesiony do chwili obecnej (t), a $\mathcal{H}$ — funkcjonal po całej historii odkształceń od $-\infty$ do chwili bieżącej. COLEMAN i NOLL [6] wyprowadzili wyrażenie na tensor naprężeń w warunkach ustalonego przepływu rozciągającego [por. wzór (1.3) ze stałymi q^*] w postaci

$$(2.2) \quad \mathbf{T}_E = \begin{pmatrix} (\gamma q_1^* + \zeta q_1^{*2}) & 0 & 0 \\ 0 & (\gamma q_2^* + \zeta q_2^{*2}) & 0 \\ 0 & 0 & (\gamma q_3^* + \zeta q_3^{*2}) \end{pmatrix},$$

gdzie γ i ζ są funkcjami materiałowymi, których w ogólnym przypadku nie można wyrazić przez funkcje wiskozymetryczne η , σ_1 , σ_2 . W doświadczeniach obejmujących jednoosiowy stan naprężenia wyznaczyć można jedynie jedną charakterystykę materiałową zwaną (przez analogię do funkcji wiskozymetrycznej η) lepkością podłużną, lub lepkością przy rozciąganiu

$$(2.3) \quad \eta^* \stackrel{\text{def}}{=} \frac{T^{11} - T^{22}}{q^*}, \quad \text{gdy} \quad \partial T^{ij} / \partial t = \text{grad } T^{ij} = 0.$$

Należy zaznaczyć, że w odróżnieniu od lepkości przy ścinaniu, $\eta^*(q^*)$ nie musi być parzystą funkcją szybkości rozciągania i dla ogólnej cieczy prostej można napisać

$$(2.4) \quad \eta^*(q^*) = 3\eta_0(1 + a_1 q^* + a_2 q^{*2} + \dots).$$

SLATTERY [7] próbował rozszerzyć rozważania Colemana i Nolla na nieustalone przepływy rozciągające. Rozważał on jednak tylko bardzo szczególny rodzaj ruchu, w którym gradient prędkości jest wykładniczą funkcją czasu

$$(2.5) \quad V_{i,j} = q_0^* \exp(kt) \begin{Bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \end{Bmatrix}.$$

Wykazał on, że dla takiego przepływu funkcje materiałowe zależą od $\exp(kt)$, a dla $k = 0$ redukują się do funkcji γ, ζ z teorii Colemana i Nolla.

Model izotropowej cieczy prostej jest zbyt ogólny, aby można z niego było wyciągnąć bardziej szczegółowe wnioski odnośnie zachowania się cieczy lepkosprężystych w przepływach rozciągających. Ważnym wynikiem dla tego modelu jest niesprowadzalność funkcji materiałowych rozciągania do funkcji wiskozymetrycznych z czego wynika konieczność uzyskania osobnych rozwiązań dla różnych klas materiałów.

Omówimy trzy szczególne grupy równań konstytutywnych, stosowane do opisu zachowania się cieczy nieliniowo lepkosprężystych.

Dla materiałów wykazujących krótką pamięć przeszłych odkształceń wprowadza się równania konstytutywne typu różniczkowego

$$(2.6) \quad \mathbf{T}_E = \mathbf{f}(\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \dots, \mathbf{A}_n),$$

gdzie $\mathbf{A}_1$ oznaczają kinematyczne tensory Rivlina–Ericksena, a funkcję $\mathbf{f}$ przedstawia się zwykle w postaci szeregu potęgowego. Należy zwrócić uwagę, że równania typu (2.6) dopuszczają przepływy o stałym lub zmiennym w czasie gradiencie prędkości, lecz nie opisują zjawiska relaksacji naprężeń.

Dla modelu cieczy nieelastycznej Reinera–Rivlina [8] o równaniu konstytutywnym

$$(2.7) \quad \mathbf{T}_E = \eta_1 \mathbf{A}_1 + \eta_2 \mathbf{A}_1^2,$$

gdzie η_1 i η_2 są funkcjami niezmienników tensorów $\mathbf{A}_1$ i $\mathbf{A}_1^2$, lepkość podłużną otrzymuje się w postaci takiej samej, jak dla cieczy prostej Nolla [wzór (2.4)]. Dla tzw. cieczy stopnia drugiego stanowiącej rozwinięcie wzoru (2.6) dla małych szybkości odkształceń

$$(2.8) \quad \mathbf{T}_E = a\mathbf{A}_1 + b\mathbf{A}_1^2 + c\mathbf{A}_2,$$

gdzie a, b i c oznaczają stałe materiałowe, lepkość podłużna jest liniową funkcją szybkości rozciągania

$$(2.9) \quad \eta^* = 3\eta_0(1 + a_1 q^*).$$

Identyczny wynik uzyskuje się dla cieczy prostej Nolla lub cieczy Reinera–Rivlina przy założeniu małych szybkości rozciągania q^* .

W podobny sposób można uzyskać wyrażenia na η^* dla większych szybkości rozciągając model cieczy stopnia trzeciego, czwartego itd.

Równania typu różniczkowego nie przewidują żadnych osobliwości w zachowaniu się cieczy przy skończonych szybkościach odkształcenia.

Drugą grupę stanowią tzw. równania typu całkowego stanowiące rozwinięcie funkcjonału we wzorze (2.1) w szereg całek wielokrotnych.

$$(2.10) \quad T_E = \int_0^\infty \alpha(s) \mathbf{G}_t(s) ds + \int_0^\infty \int_0^\infty [\beta(s_1, s_2) \text{tr} \mathbf{G}_t(s_1) \mathbf{G}_t(s_2) + \\ + \varphi(s_1, s_2) \mathbf{G}_t(s_1) \mathbf{G}_t(s_2)] ds_1 ds_2 + \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty [\dots] ds_1 ds_2 ds_3 + \dots$$

Rozwinięcie takie jest uzasadnione, jeżeli pamięć przeszłych odkształceń [scharakteryzowana w równaniu (2.10) funkcjami $\alpha, \beta, \gamma, \dots$] dostatecznie szybko zanika w czasie. Tensory $\mathbf{G}_t(s)$ w powyższym rozwinięciu opisują *nadmiarowe* odkształcenie materiału od chwili $(t-s)$ do chwili t . Często wykorzystywaną miarą takiego odkształcenia jest tensor

$$(2.11) \quad \mathbf{G}_t = \mathbf{A}_t \mathbf{A}_t^T - \mathbf{I},$$

którego składowe dla ustalonego przepływu rozciągającego są wykładniczymi funkcjami czasu

$$(2.12) \quad \mathbf{G}_t(s) = \begin{pmatrix} e^{2q^*s} - 1 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-q^*s} - 1 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-q^*s} - 1 \end{pmatrix}.$$

Podobny tensor dla ustalonego przepływu ścinającego [por. wzór (1.1)] zawierał jedynie wyrazy liniowe lub kwadratowe względem s

$$(2.13) \quad \mathbf{G}_t(s) = \begin{pmatrix} q^2 s^2 & qs & 0 \\ qs & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Różnice w kinematyce przepływów ścinających i rozciągających warunkujące postać tensora $\mathbf{G}_t(s)$ odbijają się wyraźnie na wyrażeniach konstytutywnych. O ile dla przepływów ścinających każda postać funkcji pamięci $\alpha(s)$ całkowalna z kwadratem daje skończone wartości tensora naprężeń, to przepływ rozciągający nakłada znacznie silniejsze ograniczenia. Rozważmy np. najprostszy wypadek, gdy funkcja pamięci $\alpha(s)$ ma postać wykładniczą

$$(2.14) \quad \alpha(s) = \exp(-s/\tau),$$

gdzie τ oznacza charakterystyczną stałą czasową. Funkcję tę łatwo całkuje się z tensorem $\mathbf{G}_t$ dla przepływu ścinającego przy dowolnych szybkościach ścinania q , całkowanie z tensorem $\mathbf{G}_t$ dla przepływu rozciągającego natomiast [wzór (2.12)] daje wyniki rozbieżne, gdy $q^* = \frac{1}{2\tau}$. Podobne ograniczenia występują również w funkcjach $\beta, \varphi, \dots$ całkowalnych z wyższymi potęgami $\mathbf{G}_t$.

Przy założeniu wykładniczej funkcji $\alpha(s)$ i pominięciu wyższych całek w równaniu (2.10) otrzymuje się równanie konstytutywne tzw. cieczy kauczukopodobnej (*rubberlike liquid*) [9], dla której lepkość podłużna wyraża się wzorem

$$(2.15) \quad \eta^*(q^*) = \frac{3\eta_0}{(1 + q^*\tau)(1 - 2q^*\tau)}.$$

Dla tego samego modelu lepkość przy ścinaniu nie zależy od szybkości deformacji

$$(2.16) \quad \eta(q) = \eta_0.$$

Łatwo zauważyć, że pojęcie lepkości podłużnej dla cieczy kauczukopodobnej [wzór (2.15)] traci sens fizyczny (dąży do nieskończoności, a następnie zmienia znak), gdy szybkość rozciągania osiąga krytyczną wartość $q^* = 1/2\tau$.

Z rozważań powyższych można wyciągnąć jeden z dwu alternatywnych wniosków:

— w cieczy kauczukopodobnej można zrealizować ustalony przepływ rozciągający jedynie w ograniczonym zakresie szybkości rozciągania $q^* < 1/2\tau$, lub

— modele całkowe stosowane do opisu przepływów rozciągających mają sens jedynie wówczas, gdy funkcje pamięci całkowalne są ze składowymi tensora $\mathbf{G}_t$ [równ. (2.12)] dla dowolnych wartości q^* .

W ostatnich latach w literaturze reologicznej zarysowały się dwa stanowiska w tej sprawie. Jedni autorzy (przede wszystkim TANNER [10]) uważają, że wynik uzyskany przez LODGE'A [wzór (2.15)] dyskwalifikuje model cieczy kauczukopodobnej i podobne modele całkowe z niedostatecznie zbieżnymi funkcjami pamięci. W konsekwencji, TANNER i SIMMONS [10] zaproponowali model całkowy wykorzystujący pierwszą całkę z równania (2.10) z funkcją pamięci $\alpha(s)$ w postaci

$$(2.17) \quad \alpha(s) = \begin{cases} \alpha_0 \exp(-s/\tau) & \text{gdy } \|\mathbf{G}\| < G_{cr}, \\ 0 & \text{gdy } \|\mathbf{G}\| \geq G_{cr}, \end{cases}$$

gdzie $\|\mathbf{G}\|$ jest pewną skalarną miarą odkształcenia, a G_{cr} wartością krytyczną, powyżej której znika wszelki wpływ historii. Funkcja (2.17) jest całkowalna ze składowymi tensora $\mathbf{G}_t$ przy dowolnych skończonych wartościach q^* i nie przewiduje żadnych osobliwości w funkcji lepkości podłużnej $\eta^*(q^*)$. Inne stanowisko reprezentują m.in. DENN i MARUCCI [11], PARLATO [12], ASTARITA i NICODEMO [13], którzy zwracają uwagę na fakt, że osobliwości w zachowaniu się liniowego materiału lepkosprężystego przy szybkości deformacji porównywalnej z odwrotnością czasu relaksacji są zupełnie naturalne. DENN i MARUCCI [11] zauważyli, że w punkcie $q^* = 1/2\tau$ naprężenie w przepływie rozciągającym materiału lepkosprężystego nie wykazuje osobliwości, lecz zmienia się jedynie charakter jego zależności czasowej; poniżej tej granicy naprężenie dąży ze wzrostem czasu do pewnej skończonej granicy, a lepkość podłużna określona jako wartość asymptotyczna stosunku

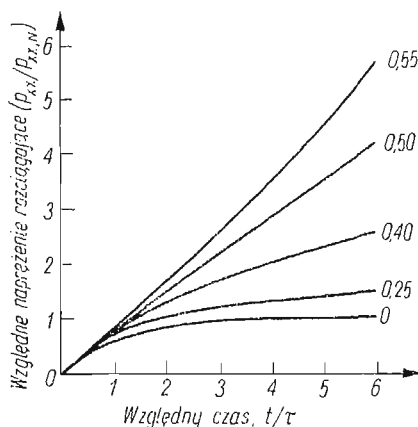
$$(2.18) \quad \eta^*(q^*) \equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{T^{11}(t) - T^{22}(t)}{q^*}$$

jest ograniczona. Począwszy od krytycznej wartości $q^* = 1/2\tau$ naprężenie rośnie nieograniczenie w czasie i osiągnięcie stanu ustalonego jest niemożliwe. Widać to wyraźnie na rys. 3.

Spostrzeżenie to wyjaśnia pozorne osobliwości zachowania się liniowych cieczy lepkosprężystych (cieczy kauczukopodobnej Lodge'a) w przepływie rozciągającym i wskazuje na możliwość występowania ograniczeń w realizacji przepływu ustalonego. Tak więc modele całkowe z prostymi wykładniczymi funkcjami pamięci nie tracą sensu fizycznego w odniesieniu do przepływów rozciągających, jak to sugerował Tanner, co nie wyklucza

możliwości istnienia materiałów o szczególnych rodzajach «pamięci» [np. typu (2.17)], w których ustalony przepływ rozciągający jest możliwy przy dowolnych szybkościach odkształcenia.

Rys. 3. Zmiany naprężenia rozciągającego w czasie dla konwekcyjnej cieczy Maxwella poddanej rozciąganiu ze stałą szybkością q^* . Liczby przy krzywych oznaczają wartości iloczynu $q^*\tau$ [11]



Trzecia grupa modeli fenomenologicznych obejmuje tzw. równania typu szybkościowego

$$(2.19) \quad \mathcal{F} \mathbf{T}_E = \mathcal{G} \mathbf{A}_1,$$

gdzie $\mathcal{F}$ i $\mathcal{G}$ są liniowymi kombinacjami operatorów różniczkowania (różnego rzędu) względem czasu. Przykładem takich materiałów mogą być np. lepkosprężyste materiały OLDROYDA [14], ciecz Maxwella, ciało Kelvina itp.

Dla najprostszego modelu tego typu — konwekcyjnej cieczy Maxwella–Oldroyda o równaniu konstytutywnym

$$(2.20) \quad T_E^{ij} + \tau \frac{\delta T_E^{ij}}{\delta t} = 2\eta A_1^{ij},$$

gdzie $\frac{\delta}{\delta t}$ oznacza pochodną Oldroyda, jest całkowicie równoważny cieczy typu całkowego I rzędu [równ. (2.10)] z wykładniczą funkcją pamięci [równ. (2.14)], a lepkość podłużną przy założeniu stanu ustalonego otrzymuje się w postaci (2.15). Dla tzw. trójparametrowego modelu Oldroyda z lepkością η_0 i dwoma czasami relaksacji τ_1 i τ_2 BIRD i SPRIGGS [15] otrzymali wyrażenie na ustaloną lepkość podłużną

$$(2.21) \quad \eta^*(q^*) = 3\eta_0 \frac{1 - q^*\tau_1}{1 - q^*\tau_2},$$

wykazujące, podobnie jak równ. (2.15), nieciągłość w punkcie $q^* = 1/\tau_2$.

Istnieje oczywiście nieograniczona liczba możliwości konstruowania takich lub innych modeli fenomenologicznych prowadzących do rozmaitych wyników dla przepływów rozciągających. Analiza trzech grup modeli omówionych wyżej oraz ogólniejszego równania prostej cieczy Nolla pozwala na wyciągnięcie dwóch wniosków ważnych dla dalszych badań:

1. Zachowanie się mechaniczne cieczy lepkosprężystych w przepływach rozciągających różni się w sposób zasadniczy od zachowania się tych materiałów w przepływach ścinających, wobec czego funkcje materiałowe dla rozciągania należy uzyskać z niezależnych pomiarów lub teorii molekularnych.

2. Dla materiałów lepkosprężystych wykazujących relaksację naprężeń (ciecze typu całkowego lub szybkościowego) mogą istnieć granice szybkości odkształcenia (zależne od charakterystycznego(ych) czasu(ów) relaksacji), powyżej których nie można zrealizować ustalonego przepływu rozciągającego.

Efekty relaksacyjne odgrywają w przepływach rozciągających bardzo ważną rolę. Lepkość podłużna w stanie ustalonym $\eta^*(q^*)$ nie jest wystarczającą charakterystyką takich przepływów i konieczna jest znajomość charakterystyk relaksacyjnych dla określenia zakresu szybkości deformacji, w którym przepływ ustalony jest w ogóle możliwy oraz szybkości osiągania takiego przepływu. Należy zwrócić uwagę, że przepływy rozciągające występujące w procesach przetwórstwa polimerów są z reguły nieustalone i charakterystyki relaksacyjne odgrywają poważną rolę w kształtowaniu się wielu zjawisk decydujących o takich procesach. Z tego też względu stosowanie równań typu całkowego lub szybkościowego wydaje się bardziej uzasadnione niż równań typu różniczkowego, pomijających efekty relaksacyjne.

Rozważania fenomenologiczne nie mogą oczywiście odpowiedzieć na pytanie, jakie modele są właściwe dla różnych rodzajów materiałów. Rozstrzygnięcie tego problemu pozostaje otwarte dla teorii molekularnych (opartych o modele strukturalne wykorzystujące istniejące informacje o molekularnej budowie układu) oraz bezpośrednich badań doświadczalnych. Zagadnieniom tym poświęcimy następne części artykułu.

Na zakończenie tej części chciałbym zwrócić uwagę na pewne mity związane w literaturze reologicznej z lepkością podłużną.

a) Niektórzy autorzy [16] w ślad za dawną koncepcją NITSCHMANN i SCHRADEGO [17] utrzymują, że stateczność swobodnej strugi cieczy polimerowych wynika bezpośrednio z charakteru lepkości podłużnej, która na ogół rośnie z szybkością odkształcenia. Założenie takie jest nieuzasadnione, a w wielu wypadkach wręcz błędne. Przy dużych szybkościach odkształcenia (i dużych lepkościach podłużnych) występuje np. kruche, kohezyjne zerwanie strugi ograniczające jej maksymalną długość i szybkość przepływu [18].

b) Wzrost lepkości podłużnej z szybkością rozciągania q^* utożsamia się czasem z zestaleniem cieczy na skutek przepływu [16, 19]. W rzeczywistości każda ciecz lepkosprężysta zachowuje się jak ciało stałe, gdy przyłożą się dostatecznie szybkie odkształcenie: nawet struga wody poddana bardzo szybkim obciążeniom uderzeniowym rozpada się jak kruche ciało stałe [20]. Jest to jednak typowa reakcja materiału lepkosprężystego, a nie zmiana stanu jaką sugeruje termin «zestalenie». Źródłem tego nieporozumienia jest przypuszczalnie fakt, że lepkość Newtona, bardzo czuła na strukturę molekularną i temperaturę cieczy, zmienia się gwałtownie podczas zmian fazowych i często służy jako charakterystyka stanu materiału. Nie jest to jednak słuszne w odniesieniu do funkcji materiałowych zależnych od przepływu $\eta(q)$ lub $\eta^*(q^*)$. Zmiana tych charakterystyk z szybkością deformacji niekoniecznie musi być wynikiem zmiany stanu, lecz zależy również od czynników czysto mechanicznych (np. sprężystości).

Należy wątpić, czy takie wielkości fizyczne, jak stałe dyfuzji, molekularne czasy relaksacji itp., ściśle zależne od lepkości Newtona, wykazują jakąkolwiek korelację z reologicznymi charakterystykami $\eta(q)$ lub $\eta^*(q^*)$ zmieniającymi się z szybkością odkształcenia.

3. Teorie molekularne

Celem rozważań molekularnych jest wyprowadzenie zależności konstytutywnych (nie tylko mechanicznych) dla różnych materiałów modelowych o założonej strukturze. Jeżeli założenia modelowe oparte są o rzeczywistą wiedzę o strukturze materiału, to uzyskane równania konstytutywne zawierają stałe materiałowe charakteryzujące budowę molekularną (np. energie oddziaływań międzycząsteczkowych, bariery potencjalne rotacji wiązań chemicznych itp.) i pozwalają na przewidywanie własności makroskopowych materiału w oparciu o znaną budowę mikroskopową. Podstawę rozważań molekularnych stanowi analiza oddziaływań międzycząsteczkowych w układzie i przekazywania sił zewnętrznych (przyłożonych do granicy układu) poszczególnym elementom strukturalnym. Makroskopowy tensor naprężeń (podobnie jak i inne wielkości fizyczne) uzyskuje się przez uśrednienie wielkości lokalnych (w przypadku naprężenia: diad naprężeń) po odpowiedniej funkcji rozkładu charakteryzującej układ w sposób statystyczny. Zasady konstruowania podobnych teorii w reologii polimerów omówiłem w innym artykule [21]. Tu przytoczę jedynie wyniki uzyskane dla różnych cieczy polimerowych.

Omówimy osobno dwie grupy takich cieczy:

i) rozcieńczone roztwory i zawiesiny, których zachowanie się warunkują oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe oraz oddziaływania pomiędzy cząstkami lub makromolekułami polimeru i rozpuszczalnikiem, w którym są one zawieszone (rys. 4a ÷ c),

ii) układy skondensowane (polimery stopione, stężone roztwory), w których zasadniczą rolę odgrywają oddziaływania typu polimer-polimer (rys. 7a, b).

TAKSERMAN-KROZER i ZIABICKI [22] analizowali zawiesinę sztywnych elipsoid zawieszonych w newtonowskiej cieczy (rys. 4a). Podczas, gdy lepkość przy ścinaniu dla takiego układu była malejącą funkcją q , lepkość podłużna η^* rosła ze wzrostem szybkości rozciągania q^* dążąc do pewnej skończonej granicy zależnej od kształtu cząstek przy $q^* = \infty$. Wyniki te pokazano na rys. 5 dla elipsoid o stosunku osiowym $p = 8$ (elipsoidy wydłużone, pałeczki) oraz $p = 1/8$ (elipsoidy spłaszczone, dyski). Zawiesina kul ($p = 1$) zachowuje się jak ciecz Newtona ($\eta^* = 3\eta_0$).

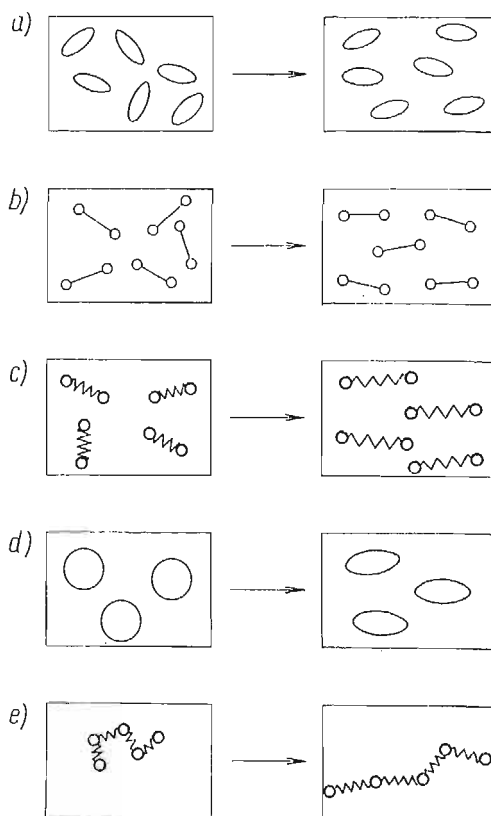
PRAGER [23] badał podobny model — zawiesinę sztywnych hantli (rys. 4b) uzyskując charakterystyki materiałowe w postaci szeregu, a BIRD i wsp. [24] podają zamknięte wyrażenie na lepkość podłużną dla układu hantli o stężeniu c w postaci

$$(3.1) \quad \eta^* - 3\eta_0 = 3ckT\tau \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{6q^*\tau} + \frac{\exp(X)}{\frac{4}{3}X^{1/2} \int_0^{X^{1/2}} \exp(u^2) du} \right],$$

$$X = 9q^*\tau/2,$$

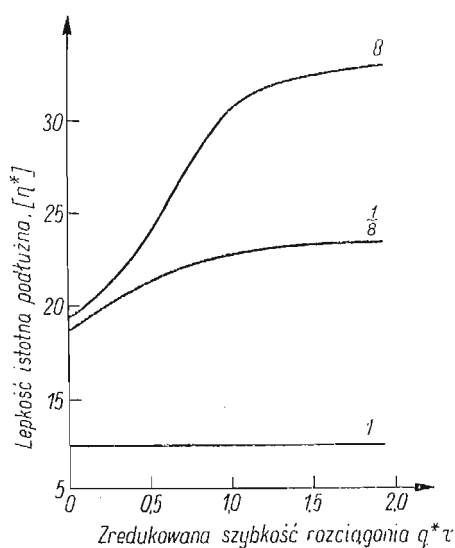
η_0 oznacza tu lepkość newtonowską rozpuszczalnika, a τ — stałą czasową (czas relaksacji związany z dyfuzją obrotową cząstek).

Również w tym wypadku lepkość podłużna monotonicznie rośnie z szybkością rozciągania dążąc do stałej granicy, gdy $q^* \rightarrow \infty$. Molekularny sens takiego zachowania się jest zupełnie jasny: zmiany charakterystyk mechanicznych w układzie sztywnych cząstek mogą wynikać jedynie ze zmian orientacji cząstek w przepływie. Orientacji takiej



Rys. 4. Modele molekularne rozcieńczonych zawiesin i roztworów polimerów

a) sztywne elipsoidy, b) sztywne hantle, c) sprężyste hantle, d) sprężyste lub lepkoelastyczne kule, e) «sznur pereł» (model sub-łańcuchów)



Rys. 5. Zmiany podłużnej lepkości z szybkością rozciągania dla rozcieńczonych zawiesin sztywnych elipsoid [22]. Liczby obok krzywych oznaczają stosunek osiowy elipsoid

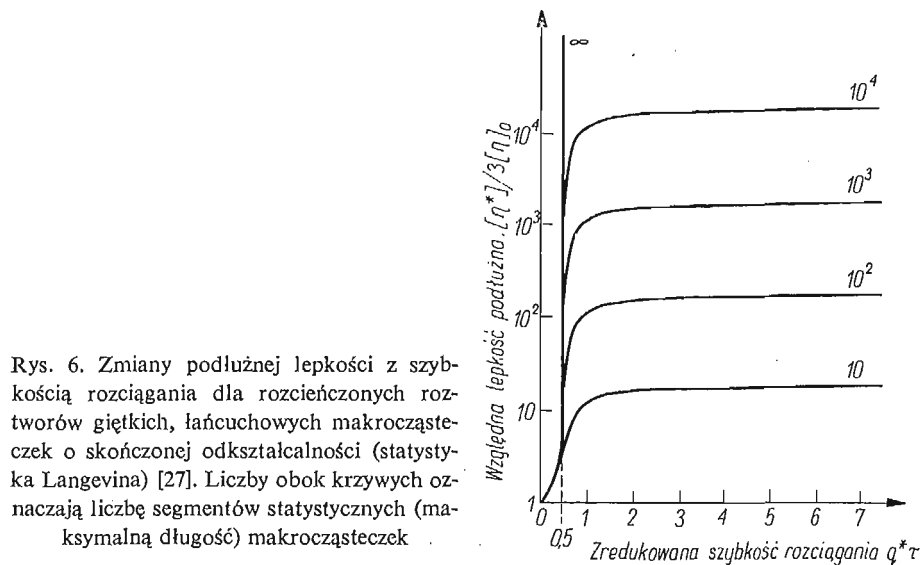
ulegają oczywiście jedynie cząstki asymetryczne (stąd brak zmian dla zawiesiny kul), a idealna orientacja wszystkich cząstek wzdłuż linii pola prędkości odpowiada granicznej (skończonej) lepkości $\eta^*(q^* \rightarrow \infty)$.

Rozszerzenie analizy strukturalnej na zawiesiny i roztwory zawierające cząstki odkształcalne dało nieco zaskakujące wyniki. Giętką, łańcuchową makrocząsteczkę polimeru liniowego modeluje się zazwyczaj za pomocą sprężystej hantli (rys. 4c) lub «sznura pereł» połączonych sprężystymi elementami (rys. 4e, tzw. model sub-łańcuchów). Pierwsze prace dotyczące tych modeli (TAKSERMAN-KROZER [25], BIRD, JOHNSON i STEVENSON [26]) oparte były na założeniu gaussowskiej statystyki konformacji makrocząsteczek, założeniu równoważnemu liniowej sprężystości hantli lub sznura pereł. Lepkość podłużną w ustalonym przepływie ścinającym dla modelu sub-łańcuchów otrzymuje się wów-

czas w postaci [25]

$$(3.2) \quad \eta^* - 3\eta_0 = 3ckT \sum_{i=1}^N \frac{\lambda_i \tau_i}{(1 - 2q^* \tau_i)(1 + q^* \tau_i)},$$

gdzie λ_i oznaczają wartości własne zagadnienia, τ_i — czasy relaksacji, a N jest liczbą sub-łańcuchów w makrocząsteczce. Gdy $N = 1$ model redukuje się do zwykłej hantli (por. rys. 4c, e), a lepkość podłużna przybiera postać (2.15) wyprowadzoną przez LODGE'Ą na drodze czysto fenomenologicznej dla modelu cieczy kauczukopodobnej. Łatwo zauważyć, że zarówno wyrażenie dla modelu sub-łańcuchów [wzór (3.2)] jak i pojedynczej hantli [wzór (2.15)] przewidują nieciągłość lepkości podłużnej przy skończonych wartościach szybkości rozciągania ($q^* = 1/2\tau_i$ lub $q^* = 1/2\tau$). Takie zachowanie się rozcieńczonych roztworów polimeru jest fizycznie nieuzasadnione lecz wynika bezpośrednio z uproszczonych założeń modelowych. Statystykę gaussowską stosować można jedynie w obszarze niewielkich odkształceń makrocząsteczki, podczas gdy odkształcenia w przepływie rozciągającym są z reguły bardzo duże. Zastąpienie statystyki gaussowskiej bardziej ogólną funkcją Langevina (uwzględniającą skończoną odkształcalność makrocząsteczki) prowadzi do wyników fizycznie sensownych. PETERLIN [27], a następnie TANNER i STEHRENBARGER [28] oraz MARUCCI i HERMANS [29] wykazali, że lepkość podłużna roztworów hantli z potencjałem langewinowskim nie wykazuje osobliwości, lecz rośnie monotonicznie z szybkością rozciągania do wartości asymptotycznych zależnych od długości (ciężaru cząsteczkowego) makrocząsteczek. Charakterystyki $\eta^*(q^*\tau)$ obliczone przybliżoną metodą Peterlina przedstawia rys. 6. W granicznym przypadku, gdy $M \rightarrow \infty$ (co odpowiada



Rys. 6. Zmiany podłużnej lepkości z szybkością rozciągania dla rozcieńczonych roztworów giętkich, łańcuchowych makrocząsteczek o skończonej odkształcalności (statystyka Langevina) [27]. Liczby obok krzywych oznaczają liczbę segmentów statystycznych (maksymalną długość) makrocząsteczek

przejściu statystyki Langevina w statystykę Gaussa) obserwuje się nieskończoną lepkość podłużną przy $q^* = 1/2\tau$, jak we wzorze (2.15). W języku fenomenologicznym, założenie statystyki konformacji opartej na odwrotnej funkcji Langevina odpowiada sprężystej

hantli z modułem Younga monotonicznie rosnącym wraz z odkształceniem do nieskończoności przy pewnym odkształceniu granicznym (pełne wyprostowanie makrocząsteczki).

Podobne wyniki uzyskał również ROSCOE [30] dla rozcieńczonych zawieszin odkształcalnych kul (rys. 4d). Gdy kule takie traktowano jako liniowo lepko-sprężyste lepkość podłużna wykazywała nieciągłość przy skończonej wartości q^* , jak we wzorach (2.15) i (3.2).

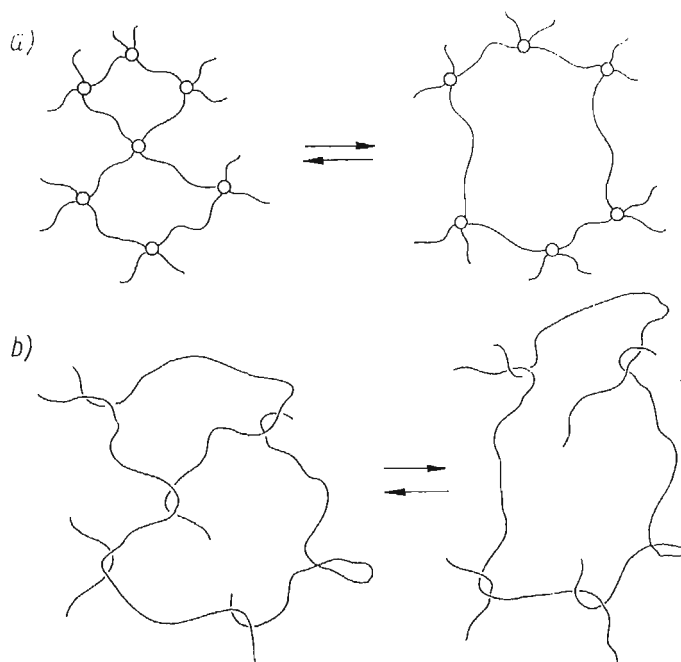
Podsumowując tę grupę modeli, można stwierdzić, że układy rozcieńczone nie wykazujące silnych oddziaływań międzycząsteczkowych dają lepkość podłużną rosnącą z szybkością rozciągania do pewnej skończonej wartości granicznej odpowiadającej maksymalnemu odkształceniu lub/i idealnej orientacji elementów strukturalnych w polu prędkości. Pozorne osobliwości wynikające z założenia liniowej sprężystości elementów odkształcalnych znikają, jeżeli uwzględni się fizycznie uzasadnione granice odkształcalności. Zachowanie się takie (w odniesieniu do przepływów ustalonych) opisują dobrze modele różniczkowe [wzór (2.6)], a efekty relaksacyjne nie są zbyt silne. Stosowanie do takich układów modeli typu całkowego [wzór (2.10)] wymagałoby natomiast wprowadzania szybko zbieżnych funkcji pamięci całkowalnych z funkcją wykładniczą.

Molekularne informacje o skondensowanych układach polimerowych: stopach i roztworach stężonych są znacznie bardziej skąpe. Praktycznie jedyną fizycznie sensowną teorią takich układów pozbawioną dowolnych założeń zawartych w wielu innych pracach (np. [31–35]) jest teoria «czasowych» sieci molekularnych ze zlokalizowanymi węzłami ulegającymi dysocjacji i odtwarzaniu w czasie (rys. 7a). Zachowanie się takich układów warunkują dwa czynniki molekularne: sprężystość łańcuchów sieci, tzn. odcinków makrocząsteczek zawartych pomiędzy sąsiednimi węzłami, oraz kinetyka procesów rozpadu i odtwarzanie się węzłów. W najprostszym przypadku rozważanym przez LODGE'A [36] dla łańcuchów gaussowskich i stałej częstości dysocjacji, otrzymuje się równanie konstytutywne w postaci analogicznej do równania rozcieńczonych roztworów makrocząsteczek gaussowskich. Jedyna różnica pomiędzy tymi dwoma modelami polega na molekularnym sensie czasu relaksacji: w rozcieńczonych roztworach czas ten określony jest przez tarcie pomiędzy łańcuchami polimeru i rozpuszczalnikiem, podczas gdy w sieciach zależy on od szybkości dysocjacji węzłów. W tym przybliżeniu lepkość podłużna określona jest równaniem (2.15), podobnie jak lepkość rozcieńczonych roztworów liniowych hantli, i wykazuje tę samą osobliwość przy $q^* = 1/2\tau$. Ogólniejsze przypadki rozważane były przez YAMAMOTO [37]. Osobliwość przy $q^* = 1/2\tau$ można wyeliminować podobnie, jak w przypadku rozcieńczonych roztworów zakładając nieliniową sprężystość łańcuchów sieciowych. Opierając się na zaobserwowanej przez LODGE'A [38] formalnej analogii pomiędzy czasowymi sieciami o stałej częstości dysocjacji i rozcieńczonymi roztworami można oczekiwać, że wprowadzenie skończonej rozciągłości łańcuchów doprowadzi do nasycenia lepkości podłużnej, tak jak to przedstawiono na rys. 6. Z drugiej strony, założenie szybkości dysocjacji rosnącej wraz z odkształceniem łańcuchów [37] prowadzi również do ciągłych funkcji lepkości podłużnej. YAMAMOTO rozważał funkcję częstości dysocjacji β w postaci

$$(3.3) \quad \beta = \begin{cases} \beta_0 = \text{const} & \text{dla } ||e|| < e_{cr}, \\ \infty & \text{dla } ||e|| \geq e_{cr}, \end{cases}$$

gdzie $||e||$ jest miarą rozciągnięcia łańcucha sieci, a e_{cr} jest pewną wartością krytyczną. Równanie (3.3) przewiduje, że wszystkie łańcuchy osiągające krytyczne wydłużenie e_{cr} zrywają się natychmiast; jest to dokładnie równoważne założeniu (2.17) jakie dokonali w teorii makroskopowej TANNER i SIMMONS [10]. Zgodnie z takim modelem lepkość podłużna rośnie wraz z gradientem prędkości q^* , osiąga maksimum, a następnie spada do zera. Maksymalna lepkość rośnie wraz z krytycznym wydłużeniem e_{cr} i przechodzi w funkcję nieciągłą ($\eta^* = \infty$ przy $q^* = 1/2\tau$) gdy $e_{cr} \rightarrow \infty$.

Teoria sieci ze zlokalizowanymi węzłami nie uwzględnia wielu istotnych elementów budowy stężonych roztworów i stopów polimerów. Modelem, który, jak wydaje się, lepiej opisuje układy rzeczywiste jest sieć splątania (rys. 7b) dopuszczająca możliwość



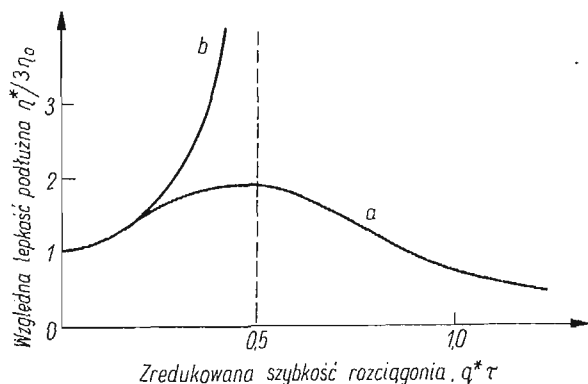
Rys. 7. Modele molekularne stężonych roztworów i stopów polimerów

a) — sieć ze zlokalizowanymi węzłami ulegającymi dysocjacji i odtwarzaniu, b) — sieć splątania z łańcuchami ślizgającymi się w węzłach

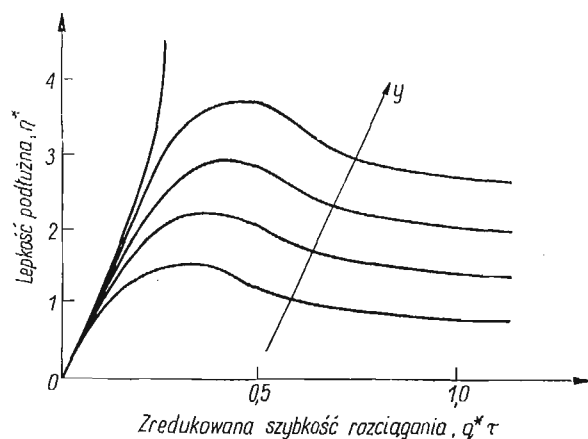
ślizgania się chwilowych węzłów wzdłuż łańcuchów polimeru. Teoria takich układów jest obecnie przedmiotem badań [21, 39]. Czynniki molekularnymi odpowiedzialnymi za własności mechaniczne sieci splątania są: lepkość sprężystości łańcuchów (związana ze zmianami konformacji i barierą potencjału rotacji wewnętrznej, por. [21]) oraz współczynniki kontaktowych oddziaływań (tarcia w węzłach) pomiędzy łańcuchami.

Ogólnie rzecz biorąc wydaje się, że zmiany lepkości podłużnej w skondensowanych układach polimerów powinny wykazywać przebieg pokazany schematycznie na rys. 9, a różniący się od rys. 8 skończonymi wartościami lepkości granicznej $\eta^*(q^*\tau \rightarrow \infty)$. Dla układów o dużej trwałości węzłów lub dużym współczynnikiem tarcia kontaktowego maksima lepkości mogą przekraczać wartości krytyczne odpowiadające zniszczeniu ko-

hezyjnemu. Dla takich układów, o długich czasach relaksacji, proste równania całkowe lub szybkościowe (np. konwekcyjna ciecz Maxwella) wydają się fizycznie uzasadnione bez konieczności wprowadzania «obciętych» funkcji pamięci. Pogląd ten potwierdzają



Rys. 8. Zmiany podłużnej lepkości z szybkością rozciągania dla sieci o zlokalizowanych węzłach, dla której prawdopodobieństwo rozpadu zmienia się z odkształceniem (wzór 3.3) [37]
a — skończone odkształcenie krytyczne e_{cr} , *b* — nieskończone odkształcenie krytyczne (stałe prawdopodobieństwo rozpadu)



Rys. 9. Hipotetyczny przebieg zmian lepkości podłużnej z szybkością rozciągania dla skondensowanych układów polimerowych. Parametr y rośnie wraz z trwałością wiązań międzycząsteczkowych (węzłów sieci) lub współczynnikiem tarcia kontaktowego pomiędzy makrocząsteczkami

wyniki eksperymentalne uzyskane na stopionych stopach poliolefin o długich czasach relaksacji (por. rys. 12–13 w następnej części). Z drugiej strony układy o słabszych węzłach dopuszczające wysokie szybkości rozciągania należy opisywać za pomocą bardziej złożonych modeli konstytutywnych przewidujących maksimum lepkości; warunek taki spełnia m.in. model Tannera–Simmonsa z obciętą pamięcią [wzór (2.17)]. Podobny przebieg lepkości podłużnej obserwował BALLMAN na stopionym polistyrenie (rys. 2). W każdym przypadku dla układów skondensowanych, w których efekty relaksacyjne odgrywają

zasadniczą rolę, równania typu całkowego lub szybkościowego wydają się bardziej właściwe niż równania typu różniczkowego nie uwzględniające relaksacji naprężeń. Molekularne teorie skondensowanych układów polimerowych wymagają dalszego rozwinięcia.

4. Badania doświadczalne

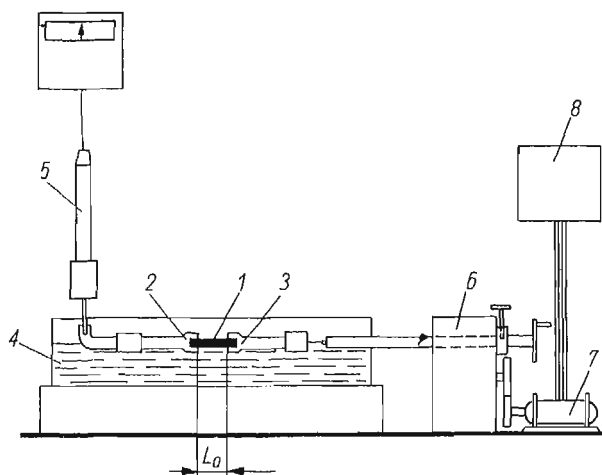
Można by sądzić, że zagadnienie właściwego wyboru modeli konstytutywnych do opisu rozciągania cieczy polimerowych da się łatwo i bezpośrednio rozstrzygnąć na drodze doświadczalnej. Jednakże doświadczalne badanie przepływów rozciągających nastrocza wiele trudności, a reometria takich przepływów (ściślej: wszelkich przepływów niewiskozymetrycznych) znajduje się dopiero w powijakach. Równocześnie jednak, specyficzny charakter funkcji materiałowych w takich przepływach nadaje badaniom doświadczalnym szczególne znaczenie.

Aby uzyskać wiarygodne informacje eksperymentalne o lepkości podłużnej należy spełnić następujące warunki:

- a) pole prędkości (naprężeń) powinno być jednorodne, stałe w całej objętości próbki,
- b) warunki przepływu powinny być niezależne od czasu (ustalone),
- c) proces deformacji powinien być izotermiczny.

Trudności w zrealizowaniu powyższych warunków związane są ze swobodną powierzchnią próbki (tarcie w ośrodku, napięcie powierzchniowe) oraz siłami ciężkości i bezwładności, które można pominąć jedynie dla materiałów o dużej lepkości przy małych szybkościach odkształcenia.

Pierwszą grupą instrumentów używanych do badania rozciągania polimerów są ekstensometry zaciskowe zwykle używane do badania ciał stałych. Przyrządy takie stosowali BALLMAN [4], WINOGRADOW i wsp. [19, 40–42] oraz COGSWELL [43]. Schemat takiego



Rys. 10. Aparat do badania rozciągania stopionych polimerów według Winogradowa [19]

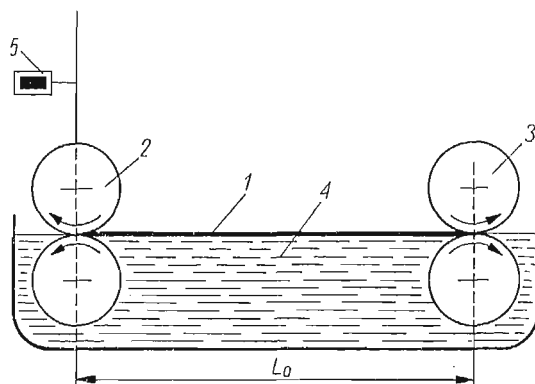
przyrządu pokazano na rys. 10. Zanurzenie próbki w ciekłej kąpieli gwarantuje regulację temperatury i redukuje wpływ sił ciężkości i napięcia powierzchniowego. BALLMAN [4] i WINOGRADOW [41] badali rozciąganie stopów polimerów o dużej lepkości stosując pro-

gramowane prędkości ruchomego zacisku. Należy zauważyć, że w przyrządzie tego typu stały w czasie gradient prędkości q^* można uzyskać tylko wówczas, gdy względna prędkość zacisków rośnie wykładniczo w czasie

$$(4.1) \quad V(t) = V_0 \exp(q^* t).$$

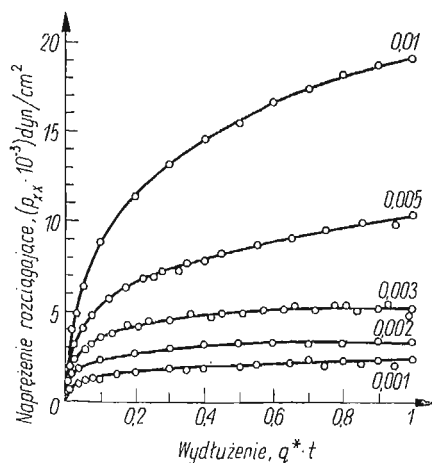
COGSWELL [43] stosował natomiast stałe naprężenie, a KARAM i BELLINGER [44] stałą siłę rozciągającą jako warunki brzegowe procesu rozciągania.

Konieczność stosowania elektronicznie lub mechanicznie programowanych prędkości posuwu zacisków wyeliminował MEISSNER [45], zastępując układ zacisków parą walców



Rys. 11. Aparat do badania rozciągania stopionych polimerów według Meissnera [45]

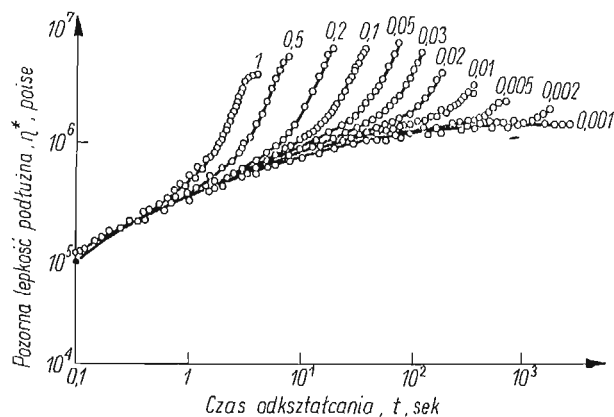
(rys. 11). Dla takiego układu, stałą szybkość rozciągania osiąga się przy stałej prędkości walców, co znacznie upraszcza konstrukcję instrumentu. Oba typy przyrządów — ekstensometry zaciskowe i walcowe dają wiarygodne krzywe naprężenie—czas lub wydłużenie—czas, lepkości podłużne i odwracalne odkształcenia dla materiałów o lepkościach nie



Rys. 12. Krzywe pełzania polietylenu [45]. Liczby obok krzywych oznaczają stałą w czasie szybkość rozciągania q^* w sek^{-1}

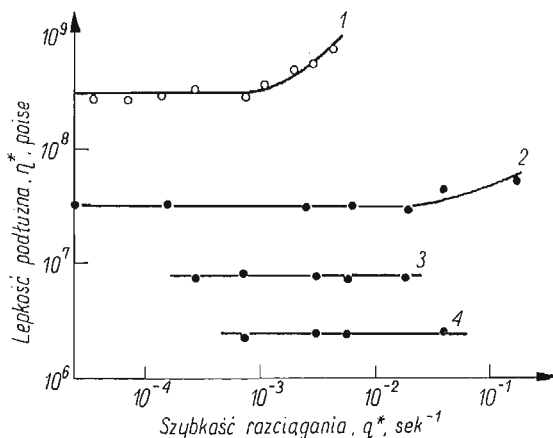
mniejszych niż 10^5 poisów przy maksymalnych szybkościach rozciągania rzędu 1 sek^{-1} . Typowe wyniki dla polietylenu pokazano na rys. 12 i 13. Wyniki te przypominają teoretyczne przewidywania dla konwekcyjnej cieczy Maxwella (rys. 3). Przy najniższej szyb-

kości rozciągania ($q^* = 10^{-3} \text{ sek}^{-1}$) naprężenie dąży do wartości stałej i przepływ staje się ustalony. Przy wyższych szybkościach naprężenie wzrasta coraz szybciej i nie widać tendencji do osiągnięcia stanu ustalonego.



Rys. 13. Zmiany pozornej lepkości podłużnej polietylenu w czasie [46]. Liczby obok krzywych oznaczają szybkość rozciągania q^* w sek^{-1}

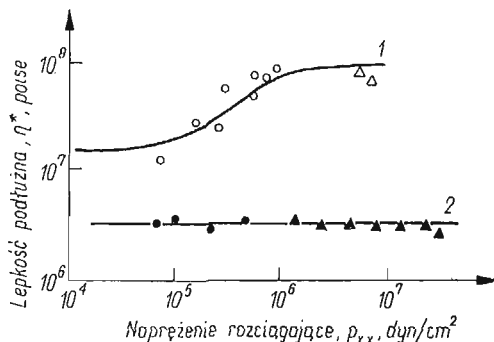
Rys. 14 i 15 przedstawiają krzywe lepkości podłużnej po osiągnięciu stanu ustalonego dla różnych polimerów. Ogólnie, lepkość podłużna stopionych polimerów wzrasta z szybkością rozciągania q^* [19, 40–43] lub wykazuje słabe maksimum [4].



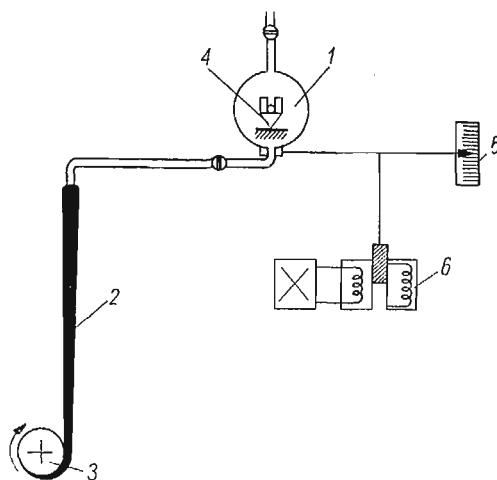
Rys. 14. Lepkość podłużna stopionych polimerów w ustalonym przepływie rozciągającym [19]
1 — polistyren $T = 130^\circ\text{C}$, 2 — poliizobutylen $T = 22^\circ\text{C}$, 3 — poliizobutylen $T = 40^\circ\text{C}$, 4 — poliizobutylen $T = 60^\circ\text{C}$

Trzecia grupa przyrządów proponowana do badań umiarkowanie lepkich cieczy oparta jest na zasadzie ustalonej strugi cieczy wypływającej z dyszy i odbieranej w sposób ciągły z regulowaną prędkością (rys. 16). Istnieje szereg trudności w zastosowaniu tego typu przepływu do badań reologicznych: trudno zrealizować w nim warunki termodynamiczne, a efekty napięcia powierzchniowego, tarcia w ośrodku, ciężkości i bezwładności mogą stanowić istotne, jeśli nie decydujące składniki mierzonego naprężenia. Niektórzy autorzy proponowali ten typ urządzenia do umownych, nieizotermicznych badań stopów

polimerów [46–48]. Uzyskane w takich warunkach umowne zależności szybkości odbioru od naprężenia rozciągającego można by przypuszczalnie skorelować z parametrami przetwórstwa polimerów. Inni autorzy [49, 50] proponują ten układ do obiektywnych



Rys. 15. Lepkość podłużna stopionych polimerów w ustalonym przepływie rozciągającym [43]
1 — polimetakrylan metylu, 2 — polietylen

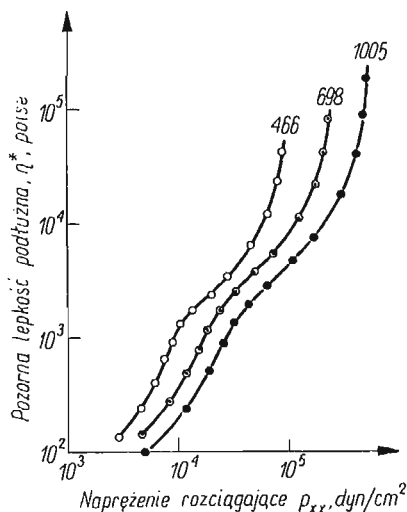


Rys. 16. Aparat do badania przepływów rozciągających oparty na zasadzie «wagi przędzalniczej» (Spinnwaage) [17]

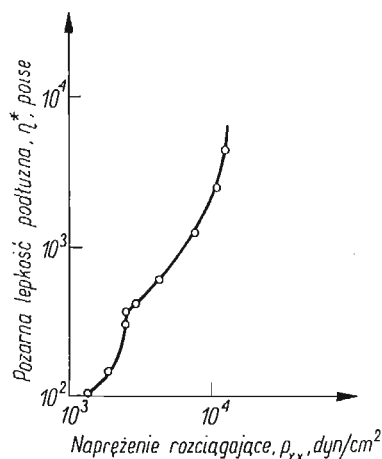
badan reologicznych (pomiar podłużnej lepkości). Trzeba tu jednak podkreślić, że nawet jeśli zrealizuje się warunki idealnie termodynamiczne, poprawnie uwzględni udziały jakie wnoszą do mierzonego naprężenia efekty grawitacji, inercji, napięcia powierzchniowego itp., interpretacja tych doświadczeń w kategoriach obiektywnych charakterystyk materiałowych nie jest łatwa. Pole prędkości występujące w swobodnej strudze cieczy jest ustalone lecz nie jednorodne: gradient prędkości zmienia się wzdłuż strugi. Dla cieczy lepko-sprężystej z pamięcią stosunek: (naprężenie rozciągające)/(szybkość rozciągania) wyznaczony w różnych punktach strugi nie charakteryzuje wcale lepkości podłużnej zdefiniowanej wzorem (2.3) lub (2.18)

$$(4.2) \quad \frac{T^{11}(x) - T^{22}(x)}{q^*(x)} \neq \eta^*[q^*(x)].$$

Jednoznaczna interpretacja stosunku lokalnego naprężenia do lokalnego gradientu prędkości możliwa jest jedynie dla cieczy niesprężystej (cieczy Reintera–Rivlina); ciecze polimerowe wykazują z reguły własności lepkosprężyste. Dane doświadczalne uzyskane metodą strugi dla roztworów poliakryloamidu i wiskozy przez ZIDANA [50] wykazują wyraźny wpływ warunków doświadczalnych na pozorne lepkości podłużne obliczone z nieprawidłowego wzoru (4.2). Widać to wyraźnie na rys. 17. Sam kształt krzywych lepkości



Rys. 17. Krzywe pozornej lepkości podłużnej wyliczone ze wzoru (4.2) dla swobodnej strugi roztworu poliakryloamidu [50]. Liczby obok krzywych oznaczają liniową prędkość odbioru strugi w cm/sec



Rys. 18. Krzywa pozornej lepkości podłużnej wyliczona ze wzoru (4.2) dla swobodnej strugi wiskozy [50]

(rys. 17–18) wykazujących załamania i ostry wzrost z szybkością rozciągania budzi również poważne wątpliwości.

Prawidłowa interpretacja doświadczeń z rozciąganiem swobodnej strugi cieczy powinna uwzględniać aktualne zmiany pola prędkości wzdłuż osi strugi. Próbkę takiej interpretacji podjęli ACIERNO, DALTON, RODRIGUEZ i WHITE [51] stosując model całkowy I rzędu i szukając w ten sposób funkcji pamięci $\alpha(s)$. Postępowanie takie wymaga jednak założenia z góry określonego modelu konstytutywnego i może służyć jedynie do sprawdzenia dopuszczalności przyjętych założeń.

Realizacja doświadczalna ustalonej strugi cieczy i możliwości przeprowadzenia dostatecznie dokładnych pomiarów dotyczą cieczy o lepkości Newtona nie niższej niż 10^3 poisów. W cieczach o małej lepkości kształt strugi jest praktycznie niezależny od własności reologicznych [52].

Inne układy proponowane do badania charakterystyk materiałowych rozciągania (przede wszystkim do oceny lepkości podłużnej) obejmują m.in. strugi wstępujące (*ascending jets*) [13, 53] oraz przepływy zbieżne (*convergent flows*) [43, 54]. Przepływy takie łatwo zrealizować doświadczalnie dla cieczy o dowolnie małych lepkościach. Wchodzące tu w grę pola prędkości nie są jednak ani jednorodne, ani czysto rozciągające i brak jakich-

kolwiek podstaw teoretycznych do interpretacji wyników w kategoriach charakterystyk materiałowych.

Przed reologią doświadczalną stoją obecnie dwa zadania:

— nagromadzenie danych empirycznych na temat rozciągania stopionych polimerów (funkcje lepkości podłużnej w przepływach ustalonych, funkcje pamięci charakteryzujące własności relaksacyjne),

— opracowanie metod doświadczalnych pozwalających na badanie cieczy o średniej i małej lepkości. Proponowane obecnie metody (metoda strugi, przepływy zbieżne itp.) nie zapewniają możliwości wyznaczenia obiektywnych charakterystyk materiałowych rozciągania dla cieczy o lepkości mniejszej niż 10^5 poisów.

Literatura cytowana w tekście

1. B. D. COLEMAN, H. MARKOVITZ, W. NOLL, *Viscometric Flows of Non-Newtonian Fluids*, Berlin-Heidelberg-New York 1965.
2. Dane H. MARKOVITZA wg książki: C. TRUESDELL i W. NOLL, *Nonlinear Field Theories of Mechanics*, Berlin-Heidelberg-New York 1965, s. 468.
3. R. T. BALMER, G. ASTARITA, *Ing. Chim. Ital.*, **5**, 101 (1969).
4. R. L. BALLMAN *Rheol. Acta*, **4**, 137 (1965).
5. B. D. COLEMAN i W. NOLL, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **89**, 672 (1961).
6. B. D. COLEMAN i W. NOLL, *Phys. Fluids*, **5**, 840 (1962).
7. J. C. SLATTERY, *Phys. Fluids*, **7**, 1913 (1964).
8. R. S. RIVLIN, *Proc. Roy. Soc., (London)*, **A193**, 260 (1948).
9. A. S. LODGE, *Elastic Liquids*, New York 1964.
10. R. I. TANNER, J. M. SIMMONS, *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 1803 (1967).
11. M. M. DENN, G. MARUCCI, *Am. Inst. Chem. Eng. J.* (w druku).
12. P. PARLATO, Dysertacja, University of Delaware, Newark, Del. 1969.
13. G. ASTARITA, L. NICODEMO, *Chem. Eng. J.*, **1**, 57 (1970).
14. J. G. OLDROYD, *Proc. Roy. Soc.*, **A200**, 523 (1950).
15. R. B. BIRD, T. W. SPRIGGS, *Phys. Fluids*, **8**, 1390 (1965).
16. A. B. METZNER, A. P. METZNER, *Rheol. Acta*, **9**, 174 (1970).
17. H. NITSCHMANN, J. SCHRADE, *Helv. Chim. Acta*, **31**, 297 (1948).
18. A. ZIABICKI, R. TAKSERMAN-KROZER, *Roczn. Chemii*, **37**, 1511 (1963).
19. G. V. VINOGRADOV, B. V. RADUSHKEVITCH, W. D. FIKHMAN, *J. Polymer Sci., A-2*, **8**, 1, 567 (1970).
20. М. О. КОРНФЕЛЬД, М. М. РЫБКИН, *Журн. Эксп. Теорет. Физ.*, **9**, 595 (1939).
21. A. ZIABICKI, *Mech. Teoret. Stos.*, **9**, 3, 401 (1971).
22. R. TAKSERMAN-KROZER, A. ZIABICKI, *J. Polymer Sci. A*, **1**, 507 (1963).
23. S. PRAGER, *Trans. Soc. Rheol.*, **1**, 53 (1957).
24. R. B. BIRD, H. EVANS, M. W. JOHNSON, *Adv. Polymer Sci.*, **8**, 1 (1971).
25. R. TAKSERMAN-KROZER, *J. Polymer Sci., A*, **1**, 2487 (1963).
26. R. B. BIRD, M. W. JOHNSON, J. F. STEVENSON, *Proc. 5-th. Int. Congress on Rheology, Kyoto 1968*, vol. IV, s. 159 (1970).
27. A. PETERLIN, *Polymer Letters*, **4**, 287 (1966).
28. R. I. TANNER, W. STEHRENBARGER, (w druku); W. STEHRENBARGER, Dysertacja, Brown University, 1970.
29. G. MARUCCI, J. J. HERMANS (praca nie opublikowana).
30. R. ROSCOB, *J. Fluid Mech.*, **28**, 273 (1967).
31. F. BUECHE, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1959 (1952); **25**, 599 (1955).
32. W. W. GRAESSLEY, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2696 (1963); **47**, 1942 (1967).
33. S. MIDDLEMAN, *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 417 (1967).

34. S. HAYASHI, J. Phys. Soc. Japan, **18**, 131, 249 (1963).
35. M. HOFFMANN, Rheol. Acta, **6**, 92 (1967).
36. A. S. LODGE, Trans. Faraday Soc., **52**, 120 (1956).
37. M. YAMAMOTO, J. Phys. Soc. Japan, **11**, 413 (1956); **12**, 1148 (1957); **13**, 1200 (1958).
38. A. S. LODGE, Proc. 5-th Int. Congress on Rheology, Kyoto 1968, Vol. IV, (1970).
39. A. ZIABICKI, R. TAKSERMAN-KROZER, J. Polymer Sci., **A2**, 7, 2005 (1969); R. TAKSERMAN-KROZER, A. ZIABICKI, *ibid.*, **A2**, 8, 321 (1970).
40. G. W. WINOGRADOW, A. JA, MALKIN, B. W. JARLYKOW, B. W. RADUSCHKEWITSCH, W. D. FICHMAN, Plaste und Kautschuk, **17**, 241 (1970).
41. G. V. VINOGRADOV, A. I. LEONOV, A. N. PROKUNIN, Rheol. Acta, **8**, 482 (1969).
42. Б. В. РАДУШКЕВИЧ, В. Д. ФИХМАН, Г. В. Виноградов, Механика Полим., 343 (1968).
43. F. N. COGSWELL, Trans. J. Plast. Inst., **36**, 109 (1968); Rheol. Acta, **8**, 187 (1969).
44. H. J. KARAM, J. C. BELLINGER, Trans. Soc. Rheol., **8**, 61 (1964).
45. J. MEISSNER, Rheol. Acta, **8**, 78 (1969).
46. J. MEISSNER, Rheol. Acta, **10**, 230 (1971).
47. E. J. KALTENBACHER i wspólr., TAPPI, **50**, 20 (1967).
48. A. BERGONZONI, A. J. DiCRESCIE, SPE Tech. Papers, **11**, VI-1, VI-2 (1965).
49. G. M. FEHN, J. Polymer Sci., **6**, 247 (1968).
50. M. ZIDAN, Rheol. Acta, **8**, 89 (1969).
51. D. ACIERNO, I. N. DALTON, J. M. RODRIGUEZ, I. L. WHITE, J. Appl. Polymer Sci. (w druku).
52. A. KAYE, D. G. VALE, Rheol. Acta, **8**, 1 (1969).
53. S. YA. FRENKEL i wspólr., IUPAC Symposium on Macromolecules, Prague 1965.
54. F. N. COGSWELL, Trans. Soc. Rheol. (w druku).

Р е з ю м е

ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ В РАСТЯГИВАЮЩИХ ТЕЧЕНИЯХ

Дан обзор феноменологических и молекулярных теорий механического поведения полимерных жидкостей в растягивающих течениях. Обсуждена применимость разных макроскопических моделей для описания свойств разбавленных и концентрированных полимерных систем. Описаны экспериментальные методы изучения растягивающих течений и показаны некоторые результаты, полученные для полимерных расплавов и растворов.

S u m m a r y

BEHAVIOUR OF POLYMER FLUIDS IN ELONGATIONAL FLOW

Phenomenological and molecular theories of mechanical behaviour of polymer fluids in elongational flow have been reviewed. The applicability of various macroscopic mechanical models for dilute and concentrated polymer systems has been discussed. Some experimental techniques used for the investigation of elongational flow and available data concerning elongational viscosity of polymer melts and solutions have been described.

INSTYTUT PODSTAWOWYCH PROBLEMÓW TECHNIKI PAN

Praca została złożona w Redakcji dnia 8 października 1971 r.
