MECHANIKA
TEORETYCZNA
I STOSOWANA
3, 11 (1973)

DYNAMICZNE I STACJONARNE WŁASNOŚCI CIECZY LEPKOSPRĘŻYSTYCH W ZŁOŻONYCH PRZEPŁYWACH ŚCINAJĄCYCH

STEFAN ZAHORSKI (WARSZAWA)

1. Wstęp

Teoretyczne i doświadczalne badania różnych złożonych przepływów cieczy lepkosprężystych, opisujących zachowanie się roztworów i polimerów stopionych, znajdują się w centrum uwagi badaczy w wielu ośrodkach naukowych zajmujących się reologią. Potrzeba takich badań wypływa, z jednej strony, z możliwości uzyskania pełniejszych informacji o własnościach badanego materiału, oraz, z drugiej strony, ze znaczenia praktycznego przepływów złożonych występujących w realnych sytuacjach technologicznych.

W niniejszej pracy rozważono teorię złożonych przepływów ścinających oraz dokonano krótkiego przeglądu najważniejszych wyników i stwierdzeń eksperymentalnych. Szczególną uwagę zwrócono na zagadnienie istnienia związków między własnościami dynamicznymi i stacjonarnymi, zagadnienie wpływu ustalonego przepływu ścinającego na charakterystyki dynamiczne przepływu złożonego oraz zagadnienie związków między charakterystykami przepływu złożonego z ustalonego ścinania i małych dodatkowych oscylacji ścinających. Analizę teoretyczną przeprowadzono dla modelu nieściśliwej cieczy prostej NOLLA (por. [1]) w oparciu o zaproponowaną wcześniej przez autora [2, 3] teorię złożonych przepływów z proporcjonalną historią deformacji.

2. Związki między własnościami dynamicznymi i stacjonarnymi

Należy właściwie zacząć od stwierdzenia, że do chwili obecnej nie istnieją wystarczająco ogólne i uniwersalne teorie fenomenologiczne lub strukturalne, z których wynikałyby zgodne z doświadczeniem związki między lepkością przy ustalonym ścinaniu $\eta(\varkappa)$ (lepkością pozorną) i rzeczywistą lepkością dynamiczną $\eta'(\omega)$ oraz między naprężeniami normalnymi lub ich różnicami i odpowiednimi charakterystykami dynamicznymi: $\eta'(\omega)$, $\eta''(\omega)$, $G'(\omega)$ itp. Znane ogólne teorie nieliniowe, jak na przykład teoria Colemana–Nolla (por. [1]), wykazują, że związki tego typu nie mogą istnieć w szerokim zakresie parametrów kinematycznych z uwagi na istotnie nieliniowy charakter teorii ogólnych oraz fakt, że lepkości i moduły dynamiczne są poprawnie zdefiniowane tylko dla liniowych teorii lepkosprężystości.

Dla porządku należy wspomnieć o możliwościach formułowania nieliniowych teorii całkowych typu Greena–Rivlina (por. [1]) w terminach zespolonych modułów lub lepkości— zaproponowanych przez NAKADĘ [4] oraz LOCKETTA i GURTINA [5]. Jednak podejście takie zachowuje nieliniowy charakter związków konstytutywnych i nie prowadzi do prostych relacji. Ilość modułów dynamicznych jest zbyt wielka, żeby przeprowadzić stosunkowo nieskomplikowane doświadczenia i uzyskać odpowiednie związki z funkcjami relaksacji lub pełzania — charakterystycznymi dla teorii typu całkowego (por. [6]).

Wśród dotychczasowych teorii, porównujących przepływy ustalone z dużymi szybkościami ścinania z przepływami oscylacyjnymi, można wyróżnić dwie zasadnicze grupy.

Pierwsza grupa teorii zakłada niezmienność struktury materiału zarówno w zakresie liniowym, jak i nieliniowym procesu ścinania. Dla ilustracji można tu wymienić teorie zaproponowane przez BUCHE'GO [7], ZIMMA [8], PAO [9], ROSCOE [10] oraz LODGE'A [11].

Druga grupa teorii przyjmuje zmienność struktury materiału w trakcie ustalonego płynięcia (np. zniszczenie sieci splątań), w zależności od różnych kryteriów deformacyjnych, czasowych lub energetycznych. Dla ilustracji można przytoczyć teorie YAMAMOTO [12] i GRAESLY'A [13], teorię tiksotropii LEONOWA i WINOGRADOWA [14], zmodyfikowaną teorię zniszczenia sieciowego TANNERA i SIMMONSA [15] oraz uogólnioną molekularną teorię opartą na modelu ROUSE'A — zaproponowaną przez BOOIJA [16].

Właściwie żadna z wymienionych teorii nie określa wszystkich charakterystyk dynamicznych i stacjonarnych w sposób całkowicie porównywalny z wynikami eksperymentów. Stosunkowo dobrą zgodność wyników teoretycznych i doświadczalnych uzyskuje się dla niektórych z wymienionych teorii, tylko w ograniczonym zakresie gradientów $\varkappa$ i częstości ω, lub tylko dla naprężeń ścinających[1)].

Teoria PAO [9], na przykład, prowadzi do związków:

$$\eta(\varkappa) = \frac{|\eta^*(\omega)|^2}{\eta'(\omega)} \quad \text{dla } \omega = \varkappa, \tag{2.1}$$

$$\frac{1}{\varkappa^2}(T^{11}-T^{22}) = 2\frac{G'(\omega)}{\omega^2}\frac{|\eta^*(\omega)|^2}{(\eta'(\omega))^2} \quad \text{dla } \omega = \varkappa, \tag{2.2}$$

gdzie $\eta^* = \eta' - i\eta''$ oznacza zespoloną lepkość dynamiczną, zaś G' — część rzeczywistą modułu dynamicznego. Porównanie z wynikami doświadczeń prowadzi do wniosku, że teoria Pao przewiduje lepkość $\eta(\varkappa)$ nie tylko większą od lepkości dynamicznej $\eta'(\omega)$, lecz także większą od wartości eksperymentalnych (por. [17]).

Wynikiem rozważań ROSCOE'A [10] są zależności:

$$\eta(\varkappa) = \eta'(\omega) \quad \text{dla } \omega = m\varkappa, \tag{2.3}$$

$$\frac{1}{\varkappa^2}(T^{11}-T^{22}) = 2\frac{G'(\omega)}{\omega^2} \quad \text{dla } \omega = m\varkappa, \tag{2.4}$$

$$\frac{1}{\varkappa^2}(T^{11}-T^{33}) = (1+r)\frac{G'(\omega)}{\omega^2} \quad \text{dla } \omega = m\varkappa, \tag{2.5}$$

gdzie m i r oznaczają stałe materiałowe, przy czym m można interpretować jako stałe przesunięcie odpowiednich wykresów wzdłuż osi szybkości ścinania $\varkappa$. Eksperyment nie potwierdza w ogólnym przypadku istnienia takiego przesunięcia pozwalającego bezpośrednio porównywać charakterystyki dynamiczne i stacjonarne (por. [17, 18]).

---

1) Należy podkreślić, że część z wymienionych teorii nie interesuje się w ogóle zagadnieniem naprężeń normalnych w przepływach ścinających.

Z licznych teorii *kontynualnych* opierających się na różnych założeniach (por. COLEMAN i MARKOVITZ [19]), wynikają następujące zależności graniczne:

$$\lim_{\varkappa\to 0} \eta(\varkappa) = \lim_{\omega\to 0} \eta'(\omega), \tag{2.6}$$

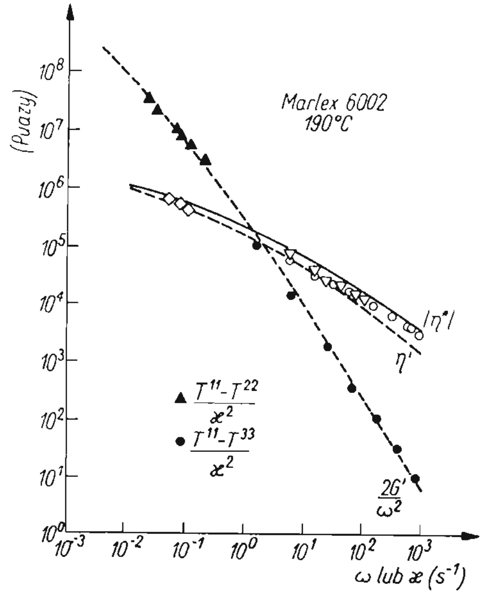
$$\lim_{\varkappa\to 0} \frac{T^{11}-T^{22}}{\varkappa^2} = 2\lim_{\omega\to 0} \frac{G'(\omega)}{\omega^2}. \tag{2.7}$$

Pomimo ich ograniczonego charakteru, mianowicie słuszności dla małych wartości $\varkappa$ i ω, związki (2.6) i (2.7) dość dobrze sprawdzają się eksperymentalnie dla roztworów i stopionych polimerów (por. np. [20, 21, 22, 23]).

Wśród zależności czysto *empirycznych*, można przytoczyć związek zaproponowany przez COXA i MERZA [24], mianowicie

$$\eta(\varkappa) = |\eta^*(\omega)| \quad \text{dla} \quad \omega = \varkappa, \tag{2.8}$$

w którym $|\eta^*|$ oznacza bezwzględną wartość zespolonej lepkości dynamicznej. Badania doświadczalne WALESA i DEN OTTERA [17] potwierdzają w dużym stopniu słuszność propozycji (2.8) dla polietylenów, lecz nie dla wszystkich badanych rodzajów. Dla Marlexu



Rys. 1. Porównanie lepkości pozornej z lepkościami dynamicznymi $|\eta^*|$ (———) i η' (– – –) dla Marlexu 6002. $2G'\omega^{-2}$ (– – – – –). Według [17]

6002 dane doświadczalne dla lepkości pozornej układają się między krzywymi $|\eta^*|$ i η' (rys. 1). Ci sami autorzy (por. także [22, 23]) proponują dla stopionych polistyrenów następujące zależności:

$$\eta(\varkappa) = |\eta^*(\omega)| = \eta'\left(\frac{\omega}{m}\right), \quad m = m(\omega) \geqslant 1, \tag{2.9}$$

$$T^{11}-T^{33} = 2m^2 G'\left(\frac{\omega}{m}\right) \approx T^{11}-T^{22}, \tag{2.10}$$

gdzie parametr m jest zmienny i zależy od częstości kątowej ω. Związek (2 9) jest w zasadzie równoważny (2.8). Dane doświadczalne dowodzą, że proste przesunięcie wzdłuż osi $\varkappa-\omega$ nie wystarczy dla pokrywania się wykresów $\eta'(\omega)$ i $\eta(\varkappa)$. Z drugiej strony przesunięcia m, obliczone z (2.9) dla każdej wybranej wartości ω, są prawie takie same, jak odpowiednie przesunięcia wiążące współczynniki naprężeń normalnych z krzywymi $2G'/\omega^2$.

Wśród bardzo obszernej literatury, poświęconej interesującemu nas zagadnieniu, starsze prace przemawiają na korzyść związków typu (2.3) lub (2.7). W niektórych pracach współczynnik przesunięcia zmienia się w granicach 1,4–1,5 (por. [25, 26]), podczas gdy w innych jest wyraźnie wyższy, tj. 2,2–2,3 (por. [27, 28]). ONOGI, FUJII, KATO i OGIHARA [18] stwierdzają zmienność współczynników przesunięcia, które przybierają, w zależności od rodzaju badanego polietylenu, wartości od 1 do 2,7 lub nawet 3,1. Potwierdza to fakt, że krzywe $\eta(\varkappa)$ i $\eta'(\omega)$ nie mogą być nasunięte na siebie za pomocą stałego przesunięcia wzdłuż osi odciętych.

Od czasu do czasu w literaturze zagadnienia notuje się próby strukturalnego uzasadnienia obserwowanych doświadczalnie zależności dla $\eta(\varkappa)$ i $\eta'(\omega)$ poprzez różne mechanizmy hamujące lub niszczące w układach sieciowych. Większość rozważań na ten temat nosi charakter sugestii lub hipotez i nie prowadzi w efekcie do teorii, które nawet w przypadku liniowym tłumaczyłyby zadowalająco przebieg rzeczywistych zjawisk.

Reasumując rozważania niniejszego punktu, należy jeszcze raz powtórzyć stwierdzenie o braku wystarczająco ogólnych teorii opisujących poprawnie obserwowane związki między charakterystykami dynamicznymi i stacjonarnymi. Jest sprawą oczywistą, że teoria taka, gdyby istniała, musiałaby równie poprawnie opisywać inne własności polimerów, zarówno w przepływach wiskozymetrycznych (ścinających) jak i niewiskozymetrycznych.

3. Wpływ ustalonej szybkości ścinania na własności dynamiczne w przepływach zaburzonych

W ostatnim czasie, uwagę badaczy przyciągają zagadnienia związane z określaniem własności dynamicznych polimerów w przepływach złożonych, w których dodatkowe, zwykle harmoniczne, oscylacje nałożone są na przepływ podstawowy, zwykle ustalony wiskozymetryczny. Przepływy takie często odpowiadają sytuacjom laboratoryjnym lub technologicznym, w których zamierzony charakter przepływu podstawowego jest zaburzony okresowo zmienną pracą samego urządzenia. Istotny staje się wówczas problem znajomości związków charakteryzujących wlasności przepływu złożonego.

Pierwszym zagadnieniem jest wpływ parametrów opisujących ustalony przepływ podstawowy na dynamiczne własności przepływu zaburzonego, który różni się «nieznacznie» od przepływu podstawowego.

Obszerna analiza teoretyczna przepływów złożonych stanowiła przedmiot rozważań PIPKINA i OWENA [29] dla przypadku «przepływów bliskich do wiskozymetrycznych» w cieczy prostej, TANNERA i SIMMONSA [15] dla zmodyfikowanego modelu układów sieciowych, WALTERSA i JONESA [30, 31] dla przepływów ścinających cieczy Greena–Rivlina typu całkowego (por. [1]), BOOIJA [16] dla przepływów ścinających cieczy opisywanej uogólnionym modelem Rouse'a oraz autora [3] dla cieczy prostych w przepływach z proporcjonalną historią deformacji. Liczne inne prace (por. [32, 33, 34, 35]) poruszały podobne zagadnienia dla innych modeli ośrodków, a zwłaszcza dla cieczy typu BKZ, których równania konstytutywne zaproponowali BERNSTEIN, KEARSLEY i ZAPAS [36].

Wśród badań doświadczalnych należy wymienić przede wszystkim prace OSAKI, TAMURY, KURATY i KOTAKI [37, 38], poświęcone skoncentrowanym roztworom polistyrenów, polimetakrylanu metylu i polimetakrylanu n-butylu, prace BOOIJA [30, 40] nad roztworami dwulaurynianu glinu oraz kopolimerów etylenu-propylenu, badania SIMMONSA [41, 42, 43] nad roztworami poliizobutylenu i karboksymetylocelulozy, prace KUROIWY i NAKAMURY [44] nad roztworami elektrolitów, takich jak karboksymetyloceluloza i poliakrylan sodu, badania KATAOKI i UEDY [45] nad stopionymi polietylenami oraz WALTERSA i JONESA [30, 31] nad różnymi roztworami poliakryloamidów.

W kolejnym punkcie przedstawimy skrócone rozważania teoretyczne na temat złożonych przepływów z proporcjonalną historią deformacji, w oparciu o poprzednie prace autora [2, 3].

4. Złożone przepływy z proporcjonalną historią deformacji

W poprzedniej pracy [2], poświęconej teorii przepływów z proporcjonalnymi historiami deformacji, rozważyliśmy przypadek ruchów utworzonych z «nałożenia» prostszych ruchów, z których każdy charakteryzował się proporcjonalną historią deformacji. Dla naszych obecnych celów wystarczy podać definicję ruchów złożonych z dwóch proporcjonalnych deformacji.

Definicja. *Ruch nazywa się ruchem złożonym z dwóch proporcjonalnych historii deformacji, wtedy i tylko wtedy, jeśli gradient deformacji w chwili τ, względem ustalonej konfiguracji odniesienia w chwili 0, przybiera postać następującą:*

$$\mathbf{F}_0(\tau) = \mathbf{Q}(\tau)\exp[\mathbf{M}_1 k_1(\tau)+\mathbf{M}_2 k_2(\tau)], \qquad \mathbf{Q}(0) = \mathbf{1}, \tag{4.1}$$

gdzie $\mathbf{Q}(\tau)$ jest tensorem ortogonalnym, $\mathbf{M}_1$ i $\mathbf{M}_2$ są wzajemnie komutującymi stałymi tensorami, zaś $k_1(\tau)$ u $k_2(\tau)$ są dowolnymi gładkimi funkcjami czasu, takimi że $k_1(0) = k_2(0) = 0$.

Dla takich ruchów historia względnego tensora deformacji Cauchy'ego-Greena (por. [1]) przyjmuje postać:

$$\mathbf{C}(s) = \exp(\mathbf{N}_1^T g_1(s))\mathbf{C}_2(s)\exp(\mathbf{N}_1 g_1(s)), \qquad s \in [0, \infty), \tag{4.2}$$

gdzie

$$\mathbf{C}_2(s) = \exp(\mathbf{N}_2^T g_2(s))\exp(\mathbf{N}_2 g_2(s)), \tag{4.3}$$

$$\mathbf{N}_i = \mathbf{N}_i(t) = \mathbf{Q}(t)\mathbf{M}_i\mathbf{Q}^T(t), \qquad g_i(s) = k_i(t-s)-k_i(t), \qquad i = 1, 2, \tag{4.4}$$

przy czym t oznacza aktualną chwilę czasu.

Jeśli ruch określony przez (4.2) oraz jego ruchy składowe są ruchami izochorycznymi, wówczas

$$\det\mathbf{C}(s) = \det\mathbf{C}_1(s) = \det\mathbf{C}_2(s) = 1. \tag{4.5}$$

Dla nieściśliwej cieczy prostej (por. [1]) o następującym równaniu konstytutywnym:

$$\mathbf{T}_E(t) = \underset{s=0}{\overset{\infty}{\mathscr{F}}}(\mathbf{C}(s)-\mathbf{1}), \qquad \operatorname{tr}\mathbf{T}_E = 0, \tag{4.6}$$

gdzie $\mathbf{T}_E(t)$ oznacza ekstra-naprężenie w chwili t, a $\mathscr{F}$ jest izotropowym funkcjonałem konstytutywnym, otrzymamy (por. [2)]

$$\mathbf{T}_E(t) = \overset{\infty}{\underset{s=0}{\mathscr{G}}} \left(g_1(s), \mathbf{G}(s); \mathbf{N}_1\right), \quad \mathbf{G}(s) = \mathbf{C}_2(s) - \mathbf{1}, \tag{4.7}$$

gdzie $\mathscr{G}$ jest funkcjonałem skalarnej funkcji $g_1(s)$ i tensorowej funkcji $\mathbf{G}(s)$ oraz funkcją tensora $\mathbf{N}_1$.

Jeśli przyjmiemy, że ruch oznaczony wskaźnikiem 2 jest ruchem małym, w sensie historii deformacji określonej odpowiednią normą $||\mathbf{G}(s)||$, zastosowanie zasady zanikającej pamięci (por. [1, 3]), przy jednoczesnych założeniach odnośnie różniczkowalności funkcjonału $\mathscr{G}$, prowadzi do zależności:

$$\bar{\mathbf{T}}_E(t) = \overset{\infty}{\underset{s=0}{\mathscr{G}}} \left(g_1(s), \mathbf{0}; \mathbf{N}_1\right), \tag{4.8}$$

$$\Delta\mathbf{T}_E(t) = \delta_{\mathbf{G}} \overset{\infty}{\underset{s=0}{\mathscr{G}}} \left(g_1(s)|\mathbf{G}(s); \mathbf{N}_1\right), \tag{4.9}$$

gdzie $\bar{\mathbf{T}}_E$ oznacza ekstra-naprężenie odpowiadające przepływowi podstawowemu oznaczonemu wskaźnikiem 1, $\Delta\mathbf{T}_E$ — przyrost ekstra-naprężenia wskutek nałożenia przepływu dodatkowego oznaczonego wskaźnikiem 2, przy czym $\delta_{\mathbf{G}}\mathscr{G}$ jest funkcjonałem liniowym względem argumentu $\mathbf{G}(s)$. Dla małych dodatkowych przepływów człony wyższych rzędów mogą być pominięte.

Dotychczasowe rozważania nosiły charakter dość ogólny i nie ograniczały istotnie klasy przepływów podstawowych i dodatkowych. Są one również słuszne dla różnych typów przepływów niewiskozymetrycznych z proporcjonalną historią deformacji (por. [2]).

Załóżmy w dalszym ciągu, że przepływ podstawowy jest ustalonym przepływem wiskozymetrycznym, dla którego (por. [1,46])

$$\operatorname{tr}\mathbf{N}_1 = \operatorname{tr}\mathbf{N}_1^2 = 0, \qquad \operatorname{tr}\mathbf{N}_1\mathbf{N}_1^T = \varkappa^2, \tag{4.10}$$

gdzie $\varkappa$ oznacza odpowiedni parametr ścinania (szybkość ścinania dla przepływu ścinającego). Wówczas dla ustalonego przepływu podstawowego

$$\bar{\mathbf{T}}_E(t) = \eta(\varkappa)(\mathbf{N}_1 + \mathbf{N}_1^T) + \frac{\sigma_1(\varkappa)}{\varkappa^2}\mathbf{N}_1\mathbf{N}_1^T + \frac{\sigma_2(\varkappa)}{\varkappa^2}\mathbf{N}_1^T\mathbf{N}_1, \tag{4.11}$$

gdzie $\eta(\varkappa)$ oznacza funkcję lepkości (lepkość pozorną), zaś $\sigma_1(\varkappa)$ i $\sigma_2(\varkappa)$ — odpowiednie funkcje różnic naprężeń normalnych (por. [46]).

Ponieważ funkcjonał występujący w (4.9) może być zawsze przedstawiony w postaci całkowej, przyrost ekstra-naprężenia wywołany ruchem dodatkowym przyjmie ostatecznie postać

$$\begin{aligned}\Delta\mathbf{T}_E(t) = \int_0^\infty \{&\psi_0\mathbf{G} + \psi_1(\mathbf{G}(\mathbf{N}_1+\mathbf{N}_1^T) + (\mathbf{N}_1+\mathbf{N}_1^T)\mathbf{G}) + \\ &+\psi_2(\mathbf{G}\mathbf{N}_1^T\mathbf{N}_1 + \mathbf{N}_1^T\mathbf{N}_1\mathbf{G}) + \psi_3(\mathbf{G}\mathbf{N}_1\mathbf{N}_1^T + \mathbf{N}_1\mathbf{N}_1^T\mathbf{G}) + \\ &+\psi_4(\mathbf{N}_1\mathbf{G} + \mathbf{G}\mathbf{N}_1^T) + \psi_5(\mathbf{G}\mathbf{N}_1 + \mathbf{N}_1^T\mathbf{G}) + \psi_6\mathbf{N}_1\mathbf{G}\mathbf{N}_1^T + \\ &+\psi_7(\mathbf{N}_1\mathbf{G}\mathbf{N}_1 + \mathbf{N}_1^T\mathbf{G}\mathbf{N}_1^T) + \psi_8(\mathbf{N}_1+\mathbf{N}_1^T)\operatorname{tr}(\mathbf{N}_1\mathbf{G}) + \psi_9\mathbf{N}_1^T\mathbf{N}_1\operatorname{tr}(\mathbf{N}_1\mathbf{G}) + \\ &+\psi_{10}(\mathbf{N}_1+\mathbf{N}_1^T)\operatorname{tr}(\mathbf{N}_1\mathbf{G}\mathbf{N}_1^T) + \psi_{11}\mathbf{N}_1^T\mathbf{N}_1\operatorname{tr}(\mathbf{N}_1\mathbf{G}\mathbf{N}_1^T)\}\,ds,\end{aligned} \tag{4.12}$$

gdzie $\psi_i (i = 0, 1, ..., 11)$ należy rozumieć jako funkcje materiałowe zależne od $g_1(s)$ i $\varkappa^2$, tj. $\psi_i = \psi_i(g_1(s), \varkappa^2)$, zaś $\mathbf{G} \equiv \mathbf{G}(s)$. Rozważania prowadzące do reprezentacji (3.12) oraz wszystkie redukcje, których należało dokonać w celu otrzymania 12 funkcji materiałowych ψ_i, zostały szczegółowo przedstawione w pracy [3].

Równania (4.12) są w pewnym sensie równoważne zależnościom uzyskanym przez PIPKINA [47] oraz zależnościom wynikającym z przedstawionej przez PIPKINA i OWENA [29] teorii «przepływów bliskich do wiskozymetrycznych». Mniejsza o jeden (12 zamiast 13) liczba niezależnych funkcji materiałowych ψ_i wynika z dodatkowo przyjętego przez nas warunku komutacji dla $\mathbf{M}_1$ i $\mathbf{M}_2$, lub dla $\mathbf{N}_1$ i $\mathbf{N}_2$.

Jeśli ruch dodatkowy jest przepływem wiskozymetrycznym typu *oscylacyjnego* (oscylacje harmoniczne), to

$$\mathbf{G}(s) = g_2(s)(\mathbf{N}_2+\mathbf{N}_2^T)+g_2^2(s)\mathbf{N}_2^T\mathbf{N}_2, \quad \mathbf{N}_2^2 = \mathbf{0}, \tag{4.13}$$

gdzie

$$g_2(s) = ie^{i\omega t}(1-e^{-i\omega s}), \quad g_2(s)g_2(s) = -e^{2i\omega t}(1-e^{-i\omega s})(1-e^{-i\omega s}), \tag{4.14}$$

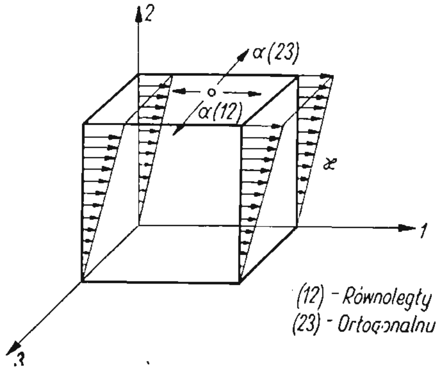
przy czym

$$k_2(\tau) = -ie^{i\omega\tau}, \quad k_2(0) = 0, \quad \dot{k}_2(\tau) = \omega e^{i\omega\tau}. \tag{4.15}$$

W wyrażeniach powyższych tylko rzeczywiste części funkcji są istotne, zaś ω oznacza częstość kątową oscylacji.

5. Przepływy złożone z ustalonego przepływu ścinającego i małych oscylacji ścinających

Rozważania punktu poprzedniego mogą stanowić podstawę dla badania własności dynamicznych przepływu złożonego z ustalonego ścinania oraz małych dodatkowych zaburzeń ścinających — zmiennych harmonicznie w czasie. Z zależności (4.11) i (4.12) widać, że przyrosty ekstra-naprężenia $\Delta\mathbf{T}_E$ zależą, poprzez funkcje materiałowe ψ_i, od parametru $\varkappa$ charakteryzującego ustalony ruch podstawowy.



Rys. 2. Porównanie przepływu równoległego z ortogonalnym

Jeśli ruchy składowe są typu ścinającego, istnieją dwie możliwości: albo dodatkowe ścinanie zachodzi w płaszczyźnie równoległej do kierunku przepływu podstawowego, albo też w płaszczyźnie prostopadłej (ortogonalnej) do płaszczyzny przepływu podstawowego (por. [16,48]). Możliwości takie przedstawiono graficznie na rys. 2. W dalszym ciągu przedyskutujemy je po kolei.

5.1. Przepływy równoległe. Dla przepływów równoległych (por. rys. 2), mamy we współrzędnych kartezjańskich:

$$
[\mathrm{N}_1] = \begin{bmatrix} 0 & \varkappa & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad [\mathrm{N}_2] = \begin{bmatrix} 0 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathrm{N}_1\mathrm{N}_2 = \mathrm{N}_2\mathrm{N}_1, \tag{5.1.1}
$$

gdzie $\varkappa$ i α oznaczają gradienty ścinania odpowiednio dla przepływu podstawowego i dodatkowego. Zakładamy, jak poprzednio, że przepływ podstawowy jest ustalony, zaś przepływ dodatkowy — oscylacyjny.

Ograniczając się do wyrazów liniowych względem amplitudy zaburzeń α, na podstawie (4 12), $(4.7)_2$, (4.3) i (5.1.1), otrzymamy dla przyrostów ekstra-naprężenia (por. [3]):

$$
\begin{aligned}
&\Delta T_E^{23} = \Delta T_E^{13} = 0, \\
&\Delta T_E^{12} = \int_0^{\infty} (\psi_0 + \varkappa^2\psi_2 + \varkappa^2\psi_3 + \varkappa^2\psi_7 + \varkappa^2\psi_8) g_2(s)\alpha ds, \\
&\Delta T_E^{11} = \int^{\infty} 2\varkappa(\psi_1 + \psi_4) g_2(s)\alpha ds, \\
&\Delta T_E^{22} = \int_0^{\infty} 2\varkappa(\psi_1 + \psi_5 + \varkappa^2\psi_9) g_2(s)\alpha ds, \\
&\Delta T_E^{33} = 0,
\end{aligned} \tag{5.1.2}
$$

przy czym funkcje ψ_i mają postać $\psi_i = \psi_i(-s, \varkappa^2)$. Ponieważ funkcje ψ_i są parzyste względem $\varkappa$, zmiana kierunku przepływu podstawowego nie zmienia znaku ΔT_E^{12}, natomiast zmienia znak przyrostów naprężeń normalnych.

Zależności (5.1.2) mogą stanowić formalną podstawę do określania własności materiałowych cieczy, tj. określania odpowiednich funkcji ψ_i. Z doświadczalnego punktu widzenia, problem nie wydaje się łatwy; pewne uproszczenia teoretyczne wprowadza założenie małych gradientów $\varkappa$, co z kolei powoduje dodatkowe trudności przy realizacji doświadczeń.

W celu zbadania wpływu $\varkappa$ na własności dynamiczne, przynajmniej dla małych wartości częstości kątowej ω, wprowadzimy pojęcia zespolonej lepkości dynamicznej, zespolonego modułu dynamicznego i zespolonego modułu dynamicznego dla różnicy naprężeń normalnych, w sposób następujący (porównaj np. [49]):

$$
\mu_{12}^*(\varkappa, \omega) = \mu'_{12} - i\mu''_{12} = \frac{1}{\alpha\omega \exp i\omega t} \Delta T_E^{12}, \tag{5.1.3}
$$

$$
G_{12}^*(\varkappa, \omega) = G'_{12} + iG''_{12} = -\frac{1}{i\alpha \exp i\omega t} \Delta T_E^{12}, \tag{5.1.4}
$$

$$
H^*(\varkappa, \omega) = H' + iH'' = -\frac{1}{i\alpha \exp i\omega t} (\Delta T_E^{11} - \Delta T_E^{22}), \tag{5.1.5}
$$

gdzie uwzględniliśmy (4.15). Podstawiając $(4.14)_1$ do (4.1.2), korzystając z definicji (5.1.3)–(5.1.5) oraz przechodząc do granicy dla $\omega \to 0$, otrzymamy:

$$\lim_{\omega\to 0} \mu'_{12}(\varkappa, \omega) = -\int_0^\infty (\psi_0+\varkappa^2\psi_2+\varkappa^2\psi_3+\varkappa^2\psi_7+\varkappa^2\psi_8)s\,ds, \tag{5.1.6}$$

$$\lim_{\omega\to 0} G'_{12}(\varkappa, \omega) = 0, \tag{5.1.7}$$

$$\lim_{\omega\to 0} \frac{H''(\varkappa, \omega)}{\omega} = -\int_0^\infty 2\varkappa\left(\psi_4-\psi_5-\frac{1}{2}\varkappa\psi_9\right)s\,ds, \tag{5.1.8}$$

gdzie μ'_{12} jest rzeczywistą lepkością dynamiczną, G'_{12} jest rzeczywistym modułem dynamicznym, a H'' — urojoną częścią dynamicznego modułu różnicy naprężeń normalnych.

Biorąc ponadto pod uwagę relacje zgodności wyprowadzone przez PIPKINA [29, 48][2)], otrzymamy również, że

$$\lim_{\omega\to 0} \mu'_{12}(\varkappa, \omega) = \frac{d\tau(\varkappa)}{d\varkappa} = \eta(\varkappa)\left(1+\frac{d\ln\eta}{d\ln\varkappa}\right), \tag{5.1.9}$$

$$\lim_{\omega\to 0} \frac{H''(\varkappa, \omega)}{\omega} = \frac{d}{d\varkappa}[\sigma_1(\varkappa)-\sigma_2(\varkappa)], \tag{5.1.10}$$

gdzie $\tau(\varkappa) = \varkappa\eta(\varkappa)$ oznacza funkcję naprężenia ścinającego, zaś $\sigma_1(\varkappa)$ i $\sigma_2(\varkappa)$ — funkcje różnic naprężeń normalnych w przepływie podstawowym [por. (4.11)]. Pierwszy z powyższych związków jest formalnie zgodny z wynikami innych prac (por. [48, 16, 31]), podczas gdy drugi jest analogiczny do relacji R-3 na liście BERNSTEINA [34], obejmującej tzw. zależności reologiczne (porównaj p. 7).

Jeszcze jeden związek może być wyprowadzony dla nieściśliwych cieczy prostych w przypadku, gdy $\omega \to 0$ i $\varkappa \to 0$. Na podstawie teorii cieczy rzędu drugiego, COLEMAN i MARKOVITZ [19] pokazali, że [por. wzór (2.7)]

$$\lim_{\omega\to 0} \frac{G'(\omega)}{\omega^2} = \lim_{\varkappa\to 0} \frac{\sigma_1(\varkappa)-\sigma_2(\varkappa)}{2\varkappa^2}, \tag{5.1.11}$$

gdzie $G'(\omega)$ oznacza moduł zachowawczy dla przepływu wyłącznie oscylacyjnego.

W naszym przypadku mamy

$$\lim_{\omega\to 0} \frac{G'_{12}(\varkappa, \omega)}{\omega^2} = -\frac{1}{2}\int_0^\infty (\psi_0+\varkappa^2\psi_2+\varkappa^2\psi_3+\varkappa^2\psi_7+\varkappa^2\psi_8)s^2\,ds. \tag{5.1.12}$$

W założeniu, że funkcje ψ_i nie są osobliwe względem argumentu $\varkappa^2$ oraz ponieważ

$$\lim_{\varkappa\to 0} \frac{\sigma_1-\sigma_2}{\varkappa^2} = \lim_{\varkappa\to 0} \frac{d}{dx}\left(\frac{\sigma_1-\sigma_2}{\varkappa}\right), \tag{5.1.13}$$

dochodzimy ostatecznie do związku

$$\lim_{\varkappa\to 0} -\int_0^\infty \psi_0(-s, \varkappa^2)s^2\,ds = \lim_{\varkappa\to 0} \frac{d}{d\varkappa}\left(\frac{(\sigma_1(\varkappa)-\sigma_2(\varkappa)}{\varkappa}\right), \tag{5.1.14}$$

---

2) Relacje zgodności mogą być wyprowadzone w sposób podobny do [48], z rozważenia przypadku ruchu dodatkowego jako infinitezymalnego przyrostu ustalonego ruchu podstawowego.

którego lewa strona jest niczym innym, jak graniczną wartością drugiego momentu funkcji relaksacji ψ_0.

5.2. Przepływy ortogonalne. Dla przepływów ortogonalnych (porównaj rys. 2), mamy w kartezjańskim układzie współrzędnych:

$$(5.2.1)\qquad [\mathbf{N}_1] = \begin{bmatrix} 0 & \varkappa & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad [\mathbf{N}_2] = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{N}_1\mathbf{N}_2 = \mathbf{N}_2\mathbf{N}_1,$$

gdzie $\varkappa$ i α oznaczają gradienty ścinania odpowiednio dla przepływu podstawowego i dodatkowego.

Postępując podobnie, jak w punkcie poprzednim, otrzymamy dla przyrostów ekstra-naprężenia (por. [3]):

$$(5.2.2)\qquad \begin{aligned} \Delta T_E^{23} &= \int_0^\infty (\psi_0+\varkappa^2\psi_2+\varkappa^2\psi_3)g_2(s)\alpha ds, \\ \Delta T_E^{13} &= \int_0^\infty \varkappa(\psi_1+\psi_4)g_2(s)\alpha ds, \\ \Delta T_E^{12} &= 0, \\ \Delta T_E^{11} &= \Delta T_E^{22} = \Delta T_E^{33} = 0, \end{aligned}$$

a zatem tylko przyrosty naprężeń ścinających. Zmiana zwrotu przepływu podstawowego nie zmienia znaku ΔT_E^{23}, tj. naprężenia w płaszczyźnie przepływu dodatkowego, natomiast zmienia znak ΔT_E^{13}, tj. przyrostu naprężenia w płaszczyźnie, która nie jest płaszczyzną przepływu podstawowego, ani też przepływu dodatkowego. Wyrażenia (5.2.2) są całkowicie odmienne od wyrażeń (5.1.2), chociaż niektóre funkcje podcałkowe występują w bardzo zbliżonej postaci. Liczba różnych funkcji typu ψ_i wynosi obecnie 5, zamiast 9 dla przepływu równoległego.

W celu zbadania wpływu $\varkappa$ na własności dynamiczne przy małych wartościach ω, postępujemy podobnie, jak w p. 5.1. Wprowadzając dwie zespolone lepkości dynamiczne, w myśl definicji podobnych do (5.1.3) (por. [3]) oraz przechodząc do granicy $\omega \to 0$, otrzymamy ostatecznie:

$$(5.2.3)\qquad \lim_{\omega\to 0}\eta'_{23}(\varkappa,\omega) = -\int_0^\infty (\psi_0+\varkappa^2\psi_2+\varkappa^2\psi_3)sds,$$

$$(5.2.4)\qquad \lim_{\omega\to 0}G'_{23}(\varkappa\ \omega) = \lim_{\omega\to 0}G'_{13}(\varkappa,\omega) = 0,$$

$$(5.2.5)\qquad \lim_{\omega\to 0}\eta'_{13}(\varkappa,\omega) = -\int_0^\infty \varkappa(\psi_1+\psi_4)sds,$$

gdzie η'_{23} jest rzeczywistą lepkością dynamiczną w płaszczyźnie przepływu dodatkowego (23), η'_{13} — taką samą lepkością w płaszczyźnie (13), a G'_{23} i G'_{13} — rzeczywistymi modułami dynamicznymi w tych płaszczyznach.

Biorąc pod uwagę relacje zgodności wyprowadzone przez PIPKINA [48], mamy również

$$\lim_{\omega \to 0} \eta'_{23}(\varkappa, \omega) = \frac{\tau(\varkappa)}{\varkappa} = \eta(\varkappa), \tag{5.2.6}$$

$$\lim_{\omega \to 0} \eta'_{13}(\varkappa, \omega) = \frac{\sigma_1(\varkappa)}{\varkappa}, \tag{5.2.7}$$

gdzie $\tau(\varkappa)$ oznacza funkcję naprężenia ścinającego, zaś $\sigma_1(\varkappa)$ — funkcję pierwszej różnicy naprężeń normalnych w przepływie podstawowym [por. (4.11)].

Zależność (5.2.6) dobrze opisuje znaną własność funkcji lepkości dynamicznej (por. [10, 48]). Natomiast zależność (5.2.7) nie występuje na liście związków reologicznych podanych przez TANNERA i WILLIAMSA [33] (porównaj p. 7). Zależności (5.2.6) i (5.2.7) są jedynymi zależnościami wynikającymi, dla rozważanego przepływu, z relacji zgodności Pipkina.

Związek podobny do (5.1.14) wyprowadza się na podstawie zależności

$$\lim_{\omega \to 0} \frac{G'_{23}(\varkappa, \omega)}{\omega^2} = -\frac{1}{2} \int_0^\infty (\psi_0 + \varkappa^2 \psi_2 + \varkappa^2 \psi_3) s^2 ds. \tag{5.2.8}$$

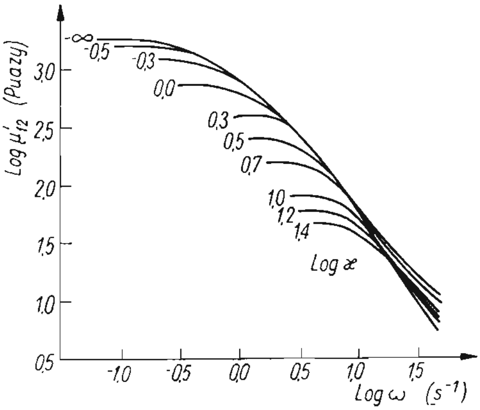
Stosując, jak poprzednio, odpowiednie przejścia graniczne otrzymamy

$$\lim_{\varkappa \to 0} - \int_0^\infty \psi_0(-s, \varkappa^2) s^2 ds = \lim_{\varkappa \to 0} \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\varkappa^2}. \tag{5.2.9}$$

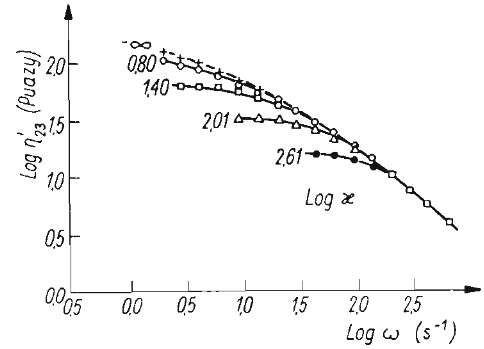
Przedstawione w niniejszym punkcie związki mogą być w zasadzie poddane weryfikacji doświadczalnej. Ponieważ dotyczą one z reguły granicznych wartości dla $\omega \to 0$, przeprowadzenie odpowiednich eksperymentów przy małych częstościach kątowych jest trudne i często nie zapewnia wystarczającej dokładności pomiarów. Istniejące jednak dane doświadczalne, zawarte w pracach wymienionych na wstępie p. 3, pozwalają na ogólną analizę wpływu ustalonej szybkości ścinania na własności dynamiczne przepływu złożonego przy dużych i małych częstościach kątowych. Należy przy tym pamiętać, że dane doświadczalne otrzymano w różnych eksperymentach i dla różnych rodzajów materiałów. Tylko nieliczne badania miały na celu wykazanie słuszności takich lub innych związków.

Większość wymienionych poprzednio prac dotyczyła przepływów równoległych (por. [37, 38, 39, 40, 44, 45]), badanych za pomocą urządzeń typu reogoniometru Weissenberga. Tylko nieliczne prace zajmowały się przepływami ortogonalnymi (por. [41–43]) realizowanymi w przyrządach typu współosiowych cylindrów, z których jeden wykonywał dodatkowy ruch drgający w kierunku swojej osi. Szczegółowe omówienie wyników badań doświadczalnych zawarte jest w pracy BOOIJA [16], gdzie również dokonano porównania eksperymentów z teorią molekularną zaproponowaną przez autora.

Dla przepływów równoległych odpowiednie krzywe lepkości dynamicznej $\mu'_{12}(\varkappa, \omega)$, lub wielkości $G''_{12}(\varkappa, \omega)/\omega$, zależą istotnie od zmieniającej się szybkości ścinania $\varkappa$. Lepkość dynamiczna jest tym mniejsza, im większa jest szybkość ścinania (porównaj rys. 3). Prawie wszystkie doświadczenia wykazują, że lepkość dynamiczna dla $\omega \to 0$ jest mniejsza od odpowiednich wartości lepkości pozornej $\eta(\varkappa)$; jest to zgodne jakościowo z charakterem związku (5.1.9). Porównanie wyników, przeprowadzone przez BOOIJA [16], wykazało również ilościową zgodność (5.1.9) z przebiegiem krzywych doświadczalnych. Fakt ten



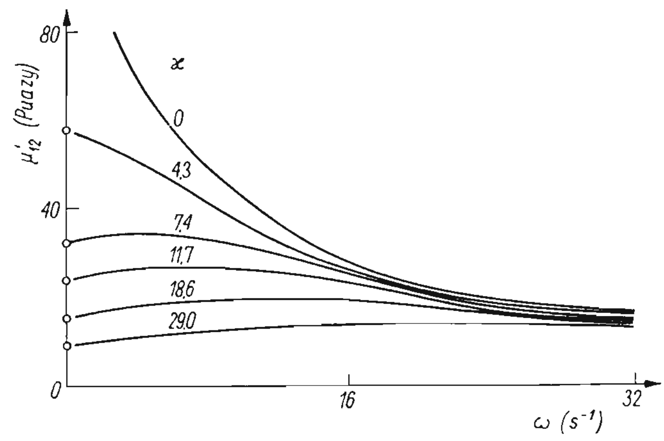
Rys. 3. Lepkość dynamiczna $\mu'_{12}(\varkappa, \omega) = G''_{12}(\varkappa, \omega)\omega^{-1}$ w funkcji częstości kątowej ω przy podanych wartościach $\log \varkappa$. Roztwór dwulaurynianu glinu. Według [16]



Rys. 4. Lepkość dynamiczna $\eta'_{23}(\varkappa, \omega) = G''_{23}(\varkappa, \omega)\omega^{-1}$ w funkcji częstości kątowej ω przy podanych wartościach $\log \varkappa$. Roztwór poliizobutylenu. Według [16, 42]

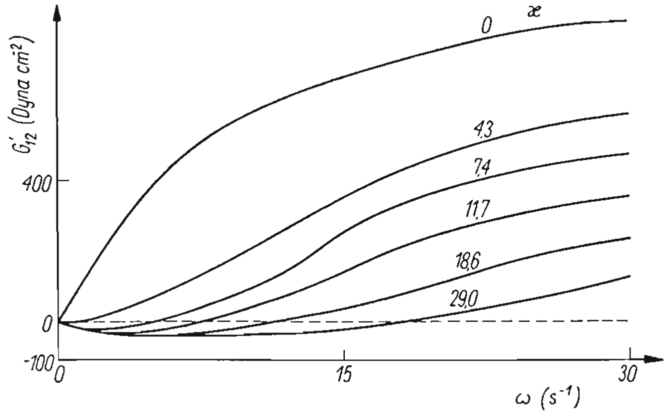
potwierdzają także badania JONESA i WALTERSA [31] przeprowadzone dla stosunkowo niskich, mniejszych od odpowiednich $\varkappa$, wartości częstości kątowych ω (porównaj rys. 5 i 6).

Badania doświadczalne lepkości dynamicznych dla różnicy naprężeń normalnych (por. [16, 40]) wykazują, że część rzeczywista $N'(\varkappa, \omega) = H''(\varkappa, \omega)\omega^{-1}$ zmniejsza się istotnie ze wzrostem szybkości ścinania $\varkappa$, posiadając maksima przy określonych war-

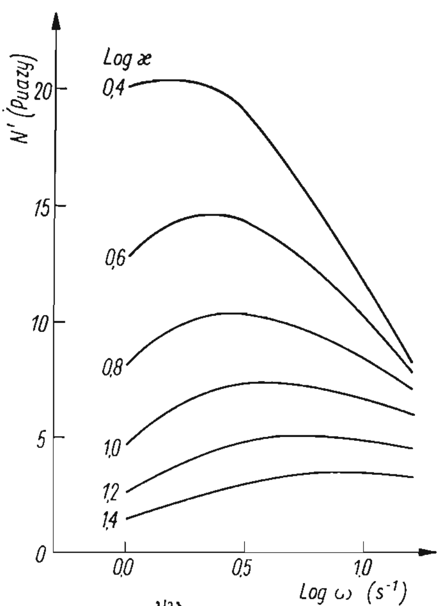


Rys. 5 Lepkość dynamiczna $\mu'_{12}(\varkappa, \omega)$ w funkcji częstości kątowej ω przy podanych wartościach $\varkappa$. Roztwór poliakryloamidu. Według [31]

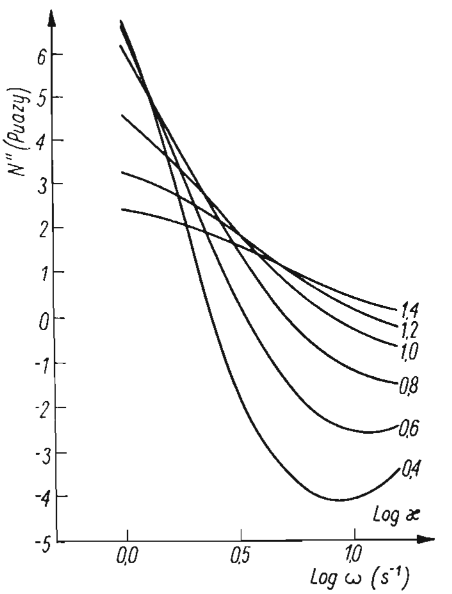
tościach ω (porównaj rys. 7). Część urojona $N''(\varkappa, \omega) = H'(\varkappa, \omega)\omega^{-1}$ w zasadzie rośnie ze wzrostem $\varkappa$, chociaż dla małych $\varkappa$ przyjmuje wartości ujemne oraz posiada wyraźne minima (porównaj rys. 8). Dane te mają istotne znaczenie dla ewentualnej weryfikacji (5.1.10).



Rys. 6. Moduł dynamiczny $G'_{12}(\varkappa, \omega)$ w funkcji częstości kątowej ω przy podanych wartościach $\varkappa$. Roztwór poliakryloamidu. Według [31]



Rys. 7. Rzeczywista część dynamicznej lepkości dla naprężeń normalnych $N'(\varkappa, \omega) = H''(\varkappa, \omega)\omega^{-1}$ w funkcji częstości kątowej ω przy podanych wartościach log $\varkappa$. Roztwór kopolimeru etylenu-propylenu. Według [16]



Rys. 8. Urojona część dynamicznej lepkości dla naprężeń normalnych $N''(\varkappa, \omega) = H'(\varkappa, \omega)\omega^{-1}$ w funkcji częstości kątowej ω przy podanych wartościach log $\varkappa$. Roztwór kopolimeru etylenu-propylenu. Według [16]

Dla przepływów ortogonalnych ogólny charakter krzywych lepkości dynamicznej jest podobny do przypadku przepływów równoległych, chociaż wpływ wzrastających $\varkappa$ jest wyraźnie mniejszy (porównaj rys. 4). Doświadczenia wykazują również, że graniczna lepkość $\eta'_{23}(\varkappa, \omega)$ (dla $\omega \to 0$) jest znacznie większa niż graniczne $\mu'_{12}(\varkappa, \omega)$ określone w przepływach równoległych, a nawet większa niż lepkość pozorna $\eta(\varkappa)$ wynikająca ze związku (5.2.6). W obecnym stanie eksperymentów trudno jest stwierdzić obiektywnie, czy «anomalia» powyższego typu zależy od struktury materiału, czy też wiąże się z niedokładnością pomiarów.

6. Wpływ małych oscylujących zaburzeń ścinających na własności ustalonego przepływu ścinającego

W poprzednich rozważaniach interesowaliśmy się bezpośrednio lub pośrednio wpływem ustalonej szybkości ścinania na dynamiczne charakterystyki przepływu złożonego. Jak wykazali Jones i Walters [31], zagadnienie odwrotne nie jest trywialne i prowadzi do interesujących wyników.

W celu rozważenia wpływu małych oscylujących zaburzeń należy rozważyć, zamiast liniowych α przyrostów ekstra-naprężeń określonych przez (5.1.2) i (5.2.2), pełne przyrosty tych wielkości zachowując w (4.12) człony rzędu $O(\alpha^2)$.

Dla przepływu równoległego łatwo zauważyć, że ewentualna zmiana średniego przyrostu ekstra-naprężenia ΔT_E^{12} jest określona całką następującą:

$$\int_0^\infty \varkappa(\psi_1+\psi_4+\varkappa^2\psi_{10})\alpha^2 g_2(s)g_2(s)\,ds, \tag{6.1}$$

gdzie funkcje $g_2(s)$ mają postać (4.14). Biorąc pod uwagę, że

$$\mathrm{Re}(g_2)\,\mathrm{Re}(g_2) = \frac{1}{2}\,[\mathrm{Re}(g_2^2)+\mathrm{Re}(g_2\bar{g}_2)], \tag{6.2}$$

gdzie Re oznacza część rzeczywistą, kreska zaś u góry oznacza funkcję sprzężoną, otrzymamy

$$\langle\Delta T_E^{12}\rangle = \frac{1}{2}\alpha^2\int_0^\infty \varkappa(\psi_1+\psi_4+\varkappa^2\psi_{10})(1-e^{-i\omega s})(1-e^{i\omega s})\,ds, \tag{6.3}$$

przy czym $\langle\ \rangle$ oznacza średni przyrost.

Oznaczając przez $\varepsilon = \alpha\omega/\varkappa$ mały bezwymiarowy parametr charakteryzujący amplitudę oscylacji[3], na podstawie (6.3) określamy następujące wartości graniczne (por. [3]):

$$\lim_{\omega\to 0}\langle\Delta T_E^{12}\rangle = 0 \quad \text{dla} \quad \varkappa = \text{const}, \tag{6.4}$$

$$\lim_{\omega\to 0}\langle\Delta T_E^{12}\rangle = \frac{\varepsilon^2\varkappa^3}{2}\int_0^\infty (\psi_1+\psi_4+\varkappa^2\psi_{10})s^2\,ds \quad \text{dla} \quad \varepsilon = \text{const}. \tag{6.5}$$

[3] Jeśli α jest amplitudą kątową w ruchu obrotowym (por. [31]), ε oznacza stosunek amplitudy prędkości ruchu dodatkowego $\alpha\omega$ do szybkości ścinania $\varkappa$ w przepływie podstawowym.

Podstawiając w (4.12) człony proporcjonalne do α^2, można również określić zmiany średnich przyrostów naprężeń normalnych ΔT_E^{11} i ΔT_E^{22}. Postępując, podobnie jak poprzednio, otrzymamy:

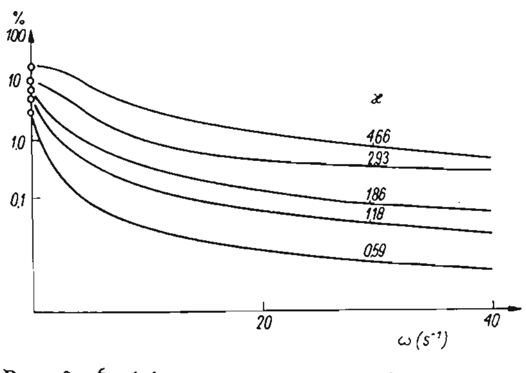
$$\lim_{\omega\to 0}\langle \Delta T_E^{11}\rangle = \lim_{\omega\to 0}\langle \Delta T_E^{22}\rangle = 0 \quad \text{dla} \quad \varkappa = \text{const}, \tag{6.6}$$

$$\lim_{\omega\to 0}\langle \Delta T_E^{11}\rangle = \frac{\varepsilon^2\varkappa^4}{2}\int_0^\infty \psi_6 s^2\,ds \quad \text{dla} \quad \varepsilon = \text{const}, \tag{6.7}$$

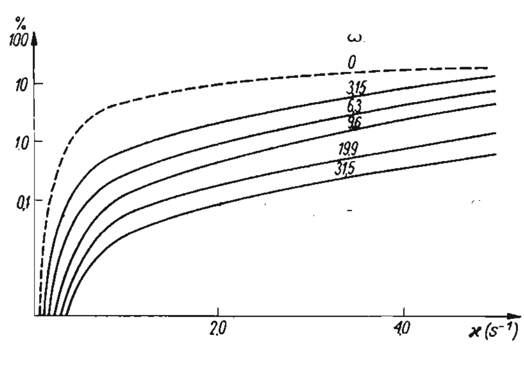
$$\lim_{\omega\to 0}\langle \Delta T_E^{22}\rangle = \frac{\varepsilon^2\varkappa^2}{2}\int_0^\infty (\psi_0+2\varkappa^2\psi_2+\varkappa^4\psi_{11})s^2\,ds.$$

Zależności (6.4)–(6.7) można interpretować w sposób następujący. Jeśli podstawowy przepływ ścinający jest realizowany ze ściśle stałą szybkością $\varkappa$, a przepływ dodatkowy nałożony jest równolegle z małą częstością kątową ω, to zarówno średnie przyrosty naprężeń ścinających, jak i normalnych są zerowe. Jeśli natomiast przepływ podstawowy zachodzi z dużą szybkością ścinania $\varkappa$, taką że stosunek amplitud $\alpha\omega/\varkappa$ jest mały i w przybliżeniu stały, to średnie przyrosty naprężeń ścinających i normalnych zmieniają się w myśl (6.5) i (6.7). Zmiany te istotnie zależą od szybkości ścinania i przy dużych $\varkappa$ mogą być znaczne.

Powyższe zjawiska zostały eksperymentalnie stwierdzone przez JONESA i WALTERSA [31], którzy w konkluzji zauważają, że małe zaburzenia ustalonego przepływu ścinającego mogą w sposób mierzalny wpływać na średnie naprężenia, momenty obrotowe itp. Dla ilustracji podajemy wyniki z pracy [31] opisujące procentowe zmniejszenie średniego momentu obrotowego w reometrze Weissenberga dla zmiennych wartości $\varkappa$ i ω (rys. 9, 10).



Rys. 9. Średni przyrost momentu obrotowego (naprężenie ΔT_E^{12}) w funkcji częstości kątowej ω przy podanych wartościach $\varkappa$; $\varepsilon = 0{,}0283$. Roztwór poliakryloamidu. Według [31]



Rys. 10. Średni przyrost momentu obrotowego (naprężenie ΔT_E^{12}) w funkcji szybkości ścinania $\varkappa$ przy podanych wartościach ω; $\varepsilon = 0{,}0283$. Roztwór poliakryloamidu. Według [31]

Dla przepływu ortogonalnego zasadnicze wyniki są bardzo podobne. Nie stwierdza się żadnych zmian przyrostów naprężeń ΔT_E^{13} i ΔT_E^{23}, podczas gdy zmiany ΔT_E^{12} określone są zależnościami identycznymi do (6.4), (6.5). Średnie przyrosty naprężeń normalnych wyrażają się w tym przypadku również wzorami (6.6), (6.7).

7. Zależności reologiczne dla cieczy typu BKZ

Niedawno BERNSTEIN i FOSDICK [34], dla przepływów równoległych, oraz TANNER i WILLIAMS [33], dla przepływów ortogonalnych, wyprowadzili pewne zależności obowiązujące dla nieściśliwej cieczy BKZ, tj. cieczy opisanej równaniami konstytutywnymi podanymi przez BERNSTEINA, KEARSLEYA i ZAPASA [36]. Należy podkreślić, że równania takiej cieczy stanowią szczególny przypadek równań funkcjonalnych nieściśliwej cieczy prostej (por. [1]). Równania cieczy BKZ, dzięki swej stosunkowej prostocie, są szeroko stosowane do opisu własności licznych cieczy lepkosprężystych.

W niniejszym punkcie ograniczymy się do zbadania dodatkowych związków, które zależności reologiczne implikują dla cieczy prostej. Innymi słowy, zbadamy jakie ograniczenia dla funkcji materiałowych ψ_i (porównaj p. 4) wynikają z zależności reologicznych.

Dla równoległych przepływów cieczy BKZ, autorzy pracy [34] udowodnili na drodze teoretycznej zależności następujące:

$$\lim_{\omega\to 0}\mu'_{12}(\varkappa,\omega) = \frac{d}{d\varkappa}\tau(\varkappa), \tag{7.1}$$

$$\lim_{\omega\to 0}\frac{2G'_{12}(\varkappa,\omega)}{\omega^2} = \frac{d}{d\varkappa}\left(\frac{\sigma_1(\varkappa)-\sigma_2(\varkappa)}{\varkappa}\right), \tag{7.2}$$

$$\lim_{\omega\to 0}\frac{H''(\varkappa,\omega)}{\omega} = \frac{d}{d\varkappa}[\sigma_1(\varkappa)-\sigma_2(\varkappa)], \tag{7.3}$$

$$\lim_{\omega\to\infty}H'(\varkappa,\omega) = \frac{d}{d\varkappa}[\varkappa\tau(\varkappa)], \tag{7.4}$$

gdzie $H^* = H'+iH''$ oznacza, jak poprzednio, moduł dynamiczny dla różnicy naprężeń normalnych $\Delta T_E^{11} - \Delta T_E^{22}$.

Zależności (7.1) i (7.3) obowiązują również dla nieściśliwej cieczy prostej; zostały one podane w p. 5. Zależności (7.2) i (7.4) obowiązują dla cieczy BKZ. Jeśli mają być spełnione dla cieczy prostej, to

$$-\int_0^\infty(\psi_0+\varkappa^2\psi_2+\varkappa^2\psi_3+\varkappa^2\psi_7+\varkappa^2\psi_8)s^2\,ds = \frac{d}{d\varkappa}\left(\frac{\sigma_1-\sigma_2}{\varkappa}\right), \tag{7.5}$$

$$-\int_0^\infty 2\varkappa(\psi_4-\psi_5-\varkappa^2\psi_9)\,ds = \varkappa\frac{d\tau(\varkappa)}{d\varkappa}+\tau(\varkappa) = \tau(\varkappa)\left(1+\frac{d\ln\tau}{d\ln\varkappa}\right), \tag{7.6}$$

gdzie w (7.6) wykorzystaliśmy twierdzenie Riemanna-Lesbegue'a.

Dla ortogonalnych przepływów cieczy BKZ, autorzy pracy [33] udowodnili na drodze teoretycznej zależności następujące:

$$\lim_{\omega\to 0}\eta'_{23}(\varkappa,\omega) = \frac{\tau(\varkappa)}{\varkappa} = \eta(\varkappa), \tag{7.7}$$

$$\lim_{\omega\to 6}\frac{G'_{23}(\varkappa,\omega)}{\omega^2} = \frac{\sigma_1(\varkappa)-\sigma_2(\varkappa)}{2\varkappa^2}. \tag{7.8}$$

Zależność (7.7) obowiązuje również dla nieściśliwej cieczy prostej; wyprowadzono ją w p. 5. Zależność (7.8) przypomina relację podaną przez COLEMANA i MARKOVITZA [19] [por. także wzór (2.7)], z tym, że po prawej stronie nie występuje granica dla $\varkappa \to 0$. Jeśli (7.8) ma być spełnione dla dowolnej nieściśliwej cieczy prostej, to

$$-\int_0^\infty (\psi_0+\varkappa^2\psi_2+\varkappa^2\psi_3)s^2 ds = \frac{\sigma_1-\sigma_2}{\varkappa^2}. \tag{7.9}$$

W niedawnym czasie BERNSTEIN [35] pokazał, że dla cieczy BKZ zespolone moduły lub lepkości dynamiczne w przepływach równoległych i ortogonalnych związane są relacją:

$$\mu_{12}^* = \eta_{23}^*+\varkappa\frac{\partial}{\partial\varkappa}\eta_{23}^*. \tag{7.10}$$

Przepisując (7.10) dla części rzeczywistych, przechodząc do granicy $\omega \to 0$ oraz podstawiając (5.1.8) i (5.2.6), uzyskujemy tożsamość.

Z porównania zależności (5.1.6) i (5.2.3) otrzymamy związek

$$\frac{d\tau(\varkappa)}{d\varkappa}-\frac{\tau(\varkappa)}{\varkappa} \equiv \varkappa\frac{d\eta(\varkappa)}{d\varkappa} = -\int_0^\infty \varkappa^2(\psi_7+\psi_8)s ds, \tag{7.11}$$

który obowiązuje dla cieczy prostych. Łatwo zauważyć, że (7.10) będzie spełnione, jeśli tylko

$$\frac{\partial}{\partial\varkappa}(\psi_0+\varkappa^2\psi_2+\varkappa^2\psi_3) = \varkappa(\psi_7+\psi_8) \tag{7.12}$$

dla dowolnego $\varkappa$ i s. Jest to bardzo szczególny związek między funkcjami materiałowymi.

Weryfikacja doświadczalna wszystkich dyskutowanych zależności jest bardzo trudna z uwagi na możliwość przeprowadzenia odpowiednich eksperymentów przy $\omega \to 0$, szczególnie w przypadku naprężeń normalnych.

O ile zależności (7.1) i (7.3) (R-1 i R-3 według [34]), obowiązujące dla cieczy prostej, zgadzają się stosunkowo dobrze z dostępnymi danymi doświadczalnymi, o tyle zależności (7.2) i (7.4) (R-2 i R-3 według [34]) nie zgadzają się zbyt dobrze z doświadczeniami dla różnych dotychczas badanych materiałów.

Prawe strony zależności (7.1), (7.3) i (7.4) są dodatnie dla wszystkich wartości $\varkappa$, podczas gdy prawa strona (7.2) jest ujemna, jeśli nachylenie krzywej $\log(\sigma_1-\sigma_2)$ w funkcji $\log\varkappa$ jest mniejsze od jedności. Wówczas moduł $G'_{12}(\varkappa,\omega)$ przybiera również wartości ujemne przy określonych parametrach $\varkappa$ i ω (porównaj rys. 6). Autorzy pracy [34] analizując wcześniejsze dane eksperymentalne, wysuwają zasadniczą zgodność związku (7.2) z doświadczeniem. Jednakże dokładniejsze zbadanie wyników doświadczalnych dla naprężeń normalnych skłoniło BOOIJA [16] do stwierdzenia, że związek (7.2) nie zgadza się z eksperymentem przeprowadzonym dla roztworów dwulaurynianu glinu oraz kopolimeru etylenu–propylenu o większym wagowo średnim ciężarze molekularnym.

8. Wnioski

Rozważania niniejszej pracy pozwalają na sformułowanie całego szeregu stwierdzeń i uogólnień. Przytoczymy obecnie najważniejsze z nich w formie następujących wniosków:

1. Nie istnieje wystarczająco ogólna teoria opisująca poprawnie obserwowane zależności między charakterystykami dynamicznymi i stacjonarnymi cieczy lepkosprężystych w przepływach ścinających. Znane z literatury związki, głównie empiryczne, noszą szczególny charakter i obowiązują w ograniczonych obszarach zmienności parametrów kinematycznych.

2. Ważnym zagadnieniem, zarówno z punktu widzenia teorii, jak i zastosowań w technologii, jest określenie wpływu parametrów opisujących ustalony przepływ podstawowy na dynamiczne własności przepływu zaburzonego, który powstał przez nałożenie małych dodatkowych oscylacji. Dla przepływów ścinających dysponujemy obecnie niezbyt licznymi lecz wiarygodnymi danymi doświadczalnymi.

3. Zachowanie się nieściśliwej cieczy prostej w przeplywach ścinających złożonych z przepływu ustalonego i małych dodatkowych oscylacji można całkowicie opisać 3 funkcjami wiskozymetrycznymi oraz 12 funkcjami materiałowymi zależnymi od częstości kątowej ruchu oscylacyjnego i szybkości ścinania ruchu podstawowego. Funkcje te wchodzą do równań konstytutywnych w postaci określonych kombinacji, wyznaczenie doświadczalne tych funkcji przedstawia istotną trudność.

4. Odpowiednie lepkości dynamiczne różnią się znacznie w przypadku zaburzeń rów-równoległych i przypadku zaburzeń ortogonalnych do przepływu podstawowego. Dla małych częstości kątowych lepkość dynamiczna w przepływie równoległym jest wyraźnie mniejsza niż w przepływie ortogonalnym. Podobne różnice obserwuje się dla lepkości lub modułów charakteryzujących naprężenia normalne.

5. Badania doświadczalne prowadzone za pomocą reogoniometru Weissenberga lub zmodyfikowanego aparatu typu Couette'a potwierdzają w zasadzie różnice we własnościach dynamicznych dla przepływów równoległych i ortogonalnych. Dla naprężeń normalnych dane doświadczalne są znacznie skromniejsze.

6. Drugim istotnym dla praktyki zagadnieniem jest wpływ małych oscylacji na średnie własności ustalonego przepływu ścinającego. Wpływ taki wynika z rozważań teoretycznych jako efekt drugiego rzędu oraz daje się stwierdzić doświadczalnie. W pewnych sytuacjach małe zaburzenia przepływu podstawowego mogą prowadzić do dużych, mierzalnych zmian średniego naprężenia ścinającego, średniego momentu obrotowego itp. Fakt ten może odgrywać istotną rolę w procesach przetwórstwa polimerów.

7. Funkcje materiałowe charakteryzujące przepływy złożone nie są całkowicie niezależne. W granicznych przypadkach małych częstości kątowych lub małych szybkości ścinania istnieją między funkcjami materiałowymi określone związki. Niektóre z nich dają się weryfikować doświadczalnie.

8. Dla niektórych szczególnych modeli cieczy lepkosprężystych, takich jak ciecze typu BKZ, wyprowadza się dodatkowe «zależności reologiczne» wiążące charakterystyki dynamiczne dla małych częstości kątowych z funkcją lepkości pozornej lub funkcjami naprężeń normalnych. Badania doświadczalne nie potwierdzają wszystkich zależności

omawianego typu. Z punktu widzenia bardziej ogólnych teorii, na przykład teorii cieczy prostych, «zależności reologiczne» prowadzą do dodatkowych ograniczeń na funkcje materiałowe.

9. W opinii autora tylko modele ogólne, o szerokim zakresie stosowalności, zasługują na głębszą analizę teoretyczną i podjęcie ewentualnych skomplikowanych doświadczeń; takie modele dają większe szanse prawidłowego opisu własności reologicznych cieczy w różnych rodzajach przepływów.

Literatura cytowana w tekście

1. C. TRUESDELL, W. NOLL, *The Non-Linear Field Theories of Mechanics*, Handbuch der Physik, vol. III/3, Berlin-Heidelberg-New York 1965.
2. S. ZAHORSKI, Arch. Mech. Stos., 5–6, **24** (1972) 681.
3. S. ZAHORSKI, Arch. Mech. Stos., 4, **25** (1973).
4. O. NAKADA, J. Phys. Soc. Japan, **15** (1960) 2280.
5. F. J. LOCKETT, M. E. GURTIN, Brown Univ., Div. Appl. Math., Report No 562 (30)/7, (1964).
6. F. J. LOCKETT, *Nonlinear Viscoelastic Solids*, London—New York 1972.
7. F. BUECHE, J. Chem. Phys., **22** (1954) 1570.
8. B. H. ZIMM, J. Chem. Phys., **24** (1956) 269.
9. Y. H. PAO, J. Appl. Phys., **28** (1957) 591.
10. R. ROSCOE, Brit. J. Appl. Phys., **15** (1964) 1095.
11. A. S. LODGE, *Elastic Liquids*, London—New York 1964.
12. M. YAMAMOTO, J. Phys. Soc. Japan, **11** (1956) 413; **12** (1957) 1148; **13** (1958) 1200.
13. W. W. GRAESLY, J. Chem. Phys., **43** (1965) 2696.
14. А. И. ЛЕОНОВ, Г. В. ВИНОГРАДОВ, Докл. Акад. Наук СССР, **155** (1964) 406.
15. R. I. TANNER, J. M. SIMMONS, Chem. Eng. Sci., **22** (1967) 1803.
16. M. C. BOOIJ, Ph. D. Thesis, Leiden 1970.
17. J. L. S. WALES, J. L. DEN OTTER, Rheol. Acta, **9** (1970) 115–119.
18. S. ONOGI, T. FUJII, H. KATO, S. OGIHARA, J. Phys. Chem., **68** (1964) 1598.
19. B. D. COLEMAN, H. MARKOVITZ, J. Appl. Phys., **35** (1964) 1.
20. K. OSAKI, M. TAMURA, T. KOTAKA, M. KURATA, J. Chem. Phys., **69** (1965) 3642.
21. W. PHILIPPOFF, J. Appl. Phys., **36** (1965) 3033.
22. J. L. DEN OTTER, Ph. D. Thesis, Leiden 1967.
23. J. W. C. ADAMSE, J. L. JANESCHITZ-KRIEGL, J. L. DEN OTTER, J. L. S. WALES, J. Polymer Sci., A2, **6** (1968) 781.
24. W. P. COX, E. H. MERZ, J. Polymer Sci., **28** (1958) 619.
25. T. W. DE WITT, H. MARKOVITZ, F. J. PADDEN, J. ZAPAS, J. Colloid Sci., **10** (1955) 174.
26. H. MARKOVITZ, B. WILLIAMSON, Trans. Soc. Rheology, **1** (1957) 25.
27. W. PHILIPPOFF, J. Appl. Phys., **25** (1954) 1102.
28. T. ARAI, Chem. High Polymers, **18** (1961) 292.
29. A. C. PIPKIN, D. R. OWEN, Phys. Fluids, **10** (1967) 836.
30. K. WALTERS, T. E. R. JONES, Proc. Vth Int. Congress Rheol., 1968, vol. IV, Kyoto 1970.
31. T. E. R. JONES, K. WALTERS, J. Phys. A: Gen. Phys., **4** (1971) 85.
32. B. BERNSTEIN, Int. J. Nonlinear Mech., **4** (1969) 183.
33. R. I. TANNER, G. WILLIAMS, Rheol. Acta, **10** (1971) 528.
34. B. BERNSTEIN, R. L. FOSDICK, Rheol. Acta, **9** (1970) 186.
35. B. BERNSTEIN, Rheol. Acta, **11** (1972) 210.
36. B. BERNSTEIN, E. A. KEARSLEY, L. ZAPAS, J. Res. Nat. Bur. Stand., B **68** (1964) 103.
37. K. OSAKI, M. TAMURA, M. KURATA, T. KOTAKA, J. Soc. Math. Sci., Japan **12** (1963) 339.
38. K. OSAKI, M. TAMURA, M. KURATA, T. KOTAKA, J. Phys. Chem., **69** (1965) 4183.

39. H. C. Booij, Rheol. Acta, **5** (1966) 215.
40. H. C. Booij, Rheol. Acta, **7** (1968) 202.
41. J. H. Simmons, J. Sci. Instrum., **43** (1966) 887.
42. J. H. Simmons, Ph. D. Thesis, Sydney 1967.
43. J. H. Simmons, Rheol. Acta, **7** (1968) 184.
44. S. Kuroiwa, M. Nakamura, Kobunshi Kagaku, **24** (1967) 807.
45. T. Kataoka, S. Ueda, J. Polymer Sci., A 2, **7** (1968) 475.
46. B. D. Coleman, H. Markovitz, W. Noll, *Viscometric Flows of Non-Newtonian Fluids*, Berlin-Heidelberg—New York 1966.
47. A. C. Pipkin, Rev. Modern Phys., **36** (1964) 1034.
48. A. C. Pipkin, Trans. Soc. Rheol., **12** (1968) 397.
49. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, New York-London 1961.

Р е з ю м е

ДИНАМИЧЕСКИЕ И СТАЦИОНАРНЫЕ СВОЙСТВА ВЯЗКО-УПРУГИХ ЖИДКОСТЕЙ В СЛОЖНЫХ ТЕЧЕНИЯХ СДВИГА

В статье рассмотрена теория сложных течений сдвига и дан краткий обзор основных экспериментальных результатов и явлений. Особое внимание обращено на поиски зависимости между динамическими и стационарными характеристиками жидкости. Исследовано влияние стационарного сдвига на динамические характеристики сложного течения. Обсуждены соотношения, справедливые для сложных течений, состоящих из установившегося сдвигового течения, на которое наложены малые дополнительные сдвиговые колебания. Теоретический анализ для несжимаемых простых жидкостей основан на теории составных течений с пропорциональной историей деформирования, предложенной автором (см. работы [2], [3]).

S u m m a r y

DYNAMIC AND STEADY-STATE PROPERTIES OF VISCOELASTIC FLUIDS IN SUPERPOSED SHEARING FLOWS

In the present paper a theory of superposed shearing flows is considered, and a brief review of the most important experimental results and statements is presented. Particular attention is paid to the problem of existence of relations between dynamic and steady-state properties, the problem of the effect of a steady shearing flow on dynamic characteristics of a combined flow, and the problem of relations valid for flows composed of a steady-state shear and small additional shear oscillations. The theoretical analysis for incompressible simple fluids is based on the theory of superposed flows with proportional stretch histories (cf. [2,3]) proposed by the author.

INSTYTUT PODSTAWOWYCH PROBLEMÓW TECHNIKI PAN

Praca została złożona w Redakcji dnia 9 lutego 1973 r.