

УДК 541.64:539.199

© 1992 г. В. С. Волков, В. Г. Куличихин

РЕОЛОГИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ
И ДИНАМИКА МАКРОМОЛЕКУЛ В АНИЗОТРОПНЫХ
ВЯЗКОУПРУГИХ ЖИДКОСТЯХ

Представлены определяющие уравнения анизотропных жидкостей, которые используются для описания реологических свойств низкомолекулярных и полимерных жидких кристаллов. Проведено исследование немарковской динамики макромолекулы в нематической вязкоупругой жидкости.

Одной из центральных проблем современной реологии полимеров является построение последовательной теории анизотропной вязкоупругости линейных и гребнеобразных ЖК-полимеров, исходя из определенных молекулярных представлений, отражающих специфику строения этих «кристаллических» жидкостей. Решение данной задачи требует выяснения фундаментальных законов взаимодействия и движения макромолекул в анизотропном полимерном окружении. Разумеется, речь идет не о том, чтобы учесть все детали взаимодействия. Имеется в виду выяснение некоторых общих механизмов взаимодействия, существенных при описании крупномасштабных движений макромолекул, определяющих основные реологические свойства ЖК-полимеров.

Основной целью большинства существующих молекулярно-кинетических теорий является описание линейной вязкоупругости изотропных гибкоцепных полимеров. Практически все они базируются на модели гауссовых субцепей. Эта модель макромолекулы была предложена Каргином и Слонимским [1], а спектр времен запаздывания для нее впервые рассчитан Готлибом и Волькенштейном [2]. В указанных работах, однако, не учитывалось броуновское движение макромолекул. Такой учет был сделан Раузом, что позволило определить на основе этой модели линейные вязкоупругие характеристики [3].

Следует отметить, что Волькенштейн, Готлиб и Рауз рассматривали эту теорию как теорию разбавленных растворов полимеров в вязкой ньютоновской жидкости. Другие исследователи — Каргин и Слонимский, Бики, Муни считали возможным использовать ее для описания вязкоупругости неразбавленных полимеров. Они полагали, что теория способна описать динамику макромолекул в среде себе подобных. Однако такое предположение является далеко не очевидным. Концепция вязкого окружения оказалась успешной лишь для полимеров невысокой ММ.

Объяснение релаксационных свойств высокомолекулярных полимеров и их концентрированных растворов более реалистически осуществляется в рамках концепции микровязкоупругости [4], которая учитывает релакса-

ционный характер взаимодействия макромолекул со своим макромолекулярным окружением. На основе этой концепции создана статистическая теория нелинейной вязкоупругости [5—7], которая объяснила основные нелинейные эффекты, наблюдавшиеся при течении расплавов монодисперсных полимеров, не используя сеточные представления. К числу наиболее принципиальных достижений данной теории следует отнести предсказание существования в полимерах высокой ММ новой релаксационной области — области аномально медленных релаксационных процессов с характерным временем релаксации $\tau \sim M^{4/4}$. Имеются экспериментальные данные, указывающие на существование таких очень медленных релаксационных процессов в полимерах высокой ММ [8, 9].

В молекулярной реологии ЖК-полимеров возникает необходимость изучения крупномасштабных движений полимерных молекул в анизотропном окружении. Здесь возможен существенный прогресс при учете релаксационных свойств анизотропного окружения макромолекул ЖК-полимеров. Такой подход требует значительных математических усложнений и представляет интересную самостоятельную проблему. С общих позиций задача сводится к рассмотрению крупномасштабной динамики гибких, полугибких и жестких макромолекул в анизотропных вязкоупругих жидкостях с различной симметрией, которыми можно моделировать реальное окружение макромолекул ЖК-полимеров.

Определяющие уравнения анизотропных жидкостей. Простейшей анизотропной жидкостью является жидкость Эриксена, определяющее уравнение которой он предложил в 1960 г. [10]. Для описания ориентации структурного континуума Эриксен вводит в каждой точке жидкости единичный вектор ориентации n , называемый директором. Напряжение σ_{ij} в такой простой несжимаемой анизотропной жидкости линейно зависит от градиента скорости и одновременно является нелинейной функцией директора

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + \mu n_i n_j + 2\eta_1 \gamma_{ij} + 2\eta_2 (\gamma_{ie} n_e n_j + \gamma_{je} n_e n_i) + \eta_3 \gamma_{em} n_e n_m n_i n_j,$$

где $p\delta_{ij}$ — изотропная часть тензора напряжений; γ_{ij} — тензор скоростей деформации; η_1, η_2, η_3 — реологические постоянные, имеющие размерность вязкости; μ характеризует предел текучести жидкости.

Ориентация директора определяется течением и зависит от градиента скорости. Простейшее определяющее уравнение для директора в предположении, что инерцией элементов микроструктуры анизотропной жидкости можно пренебречь, имеет вид

$$\dot{n}_i = \omega_{ij} n_j + \lambda (\gamma_{ie} n_e - \gamma_{em} n_e n_m n_i)$$

Здесь ω_{ij} — тензор вихря скорости. Точка над n означает индивидуальную производную по времени. При $|\lambda| \leq 1$ уравнение ориентации Эриксена совпадает с уравнениями движения жесткого эллипсоида вращения, взвешенного в изотропной вязкой жидкости. Это обстоятельство позволило использовать жидкость Эриксена при построении структурно-континуальной теории суспензий эллипсоидальных частиц [11]. Жидкость Эриксена применяется также для описания течений крови и развитых турбулентных потоков.

Идея континуума с внутренней структурой оказалась весьма перспективной при построении континуальной теории низкомолекулярных жидких кристаллов. В работах Лесли [12] жидкость Эриксена была приспособлена для описания динамических свойств нематических ЖК. Несжимаемая анизотропная жидкость Лесли — Эриксена определяется реологическим уравнением вида

$$\sigma'_{ij} = \alpha_1 \gamma_{em} n_e n_m n_i n_j + \alpha_2 N_i n_j + \alpha_3 N_j n_i + \alpha_4 \gamma_{ij} + \alpha_5 \gamma_{ie} n_e n_j + \alpha_6 \gamma_{je} n_e n_i,$$

где σ_{ij}' — анизотропная часть тензора напряжений. Коэффициенты α_i называются вязкостями Лесли. Они связаны одним соотношением Пароди $\alpha_2 + \alpha_3 = \alpha_6 - \alpha_5$. $N_i = n_i - \omega_e n_e$ — скорость директора относительно анизотропной жидкости. Определяющее уравнение для директора в этой теории имеет вид

$$\rho \ddot{n}_i = \gamma_1 N_i - \gamma_2 \omega_e n_e$$

(ρ — микроинерционная константа материала); $\gamma, \gamma_1, \gamma_2$ — материальные константы, определяемые соотношениями

$$\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2, \quad \gamma_2 = \alpha_6 - \alpha_5$$

Самым существенным следствием реологических уравнений Лесли — Эриксена является зависимость вязкости нематических ЖК от ориентации директора относительно направления течения. Экспериментально анизотропия вязкости ЖК была обнаружена Месовичем еще в 40-х годах [13].

Следует обратить внимание на то, что величина ρ в реальной ситуации мала. Пренебрегая инерционным членом в уравнении ориентации Лесли — Эриксена, получаем более простые определяющие уравнения

$$\sigma_{ij}' = \alpha_4 \gamma_{ij} + \beta_1 \gamma_{em} n_e n_m n_i + \beta_2 (\gamma_{ie} n_e n_i + \gamma_{je} n_e n_j)$$

$$\frac{Dn_i}{Dt} = \lambda (\gamma_{ie} n_e - \gamma_{em} n_e n_m n_i)$$

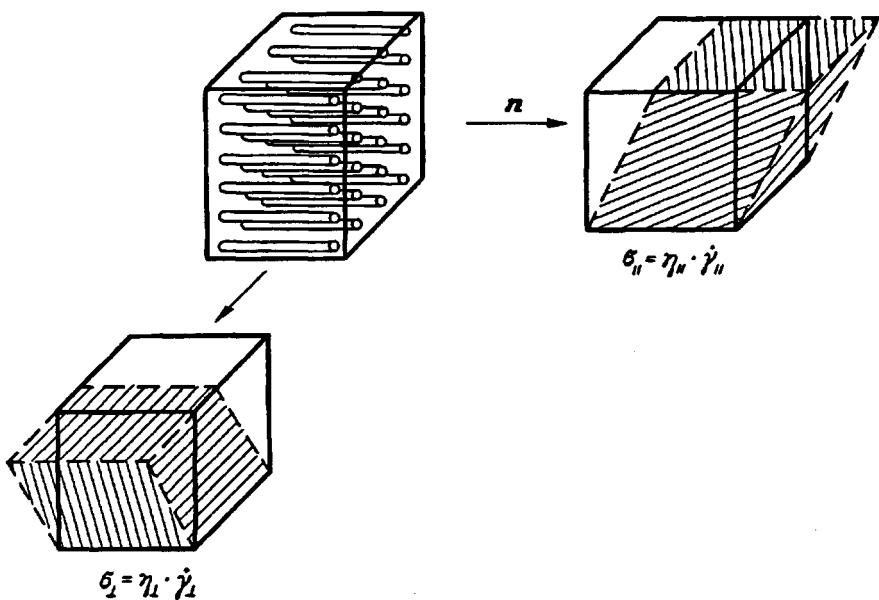
В этом случае тензор напряжений симметричен, а $\gamma = \gamma_2 \gamma_{em} n_e n_m$. Коэффициенты λ, β_1 и β_2 определяются соотношениями

$$\lambda = -\gamma_2/\gamma_1, \quad \beta_1 = \alpha_1 - \lambda(\alpha_2 + \alpha_3), \quad \beta_2 = \alpha_5 + \lambda\alpha_2 = \alpha_6 + \lambda\alpha_3$$

Согласно молекулярной теории Кузуу — Доя [14] и Марруччи [15], коэффициенты вязкости β_1 и β_2 для стержнеобразных полимеров удовлетворяют условиям $\beta_1 > 0$, а $\beta_2 < 0$. Как показал Эриксен [10], анизотропная жидкость с $\lambda < 1$ не имеет установленнойся ориентации в стационарном сдвиговом течении. Ориентация ее директора периодически меняется во времени. Эффект переменной ориентации директора в стационарном сдвиговом течении находит подтверждение в рамках молекулярно-кинетической теории ЖК-растворов предельно жестких стержней [16, 17]. Для большинства низкомолекулярных жидкостей кристаллов директор ориентируется под постоянным углом к направлению сдвига [18]. Этот факт соответствует модели простой анизотропной жидкости Эриксена с $\lambda > 1$.

Континуальная теория Лесли — Эриксена описывает основные особенности реологического поведения низкомолекулярных нематиков, состоящих из молекул небольшой ММ. Нелинейные эффекты (аномалия вязкости и т. д.), наблюдаемые при течении нематических ЖК-полимеров, данной теорией не описываются. Это обстоятельство стимулировало интерес к общим вопросам теории анизотропных вязкоупругих жидкостей.

В работах [19—21] предложено определяющее уравнение простейшей анизотропной вязкоупругой жидкости, учитывающее особенности анизотропии, связанные с полимерной спецификой макромолекулярных ЖК. Отличительной особенностью рассматриваемой теории является то, что описание анизотропии реологических свойств ЖК-полимеров осуществляется с учетом их вязкоупругого поведения. Простейшее реологическое



Схематическое представление эффекта анизотропии вязкости

уравнение для монодисперсных ЖК-полимеров в области медленной релаксации имеет вид

$$\tau_{ijkl} \frac{d\sigma'_{kl}}{dt} + \sigma'_{kl} = \eta_{ijkl} \gamma_{kl} \quad (1)$$

Анизотропные жидкости отличаются от изотропных тем, что их свойства различны по разным направлениям. Поэтому в реологическое уравнение (1) входят тензорные вязкость η_{ijkl} и время релаксации τ_{ijkl} , которые характеризуют неэквивалентность вязкоупругих свойств по разным направлениям. Реологическое уравнение (1) основано на естественном предположении, что ЖК-полимеры, как и любые реальные жидкости, подвержены не только вязкой, но и упругой деформации. Таким образом, особенности строения ЖК-полимеров сказываются на характере их релаксационных процессов, которые становятся анизотропными. В связи с этим возникает экспериментальная и теоретическая задача изучения тензорных релаксационных процессов, протекающих в ЖК-полимерах при различных механических воздействиях.

Вязкоупругие жидкости с одним директором n являются необходимым первым шагом в исследовании нематических ЖК-полимеров. Существование в равновесии одного предпочтительного направления — главная отличительная особенность указанных полимеров. Искажение одноосной симметрии, возникающее при течении этих сред, как правило, мало в случае малых градиентов скорости. В квазилинейной динамике нематических полимеров естественно полагать, что влияние течения на аксиальную симметрию пренебрежимо мало. С учетом конкретного вида тензоров вязкости и времени релаксации, обладающих одноосной анизотропией, из уравнения (1) получаем определяющее уравнение несжимаемой трансверсально-изотропной вязкоупругой жидкости [20]

$$\tau_\perp \frac{D\sigma_y'}{Dt} + (\tau_\perp - \tau_\parallel) \frac{D_x\sigma_y'}{Dt} + \sigma_y' = 2\eta_\perp \gamma_y + 2(\eta_\perp - \eta_\parallel) \gamma_y'' \quad (2)$$

Директор n_i , входящий в реологическое уравнение этой анизотропной жидкости, в простейшем случае определяется из дополнительного уравнения ориентации

$$\frac{Dn_i}{Dt} = \lambda (\gamma_u n_i - \gamma_{lm} n_{lm}) \quad (3)$$

В уравнениях (2) и (3) использованы следующие обозначения:

$$n_{ij} = n_i n_j, n_{ijkl} = n_i n_j n_k n_l$$

$$\gamma_{ij}^r = 2n_{ijlm}\gamma_{lm} - n_{il}\gamma_{lj} - n_{jl}\gamma_{li}$$

Реологическое уравнение (2) содержит анизотропную комбинацию яуманновских производных D/Dt

$$\frac{D_n\sigma_y'}{Dt} = 2n_{ijlm} \frac{D\sigma_{lm}'}{Dt} - n_{il} \frac{D\sigma_{lj}'}{Dt} - n_{jl} \frac{D\sigma_{li}'}{Dt}$$

Обратим внимание на то, что коэффициенты $\eta_\perp - \eta_\parallel$ и $\tau_\perp - \tau_\parallel$ стоят при тензорах, обращающихся в нуль при упрощении по индексам i, j , т. е. имеющих нулевой след. Это является результатом того, что тензоры вязкости и времени релаксации удовлетворяют дополнительным условиям, связанным с несжимаемостью жидкости. Отметим, что аналогичный принцип внутренних ограничений, вытекающий из условия несжимаемости, использовали Лифшиц и Питаевский при конструировании из феноменологических соображений тензора вязкости газа в магнитном поле [22].

Анизотропия одноосной жидкости определяется относительно одного предпочтительного направления n , имеющего особое физическое значение. С учетом данного обстоятельства введены продольная η_\parallel и поперечная η_\perp (по отношению к директору) вязкости. Эти коэффициенты вязкости имеют особое (базисное) значение. Через них выражаются вязкости по отношению к другим направлениям. Базисные вязкости по своей физической сущности характеризуют разное внутреннее сопротивление, которое оказывает одноосная анизотропная жидкость при наложении сдвига вдоль и поперек директора (рисунок). Важной особенностью введенных вязкостей является то, что они всегда положительны. Это следует из положительной определенности квадратичной формы, определяющей рассеянную энергию. Вязкости η_\parallel и η_\perp не зависят от ориентации директора и скорости сдвига. Они характеризуют только свойства жидкости и непосредственно связаны с молекулярным строением.

Анизотропная вязкоупругая жидкость (2), (3) характеризуется двумя независимыми временами релаксации. Продольное τ_\parallel и поперечное τ_\perp (по отношению к директору) времена релаксации имеют строгий физический смысл, так как они могут быть непосредственно связаны с молекулярным строением.

Статистические свойства макромолекулы в нематической вязкоупругой жидкости. В анизотропной жидкости полимерная цепочка сама становится анизотропной [23]. В одноосной жидкости она может принимать форму вытянутого или сплюснутого эллипсоидального клубка. Учитывая это обстоятельство, введем в рассмотрение модель статистически анизотропных гауссовых субцепей для описания крупномасштабных движений очень длинных макромолекул в анизотропной вязкоупругой жидкости с одноосной анизотропией. Для этого разобьем полимерную цепь на N длинных фрагментов (субцепей) одинаковой длины L/N , нумеруя точки соединения (узлы) от 0 до N . В анизотропной жидкости с одним предпочтительным направлением, характеризуемым директором n_i , статистические свойства

вектора $s_i^\alpha = r_i^\alpha - r_i^{\alpha-1}$, соединяющего концы α -й субцепи, описываются анизотропным распределением Гаусса

$$f(s^\alpha) = C \exp \left(-\frac{1}{2} \beta_{ij}^{-1} s_i^\alpha s_j^\alpha \right) \quad (4)$$

Здесь β_{ij}^{-1} — элементы матрицы, обратной матрице

$$\beta_{ij} = \langle s_i^\alpha s_j^\alpha \rangle = l_{\parallel}^2 n_i n_j + l^2_\perp (\delta_{ij} - n_i n_j),$$

где l_{\parallel} , l_\perp характеризуют продольные и поперечные (относительно директора n) средние размеры субцепи. Для изотропной субцепи

$$l_{\parallel}^2 = l^2_\perp = l^2/3$$

Распределение (4) характеризует статистически анизотропные флюктуации в анизотропной среде. Иногда вместо статистической анизотропии используют термин «анизомерные флюктуации».

Вследствие статистической независимости выделенных участков макромолекулы совместная функция распределения $f(s^1, \dots, s^N)$, определяющая вероятность одновременного отклонения величин s^1, \dots, s^N от своих средних значений, записывается в виде

$$f(s^1, \dots, s^N) = C \exp \left(\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \beta_{ij}^{-1} s_i^\alpha s_j^\alpha \right),$$

а упругая свободная энергия клубка A — соответственно в виде суммы свободных энергий отдельных субцепей

$$A = \sum_{\alpha=1}^N A_\alpha = A_0 + T \beta_{ij}^{-1} \sum_{\alpha=1}^N s_i^\alpha s_j^\alpha + \dots$$

При этом справедливо соотношение

$$\sum_{\alpha=1}^N s_i^\alpha s_j^\alpha = A_{\alpha\gamma} r_i^\alpha r_j^\gamma$$

С помощью матрицы Рауза A записываем выражение для упругой свободной энергии в виде

$$A = A_0 + T \beta_{ij}^{-1} A_{\alpha\gamma} r_i^\alpha r_j^\gamma + \dots$$

Из последнего соотношения находим упругую силу, действующую на узел с номером α

$$K_i^\alpha = -\partial A / \partial r_i^\alpha = -\varepsilon_{\alpha\gamma} A_{\alpha\gamma} r_\gamma^\gamma \quad (5)$$

Тензор $\varepsilon_{\alpha\gamma}$ имеет вид

$$\varepsilon_{\alpha\gamma} = \varepsilon_{\parallel} n_i n_\gamma + \varepsilon_\perp (\delta_{\alpha\gamma} - n_i n_\gamma),$$

где $\varepsilon_{\parallel} = T/l_{\parallel}^2$, $\varepsilon_\perp = T/l^2_\perp$ — силовые постоянные, зависящие от температуры T . В рассматриваемой модели также предполагается, что центры вязкоупругого сопротивления движению макромолекулы в вязкоупругой жидкости сосредоточены в точках сочленения субцепей. Следовательно, гибкую полимерную молекулу в анизотропной среде можно представить как систему шариков (бусинок), последовательно соединенных анизотропными упругими связями. Поэтому если шарик выведен из положения равновесия, то на него будет действовать восстанавливающая сила, зависящая от направления его движения по отношению к выделенному направлению окружающей среды, характеризуемому директором n .

Стохастические уравнения движения макромолекулы в нематической анизотропной вязкоупругой жидкости с одним тензором времени релаксации имеют вид

$$\frac{dr_i^\alpha}{dt} = u_i^\alpha, \quad \alpha = [0, N] \quad (6)$$

$$m \frac{du_i^\alpha}{dt} = F_i^\alpha - \varepsilon_\omega A_{\alpha\gamma} r_e^\gamma + \Phi_i^\alpha$$

Здесь m — масса, а r^α , u^α — соответственно радиус-вектор и скорость α -й частицы. В рассматриваемой анизотропной вязкоупругой жидкости на частицы цепочки действуют силы вязкоупрого сопротивления, определяемые релаксационными уравнениями [24]

$$\tau_\omega \frac{dF_e^\alpha}{dt} + F_i^\alpha = -\zeta_\omega u_e^\alpha \quad (7)$$

Тензоры трения ζ_ω и времени релаксации τ_ω в случае одноосной (нематической) жидкости определяются в виде

$$\tau_\omega = \tau_{||} n_i n_j + \tau_{\perp} (\delta_{ij} - n_i n_j)$$

$$\zeta_\omega = \xi_{||} n_i n_j + \xi_{\perp} (\delta_{ij} - n_i n_j),$$

где $\tau_{||}$, τ_{\perp} — продольное и поперечное (по отношению к директору) времена релаксации жидкости; $\zeta_{||} = b\tau\eta_{||}$, $\zeta_{\perp} = b\tau\eta_{\perp}$ — продольный и поперечный коэффициенты трения, а $\eta_{||}$, η_{\perp} — соответствующие коэффициенты вязкости жидкости.

Корреляционные свойства гауссовых случайных сил Φ^α определяются согласно флюктуационно-диссипативной теореме. Для уравнений (6), (7) имеют место следующие соотношения:

$$\tau_\omega \frac{d\Phi_e^\alpha(t)}{dt} + \Phi_i^\alpha = \xi_i^\alpha(t)$$

$$\langle \xi_i^\alpha(t) \xi_k^\beta(s) \rangle = 2T \zeta_{ik} \delta_{\alpha\beta} \delta(t-s)$$

Случайные силы Φ^α не являются дельта-коррелированными и их статистические свойства различны по разным направлениям.

В нормальных координатах $\rho_i^\alpha = Q_{\rho\alpha} r_i^\beta$ немарковские стохастические уравнения (6), (7) приобретают вид

$$\frac{d\rho_i^\alpha}{dt} = \psi_i^\alpha, \quad m \frac{d\psi_i^\alpha}{dt} = \Gamma_i^\alpha - \varepsilon_\omega \lambda_\alpha \rho_e^\alpha + R_i^\alpha \quad (8)$$

$$\tau_\omega \frac{d\Gamma_i^\alpha}{dt} + \Gamma_i^\alpha = -\zeta_\omega \psi_i^\alpha, \quad \tau_\omega \frac{dR_i^\alpha}{dt} + R_i^\alpha = \varphi_i^\alpha$$

$$\langle \varphi_i^\alpha(t) \varphi_k^\beta(0) \rangle = 2T \zeta_{ik} \delta_{\alpha\beta} \delta(t)$$

Если пренебречь инерционными эффектами, то из выражения (8) получаем систему марковских стохастических уравнений движения

$$\tau_\omega \frac{d\rho_i^\alpha}{dt} + \rho_i^\alpha = f_i^\alpha \quad (9)$$

с новой дельта-коррелированной случайной силой \mathbf{f}^* в пространстве нормальных координат

$$\langle f_i^\alpha(t) f_k^\gamma(0) \rangle = 2 \frac{T}{\lambda_\alpha} \delta_{ik}^{-1} \tau_{\alpha k}^\alpha \delta_{\alpha\gamma} \delta(t)$$

Здесь введены следующие обозначения для тензора времени релаксации α -моды полимерной цепочки в нематической вязкоупругой жидкости

$$\tau_{\alpha}^{\parallel} = \tau_{\alpha}^{\parallel} n_i n_j + \tau_{\alpha}^{\perp} (\delta_{ij} - n_i n_j) \quad (10)$$

$$\tau_{\alpha}^{\parallel} = \tau_{\parallel} + \zeta_{\parallel} / \varepsilon_{\parallel} \lambda_{\alpha}, \tau_{\alpha}^{\perp} = \tau_{\perp} + \zeta_{\perp} / \varepsilon_{\perp} \lambda_{\alpha}$$

Из этих уравнений с использованием формулы Фурутцу — Новикова [25] могут быть легко найдены одновременные моменты нормальных координат

$$\langle \rho_i^\alpha(t) \rho_j^\gamma(0) \rangle = \frac{T}{\lambda_\alpha} \left[\frac{1}{\varepsilon_{\parallel}} n_i n_j + \frac{1}{\varepsilon_{\perp}} (\delta_{ij} - n_i n_j) \right] \delta_{\alpha\gamma}$$

и уравнение для двухвременных моментов

$$\tau_{\alpha}^{\parallel} \frac{d}{dt} \langle \rho_i^\alpha(t) \rho_j^\gamma(0) \rangle = - \langle \rho_i^\alpha(t) \rho_j^\gamma(0) \rangle$$

Решая это матричное уравнение, определяем корреляционный тензор гауссова векторного случайного процесса $\rho_i^\alpha(t)$

$$\langle \rho_i^\alpha(t) \rho_j^\gamma(0) \rangle = \frac{T}{\lambda_\alpha} \left[\frac{1}{\varepsilon_{\parallel}} e^{-|t|/\tau_{\alpha}^{\parallel}} n_i n_j + \frac{1}{\varepsilon_{\perp}} e^{-|t|/\tau_{\alpha}^{\perp}} (\delta_{ij} - n_i n_j) \right] \delta_{\alpha\gamma} \quad (11)$$

Как видим, время затухания корреляционных функций нормальных координат полимерной цепочки, движущейся в анизотропной жидкости, различно по разным направлениям. Времена релаксации $\tau_{\alpha}^{\parallel}$ и τ_{α}^{\perp} определяют скорость затухания в направлениях вдоль и поперек директора. Анизотропия статистических характеристик является главной отличительной особенностью анизотропных флюктуаций параметров в анизотропных средах.

С учетом определения диффузионной матрицы произвольного случайного процесса и стохастического уравнения движения в пространстве нормальных координат (9) определяем тензор диффузии полимерного клубка как целого в вязкоупругой жидкости с одноосной анизотропией

$$D_{ij}^G = T \xi_{ij}^{-1}$$

Тензор подвижности ξ_{ij}^{-1} имеет вид

$$\xi_{ij}^{-1} = \frac{1}{N+1} \left[\frac{1}{\varepsilon_{\parallel}} n_i n_j + \frac{1}{\varepsilon_{\perp}} (\delta_{ij} - n_i n_j) \right]$$

Таким образом, в нематической анизотропной жидкости мы наблюдаем анизотропную поступательную диффузию макромолекулы, имеющую одно предпочтительное направление. При этом среднеквадратическое смещение макромолекулы за один и тот же промежуток времени различно по разным направлениям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. // Докл. АН СССР. 1948. Т. 62. № 2. С. 239.
2. Готлиб Ю. Я., Волькенштейн М. В. // Журн. техн. физики. 1953. Т. 23. № 11. С. 1936.
3. Rouse P. E. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 7. P. 1272.
4. Покровский В. Н., Волков В. С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 12. С. 2700.

5. Волков В. С. Препринт Международной конференции по каучуку и резине. М., 1984. А67.
6. Volkov V. S., Vinogradov G. V./J. Non-Newt. Fluid Mech. 1985. V. 18. № 2. P. 163.
7. Volkov V. S., Vinogradov G. V./J. Non-Newt. Fluid Mech. 1987. V. 25. № 3. P. 261.
8. Raju V. R., Rachapudy H., Graessley W. W./J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. № 7. P. 1223.
9. Au-Yeung V. S., Macosko C. W., Raju V. R./J. Rheol. 1981. V 25. № 4. P. 445.
10. Erickson J. L//Kolloid. Z. 1960. B. 173. № 2. P. 117.
11. Шмаков Ю. И., Таран Е. Ю./Инж.-физ. журн. 1970. Т. 18. № 6. С. 1019.
12. Leslie F. M./Arch. Ration. Mech. and Analysis. 1968. V. 28. № 4. P. 265.
13. Miesowicz M./Nature. 1946. V. 158. № 4001. P. 27.
14. Kuzuu N., Doi M./J. Phys. Soc. Jpn. 1984. V. 53. № 8. P. 1031.
15. Marrucci G./Molec. Cryst. Liquid. Cryst. 1982. V. 72. № 1. P. 153.
16. Семенов А. Н./Журн. эксперим. и теорет. физики. 1983. Т. 85. № 5. С. 549.
17. Marrucci G./Macromolecules. 1991. V. 24. № 14. P. 4176.
18. Де Женн П. Физика жидкких кристаллов. М., 1977.
19. Волков В. С., Кулчихин В. Г./ Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2358.
20. Volkov V. S., Kulichikhin V. G./J. Rheol. 1990. V. 34. № 3. P. 281.
21. Volkov V. S., Kulichikhin V. G. In Proc. Golden Jubilee Meet. Brit. Soc. Rheol. and Third Europ. Conf./Ed. by Oliver D. R. Edinburg, UK, 1990. P. 492.
22. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М., 1979. 528 с.
23. Brochard F./J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. № 8. P. 1367.
24. Волков В. С., Виноградов Г. В./Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 24. № 9. С. 1981.
25. Кляцкин В. И. Статистическое описание динамических систем с флуктуирующими параметрами. М., 1975. 240 с.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
27.12.91

V. S. Volkov, V. G. Kulichikhin

RHEOLOGY OF LIQUID CRYSTALLINE POLYMERS
AND DYNAMICS OF MACROMOLECULES IN ANISOTROPIC
VISCOELASTIC LIQUIDS

S u m m a r y

The determinant equations of anisotropic liquids used to describe the rheological properties of low-molecular and polymer liquid crystals are presented. The non-Markovian dynamics of a macromolecule in the nematic viscoelastic liquid has been studied.