

УДК 541.64:532.135

НЕСИММЕТРИЧНАЯ ВЯЗКОУПРУГОСТЬ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ¹

© 1998 г. В. С. Волков

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 13.01.98 г.
Принята в печать 27.01.98 г.

Жидкокристаллические полимеры рассматриваются как анизотропные вязкоупругие жидкости с несимметричным тензором напряжений. Сформулировано линейное определяющее уравнение нематических полимеров, описывающее взаимосвязанную релаксацию симметричной и антисимметричной составляющих напряжения. В качестве иллюстрации анизотропной вязкоупругости рассмотрены простейшие вискозиметрические течения полимерных нематиков, в которых ориентация директора фиксируется магнитным полем. Для них предсказана частотная зависимость расширенного набора вязкостей Месовича.

ВВЕДЕНИЕ

Представление о вязкоупругих жидкостях, способных накапливать механическую энергию при течении, возникло давно. В создании линейной теории вязкоупругости принимали участие многие крупнейшие физики прошлого столетия. Основополагающий вклад в этой области внесли работы Maxwell [1] и Boltzman [2]. В последнее время все больший интерес исследователей привлекает развитие теории анизотропных (ориентируемых) вязкоупругих жидкостей в связи с изучением свойств ЖК-полимеров [3–8]. В отличие от обычных полимерных жидкостей они проявляют вязкоупругие свойства, характеризуемые эффектами анизотропии вязкости и временем релаксации.

Наибольшие успехи в описании динамики ЖК-полимеров достигнуты с помощью континуальных теорий. Простейшей инвариантной феноменологической моделью анизотропной жидкости является жидкость Ericksen [9], определяющее уравнение которой было предложено в 1960 г. Ericksen ввел в рассмотрение и изучил класс жидкостей, имеющих в каждой точке один единичный вектор ориентации \mathbf{n} , называемый директором. Он характеризует ориентацию частиц жидкости при течении. Применимость этой простой теории ограничивается случаем, когда можно пренебречь упругостью жидких кристаллов, связанный с пространственной неоднородностью по-

ля директора. Основываясь на теории трансверсально-изотропной жидкости Ericksen и теории ЖК-упругости Озенна–Франка, Leslie развил теорию динамических свойств нематических жидкокристаллов [10]. Феноменологическая теория Лесли–Эриксена описывает основные особенности течения нематических жидкокристаллов, состоящих из молекул небольшой ММ. Вязкоупругие эффекты, наблюдаемые при течении ЖК-полимеров, теорией Лесли–Эриксена не описываются.

В настоящей работе предложено определяющее уравнение анизотропной вязкоупругой жидкости, учитывающее особенности анизотропии, связанные с полимерной спецификой ЖК-полимеров. Уравнение основано на естественном предположении, что эти полимерные “кристаллические” жидкости, как и любые реальные жидкости, при течении способны к развитию не только вязкой, но и упругой деформации. Учет анизотропии релаксационных упругих свойств ЖК-полимеров естественно приводит к анизотропии времен релаксации, зависящих от направления измерения. В отличие от работы [5] мы не будем предполагать, что тензор напряжений является симметричным, а будем допускать наличие в общем случае и антисимметричной части этого тензора.

ОБЩИЕ УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ

С макроскопической точки зрения ЖК-полимеры представляют собой вязкоупругие анизотропные жидкости, реологические свойства которых различны в разных направлениях. Движение простейшей (одноосной) анизотропной жидкости

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 9508482) и Американского национального научного фонда (грант NSF-DMR-97-00928).

описывается вектором скорости $v(r, t)$ и макроскопическим вектором ориентации $n(r, t)$. Вязкоупругие жидкости с одним директором 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 линейной динамике нематических полимеров естественно полагать, что влияние течения на аксиальную симметрию пренебрежимо мало. В дальнейшем ограничимся рассмотрением изотермического течения несжимаемых ЖК-полимеров. В этом случае основные выражения, описывающие динамику нематических полимеров, включают в себя уравнение непрерывности

$$\frac{\partial v_e}{\partial x_e} = 0, \quad (1)$$

уравнение движения

$$\rho \frac{d v_i}{dt} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + f_i \quad (2)$$

и уравнение сохранения момента количества движения

$$\frac{d}{dt} L_i = \frac{\partial \xi_{ie}}{\partial x_e} + M_i \quad (3)$$

Здесь ρ – плотность жидкости, $d/dt = \partial/\partial t + v_e \partial/\partial x_e$ – оператор материальной производной, f_i – плотность внешних объемных сил. Напряженное состояние в любой точке анизотропной жидкости в общем случае описывается несимметричным тензором напряжений σ_{ij} . Полный момент импульса L относительно начала координат, связанный с движением жидкости и директора, определяется в виде

$$L_i = \rho \epsilon_{ijk} x_j v_k + I \epsilon_{ijk} n_j \dot{n}_k,$$

где I – константа, имеющая размерность момента инерции на единицу объема жидкости, ϵ_{ijk} – антисимметричный единичный тензор. В общем случае, с учетом объемного момента m_i и поверхностного момента $Q_i = \mu_{ie} l_e$, связанного с тензором моментных напряжений μ_{ie} , правая часть уравнения момента импульса (3) определяется соотношениями

$$\xi_{ie} = \epsilon_{ijk} x_j \sigma_{ke} + \mu_{ie}, \quad M_i = \epsilon_{ijk} x_j f_k + m_i \quad (4)$$

Здесь l_e – единичный вектор, направленный по внешней нормали к поверхности, ограничивающей рассматриваемый объем.

Общие уравнения динамики (2), (3) связывают силы и моменты с движением, в которое они приводят исследуемую сплошную среду. Согласно выражению (2), скорость увеличения количества движения элемента жидкости равна приложенной к этому элементу суммарной силе, а скорость увеличения его момента количества движения, согласно соотношению (3), равна приложенному к нему суммарному моменту. Для изотропных жидкостей закон сохранения момента количества движения (3) сводится к условию симметрии тензора напряжений $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$. В этом случае он не дает никакого дополнительного дифференциального уравнения движения.

Для замыкания системы (1)–(3) необходимо сформулировать определяющие уравнения состояния, устанавливающие связь между тензорами напряжений σ_{ij} , μ_{ij} и кинематическими величинами с учетом физических свойств рассматриваемых анизотропных жидкостей.

РЕЛАКСАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЯЮЩЕЕ УРАВНЕНИЕ

Рассмотрим анизотропные вязкоупругие жидкости с одним предпочтительным направлением n . В определяющие уравнения таких жидкостей должны входить тензорные величины, характеризующие неэквивалентность их вязких и упругих (релаксационных) свойств по различным направлениям. Полный тензор напряжений нематических жидкостей может быть представлен в виде суммы обратимой (упругой) и необратимой частей [11]

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^e + \sigma_{ij}^i \quad (5)$$

Тензор напряжений σ_{ij}^e , согласно Ericksen [12], определяется в виде

$$\sigma_{ij}^e = -p \delta_{ij} - \frac{\partial F_d}{\partial n_{e,j}} n_{e,i}, \quad (6)$$

где $n_{i,j} = \partial n_i / \partial x_j$ – градиент директора, а F_d – упругая энергия Франка. Этот несимметричный тензор описывает напряжения, обусловленные пространственной неоднородностью директора. Для малых деформаций энергия нематической среды,

связанная с искажением поля директора, определяется как квадратичная форма ориентационных градиентов [11]

$$2F_d = (K_1 - K_2)n_{i,i}n_{j,j} + K_2n_{i,j}n_{i,j} + (K_3 - K_2)n_in_jn_{k,k}n_{k,j}$$

Условие устойчивости недеформированного состояния требует положительности всех трех материальных констант K_i . Их обычно называют модулями Франка: K_1 – модуль поперечного изгиба, K_3 – модуль продольного изгиба, а K_2 – модуль кручения. Они зависят от температуры и принимают нулевое значение при температуре перехода из ЖК-состояния в изотропную жидкость.

Основной задачей настоящей работы является конструирование определяющего уравнения для несимметричного тензора напряжений σ'_{ij} , учитывающего анизотропные релаксационные свойства полимерных нематиков. Далее будем исходить из наиболее простого предположения о законе релаксации напряжений со временем после прекращения движения. Релаксационное определяющее уравнение первого порядка, разрешенное относительно скорости изменения тензора напряжений, можно представить в виде

$$\frac{d}{dt}\sigma'_{ij} = f_{ij}(\sigma'_{ke}, \gamma_{ke}, n_e, N_e) \quad (7)$$

Напряжения в жидкостях, возникающие при течении, зависят от скорости деформации, а не от самой деформации, как в твердых телах. Поэтому в уравнении (7) рассматривается функциональное соотношение между тензором напряжений и тензором скоростей деформации $\gamma_{ij} = v_{(i,j)}$, представляющим собой симметричную часть градиента скорости жидкости. Напряженное состояние в движущейся нематической жидкости также зависит от ее ориентации n и скорости изменения ориентации во времени $N_i = Dn_i/Dt$. Здесь $Dn_i/Dt = dn_i/dt - \omega_{ie}n_e$ – яуманновская (вращательная) векторная производная, а $\omega_{ij} = v_{[i,j]}$ – антисимметричная часть градиента скорости жидкости. Вращение директора является дополнительным источником диссипации в нематике. Общий вид линейной зависимости σ'_{ij} от γ_{ij} и N_i определяется уравнением

$$\tau_{ijke}\frac{d\sigma'_{ke}}{dt} + \sigma'_{ij} = \eta_{ijke}\gamma_{ke} + \beta_{ijk}N_k \quad (8)$$

Тензоры η_{ijke} и β_{ijk} имеют размерность вязкости, а тензор τ_{ijke} – времени релаксации. Эти тензоры характеризуют неэквивалентность свойств среды по различным направлениям. Определяющее уравнение (8) является обобщением известного уравнения Maxwell на случай анизотропных жидкостей. Релаксационное уравнение для девиатора напряжений несжимаемой изотропной жидкости Maxwell [1] получается из закона анизотропной релаксации (8) при следующем частном виде тензоров вязкости и времени релаксации:

$$\tau_{ijke} = \tau I_{(ij)(ke)}, \quad \eta_{ijke} = 2\eta I_{(ij)(ke)}, \quad \beta_{ijk} = 0,$$

где $I_{(ij)(ke)} = (\delta_{ik}\delta_{je} + \delta_{ie}\delta_{jk})/2$ – единичный тензор, симметричный по индексам в круглых скобках. Вид тензоров вязкости и времени релаксации вязкоупругих жидкостей, обладающих различной анизотропией, можно определить на основе общих инвариантных форм связи между тензорными полями, характеризующими их движение, физические и геометрические свойства. Различным видам симметрии соответствуют разные типы жидких кристаллов – нематические, холестирические и смектические.

Для нематических (одноосных) вязкоупругих жидкостей тензоры η , τ , β трансверсально изотропны относительно единичного вектора n . В силу слабой намагничиваемости рассматриваемых анизотропных жидкостей влиянием магнитного поля H на материальные функции можно пренебречь. Это значительно упрощает их определяющие уравнения. Используя общий вид трансверсально-изотропных тензорных функций η , τ , β , из уравнения (8) получаем релаксационное уравнение для тензора необратимых (несимметричных) напряжений несжимаемых нематических вязкоупругих жидкостей

$$\begin{aligned} \tau_1 \frac{d\sigma'_{ij}}{dt} + \tau_2 n_{ijke} \frac{d\sigma'_{ek}}{dt} + \tau_3 n_{ie} \frac{d\sigma'_{ej}}{dt} + \tau_4 n_{je} \frac{d\sigma'_{ei}}{dt} + \\ + \tau_5 \frac{d\sigma'_{je}}{dt} n_{ei} + \tau_6 \frac{d\sigma'_{ie}}{dt} n_{ej} + \sigma'_{ij} = \eta_1 \gamma_{ij} + \end{aligned} \quad (9)$$

$$+ \eta_2 n_{ijke} \gamma_{ek} + \eta_3 n_{ie} \gamma_{ej} + \eta_4 n_{je} \gamma_{ei} + \eta_5 n_i N_j + \eta_6 N_i n_j$$

Здесь введены следующие обозначения: $n_{ij} = n_i n_j$, $n_{ijke} = n_i n_j n_k n_e$. В реологическое уравнение (9) входит шесть коэффициентов вязкости η_1 – η_6 и шесть времен релаксации τ_1 – τ_6 . Оно линейно относительно σ'_{ij} , γ_{ij} , N_i и нелинейно относительно вектора ориентации n_i . Принципиальное отличие динамики жидких кристаллов от динамики обычных изотропных жидкостей состоит в том, что вращение директора (молекулярных осей) даже в состоянии покоя приводит к диссипации энергии.

Этот эффект характеризуется коэффициентами вязкости η_5 и η_6 . Четыре коэффициента вязкости η_1 – η_4 характеризуют диссипацию, связанную с наличием градиента скорости в движущейся жидкости.

Тензор напряжений σ'_{ij} можно представить в виде суммы симметричной $\sigma'_{(ij)}$ и антисимметричной $\sigma'_{[ij]}$ частей $\sigma'_{ij} = \sigma'_{(ij)} + \sigma'_{[ij]}$. Исходя из уравнения (9), получаем систему связанных дифференциальных уравнений для симметричных напряжений

$$\begin{aligned} \tau_1 \frac{d\sigma'_{(ij)}}{dt} + \tau_2 n_{ijek} \frac{d\sigma'_{(ek)}}{dt} + \frac{\mu_1}{2} \left(n_{ie} \frac{d\sigma'_{(ej)}}{dt} + n_{je} \frac{d\sigma'_{(ei)}}{dt} \right) + \\ + \frac{\mu_2}{2} \left(n_{ie} \frac{d\sigma'_{[ej]}}{dt} + n_{je} \frac{d\sigma'_{[ei]}}{dt} \right) + \sigma'_{(ij)} = \eta_1 \gamma_{ij} + \\ + \eta_2 n_{ijek} \gamma_{ek} + \frac{v_1}{2} (n_{ei} \gamma_{ej} + n_{je} \gamma_{ei}) + \frac{v_2}{2} (n_i N_j + N_i n_j) \end{aligned} \quad (10)$$

и антисимметричных напряжений

$$\begin{aligned} \tau_1 \frac{d\sigma'_{[ij]}}{dt} + \frac{\mu_3}{2} \left(n_{ie} \frac{d\sigma'_{[ej]}}{dt} - n_{je} \frac{d\sigma'_{[ej]}}{dt} \right) + \\ + \frac{\mu_4}{2} \left(n_{ie} \frac{d\sigma'_{(ej)}}{dt} - n_{je} \frac{d\sigma'_{(ei)}}{dt} \right) + \sigma'_{[ij]} = \\ = \frac{v_3}{2} (n_{ie} \gamma_{ej} - n_{je} \gamma_{ei}) + \frac{v_4}{2} (n_i N_j - N_i n_j), \end{aligned} \quad (11)$$

где для времен релаксации и вязкостей введены следующие обозначения:

$$\mu_1 = \tau_3 + \tau_4 + \tau_5 + \tau_6, \quad \mu_2 = \tau_3 + \tau_4 - \tau_5 - \tau_6,$$

$$\mu_3 = \tau_3 - \tau_4 - \tau_5 + \tau_6, \quad \mu_4 = \tau_3 - \tau_4 + \tau_5 - \tau_6,$$

$$v_1 = \eta_3 + \eta_4, \quad v_2 = \eta_5 + \eta_6, \quad v_3 = \eta_3 - \eta_4,$$

$$v_4 = \eta_5 - \eta_6$$

Директор n , входящий в полученные реологические уравнения нематических полимеров, определяется из дополнительного уравнения, описывающего изменение его ориентации, вызванного течением. Оно отражает уникальные свойства ориентируемых жидкостей и не имеет аналогов в случае изотропных жидкостей.

ДИНАМИКА ДИРЕКТОРА

В условиях нестационарного внешнего воздействия ориентация директора n изменяется во времени. Уравнение движения директора, с учетом ориентирующего действия внешнего магнитного поля H , можно вывести непосредственно из уравнения момента количества движения (3), используя выражение (11). В рассматриваемом случае, согласно работе [13], тензор моментных напряжений μ_{ie} имеет вид $\mu_{ie} = \epsilon_{ijk} n_j \pi_{ke}$, где $\pi_{ij} = \partial F_d / \partial n_{i,j}$. С учетом этого выражения уравнение (3) принимает вид

$$\begin{aligned} I \epsilon_{ijk} n_j \frac{d^2 n_k}{dt^2} = \\ = - \epsilon_{ijk} \sigma_{jk} + \epsilon_{ijk} n_{j,e} \pi_{ke} + \epsilon_{ijk} n_j \pi_{ke,e} + m_i \end{aligned} \quad (12)$$

Объемный внешний момент m , связанный с магнитным полем, определяется по формуле $m = M \times H$, где $M = \chi_\perp H + \chi_a (n \cdot H) n$ – вектор намагниченности; $\chi_a = \chi_\parallel - \chi_\perp$, а χ_\parallel и χ_\perp – главные значения тензора динамической восприимчивости соответственно вдоль и поперек директора. Магнитный момент можно рассматривать как результат действия на директор эффективного поля h^m

$$m_i = \epsilon_{ijk} n_j h_k^m, \quad (13)$$

где $h_i^m = \chi_a n_e H_e H_i$ имеет размерность объемных сил.

Используя условие инвариантности свободной энергии к жесткому вращению среды [14] и соотношения (5), (6) и (13), представляем моментное уравнение (12) в виде

$$I \epsilon_{ijk} n_j \frac{d^2 n_k}{dt^2} = \epsilon_{ijk} n_j h_k - \epsilon_{ijk} \sigma'_{jk} \quad (14)$$

Согласно выражению (14), внутренние упругие силы нематика и внешние силы, действующие на директор со стороны магнитного поля, могут быть описаны с помощью единого молекулярного поля $h_i = h_i^e + h_i^m$. Здесь h_i^e играет роль молекулярного поля, стремящегося установить одинаковое направление директора во всем объеме нематика. Оно определяется так [11]:

$$h_i^e = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial F_d}{\partial n_{i,j}} \right) - \frac{\partial F_d}{\partial n_i} \quad (15)$$

Из уравнения (14) следует соотношение

$$\sigma'_{ij} = n_{i,j} g_j, \quad (16)$$

где введено обозначение $g_i = h_i - I d^2 n_i / dt^2$. С учетом этого соотношения из уравнения (11) получаем уравнение движения директора

$$\begin{aligned} \mu_5 I_{ie} \frac{dg_e^\perp}{dt} + g_i^\perp &= v_3(n_e \gamma_{ei} - n_{ien} \gamma_{en}) + \\ &+ v_4 N_i - \mu_4 \left(n_e \frac{d\sigma'_{(ei)}}{dt} - n_{ien} \frac{d\sigma'_{(en)}}{dt} \right) \end{aligned} \quad (17)$$

Здесь $I_{ie} = I(\delta_{ie} - n_i n_e)$, а $g_i^\perp = g_i - n_{ie} g_e$. В уравнение (17) входят два времени релаксации μ_4 , $\mu_5 = \tau_1 + \mu_3/2$ и два коэффициента трения, имеющие размерность вязкости. Один из коэффициентов трения v_3 связан с движением жидкости, а другой v_4 – с вращением директора относительно жидкости. Последний сохраняется даже в условиях, когда нет никакого движения жидкости.

На практике инерцией микроструктуры нематиков можно пренебречь. В этом случае $g_i = h_i$ и уравнение движения директора (17) существенно упрощается

$$\begin{aligned} \mu_5 I_{ie} \frac{dh_e^\perp}{dt} + \mu_4 I_{ie} n_s \frac{d\sigma'_{(se)}}{dt} + h_i^\perp &= \\ &= v_3(n_e \gamma_{ei} - n_{ien} \gamma_{en}) + v_4 N_i, \end{aligned} \quad (18)$$

($h_i^\perp = h_i - n_i n_e h_e$ – поперечная компонента молекулярного поля). Продольная компонента h не имеет физического смысла. В частном случае $\mu_4 = \mu_5 = 0$ последнее уравнение сводится к известному уравнению движения директора теории Лесли–Эриксена

$$\frac{Dn_i}{Dt} = \frac{1}{v_4}(h_i - n_{ie} h_e) + \lambda(\gamma_{ie} n_e - n_{iek} \gamma_{ek}) \quad (19)$$

Первый член в правой части этого уравнения описывает релаксацию директора к равновесию под действием молекулярного поля, а второй – ориентирующее действие на директор градиента скорости жидкости. Безразмерный параметр λ определяется в виде $\lambda = (\eta_4 - \eta_3)/(\eta_5 - \eta_6)$. Отметим, что уравнение движения директора (19) в оригинальной теории Лесли–Эриксена не выводилось, а постулировалось. Позднее оно было выведено в рамках молекулярной модели низкомолекулярных жидких кристаллов [15].

Уравнения (1)–(3), (5), (6), (9) и (17) составляют замкнутую систему, позволяющую исследовать напряженное состояние и течение полимерных нематиков. Исходя из них, можно анализировать

анизотропию релаксационных процессов, протекающих в нематических полимерах при различных механических воздействиях.

АСИММЕТРИЯ ВЯЗКОСТИ ПРИ СДВИГОВОМ ТЕЧЕНИИ

Рассмотрим вначале простейшее вискозиметрическое течение между двумя параллельными, скользящими относительно друг друга пластинами. Простое стационарное сдвиговое течение определяется следующими выражениями для компонентов вектора скорости:

$$v_1 = \dot{\gamma} x_2, \quad v_2 = v_3 = 0,$$

где $\dot{\gamma} = \text{const}$ – скорость сдвига.

Напряженное состояние анизотропной жидкости характеризуется тензором напряжений σ_{ij} . В общем случае он имеет девять компонентов – три пары касательных напряжений и три нормальных напряжений. Ситуация существенно упрощается в случае простого сдвигового течения. Один из физических принципов требует, чтобы тензор напряжений был инвариантным относительно системы координат. Это приводит к тому, что напряженное состояние жидкости при сдвиговом течении определяется простой матрицей

$$\begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{vmatrix},$$

имеющей пять независимых компонентов.

Для анизотропных жидкостей с несимметричным тензором напряжений могут быть определены две вязкости при сдвиговом течении

$$\eta_1 = \frac{\sigma_{21}}{\dot{\gamma}}, \quad \eta_2 = \frac{\sigma_{12}}{\dot{\gamma}}, \quad (20)$$

связанные с парой касательных напряжений σ_{12} и σ_{21} , индексы которых отличаются только порядком. Первый из индексов касательного напряжения обозначает направление нормали к площадке, на которой он действует, второй – направление его действия. Следовательно, если фиксировать ориентацию директора с помощью сильного внешнего магнитного поля, то экспериментально можно определить шесть значений вязкости при сдвиге η_1^a , η_1^b , η_1^c и η_2^a , η_2^b , η_2^c соответственно при директоре, параллельном направлению течения $n = (1, 0, 0)$,

параллельном градиенту скорости $\mathbf{n} = (0, 1, 0)$ и перпендикулярном как направлению течения, так и градиенту скорости $\mathbf{n} = (0, 0, 1)$.

В случае стационарных течений определяющее уравнение (9) сводится к известному уравнению Лесли–Эриксена

$$\sigma'_{ij} = \eta_1 \gamma_{ij} + \eta_2 n_{ijk} \gamma_{ek} + \eta_3 n_{ie} \gamma_{ej} + \eta_4 n_{je} \gamma_{ei} + \eta_5 n_i N_j + \eta_6 N_i n_j \quad (21)$$

Parodi, исходя из соотношения взаимности Onsager, показал [16], что только пять коэффициентов вязкости η_i являются независимыми, поскольку выполняется соотношение $\eta_4 - \eta_3 = \eta_5 - \eta_6$.

В предположении, что магнитное поле влияет на тензор напряжений только через изменение ориентации, из уравнения (21) получаем выражения для вязкостей, связанных с напряжением сдвига σ_{21} , действующим в плоскости сдвига

$$\begin{aligned} \eta_1^a &= \frac{1}{2}(\eta_1 + \eta_4 + \eta_6), & \eta_1^b &= \frac{1}{2}(\eta_1 + \eta_3 - \eta_5), \\ \eta_1^c &= \frac{1}{2}\eta_1 \end{aligned} \quad (22)$$

и напряжением сдвига σ_{12} , действующим в плоскости, перпендикулярной плоскости сдвига

$$\begin{aligned} \eta_2^a &= \frac{1}{2}(\eta_1 + \eta_3 + \eta_5), & \eta_2^b &= \frac{1}{2}(\eta_1 + \eta_4 - \eta_6), \\ \eta_2^c &= \frac{1}{2}\eta_1 \end{aligned} \quad (23)$$

Важной особенностью указанных вязкостей является то, что они всегда положительны. Такое условие накладывает дополнительные ограничения на коэффициенты вязкости Лесли. При получении соотношений (22), (23) мы пренебрегли градиентами директора. В присутствии сильного внешнего поля это можно сделать без существенной ошибки.

Три значения вязкости η_1^a , η_1^b , η_1^c , определенные соотношениями (22), обычно называют вязкостями Месовича [11]. Он впервые корректно измерил анизотропию вязкости низкомолекулярных нематиков с помощью вискозиметра с пластиной, осциллирующей с очень малой частотой [17]. Вязкость определяли из затухания данных колебаний. При этом образец ориентировался приложением сильного магнитного поля, позволяющего исключить влияние граничных условий и ориентационных эффектов, индуцированных течением.

ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТЕЙ МЕСОВИЧА

Определяющее уравнение (9) позволяет также оценивать анизотропию релаксационных свойств полимерных нематиков. Линейная вязкоупругость изотропных полимерных жидкостей характеризуется зависящей от частоты комплексной вязкостью $\eta[\omega] = \sigma_{12}(\omega)/\dot{\gamma}(\omega)$ или комплексным модулем сдвига $G[\omega] = -i\omega\eta[\omega]$, обычно измеряемом в эксперименте при малоамплитудном осциллирующем сдвиговом течении $\gamma(\omega) \propto e^{-i\omega t}$. По виду частотных зависимостей составляющих комплексного модуля $G[\omega]$ и $G''[\omega]$ можно судить о релаксационных свойствах вязкоупругих жидкостей. Модуль накопления $G''[\omega]$ характеризует способность жидкости запасать и освобождать энергию при течении. Модуль потерь $G''[\omega]$ является мерой рассеяния энергии при течении.

Существенной особенностью анизотропных полимерных жидкостей является то, что комплексные вязкости

$$\eta_1[\omega] = \sigma_{21}(\omega)/\dot{\gamma}(\omega), \quad \eta_2[\omega] = \sigma_{12}(\omega)/\dot{\gamma}(\omega) \quad (24)$$

весьма чувствительны к ориентации директора. Если фиксировать ориентацию директора с помощью внешнего магнитного поля соответственно параллельно направлению осциллирующего течения, параллельно градиенту скорости и перпендикулярно как направлению течения, так и градиенту скорости, то можно определить три комплексные вязкости $\eta_1^a[\omega]$, $\eta_1^b[\omega]$, $\eta_1^c[\omega]$, связывающие напряжение сдвига $\sigma_{21}(\omega)$ и скорость деформации $\dot{\gamma}(\omega)$, а также комплексные вязкости $\eta_2^a[\omega]$, $\eta_2^b[\omega]$, $\eta_2^c[\omega]$, характеризующие напряжение сдвига $\sigma_{12}(\omega)$. Уравнения (24) отражают эффект асимметрии касательных напряжений рассматриваемых анизотропных жидкостей. При их сдвиговом течении в направлении оси x_1 касательные напряжения, возникающие на площадках, перпендикулярных к осям x_1 и x_2 , не равны между собой $\sigma_{12}(\omega) \neq \sigma_{21}(\omega)$. Для экспериментального исследования комплексных вязкостей (24) можно использовать метод Месовича, измеряя не только касательное напряжение $\sigma_{21}(\omega)$ в плоскости сдвига, но и напряжение сдвига $\sigma_{12}(\omega)$ в перпендикулярной к ней плоскости, для трех видов геометрии \mathbf{n} .

Эти вязкости можно вычислить теоретически, используя определяющее уравнение (9) и принимая во внимание то обстоятельство, что при движении с малой амплитудой тензором напряжений Эриксена (6) можно пренебречь, поскольку он квадратичен по амплитуде. В данном случае для

комплексных вязкостей, связанных с напряжением сдвига $\sigma_{21}(\omega)$, находим следующие выражения:

$$\begin{aligned}\eta_1^a[\omega] &= \frac{1}{\tau^+ - \tau^-} \left[\frac{\eta_2^a \tau_4 - \eta_1^a \tau^-}{1 - i\omega\theta_1} - \frac{\eta_2^a \tau_4 - \eta_1^a \tau^+}{1 - i\omega\theta_2} \right] \\ \eta_1^b[\omega] &= \frac{1}{\tau^+ - \tau^-} \left[\frac{\eta_2^b \tau_5 + \eta_1^b \tau^+}{1 - i\omega\theta_1} - \frac{\eta_2^b \tau_5 + \eta_1^b \tau^-}{1 - i\omega\theta_2} \right], \quad (25) \\ \eta_1^c[\omega] &= \frac{\eta_1^c}{1 - i\omega\tau_1}\end{aligned}$$

При этом комплексные вязкости, определяющие напряжение сдвига $\sigma_{12}(\omega)$, имеют вид

$$\begin{aligned}\eta_2^a[\omega] &= \frac{1}{\tau^+ - \tau^-} \left[\frac{\eta_1^a \tau^+ - \eta_2^a \tau_5}{1 - i\omega\theta_1} - \frac{\eta_1^a \tau^- - \eta_2^a \tau_5}{1 - i\omega\theta_2} \right] \\ \eta_2^b[\omega] &= \frac{1}{\tau^+ - \tau^-} \left[\frac{\eta_1^b \tau_4 - \eta_2^b \tau^-}{1 - i\omega\theta_1} - \frac{\eta_1^b \tau_4 - \eta_2^b \tau^+}{1 - i\omega\theta_2} \right], \quad (26) \\ \eta_2^c[\omega] &= \frac{\eta_2^c}{1 - i\omega\tau_1}\end{aligned}$$

Здесь введено следующее обозначение для одностороннего преобразования Лапласа $\eta[\omega] = \int_0^\infty e^{-i\omega t} \eta(t) dt$. Времена релаксации, определяющие частотную зависимость вязкостей (25), (26), таковы:

$$\begin{aligned}\tau^\pm &= \frac{1}{2} [\tau_3 - \tau_6 \pm \sqrt{(\tau_3 - \tau_6)^2 + 4\tau_4\tau_5}] \\ \theta_1 &= \tau_1 + \tau_6 + \tau^+, \quad \theta_2 = \tau_1 + \tau_6 + \tau^-\end{aligned}\quad (27)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследована линейная вязкоупругость ЖК-полимеров, характеризуемая анизотропными релаксационными процессами и несимметричным тензором напряжений. Особенность этих полимерных жидкостей состоит в том, что они сочетают в себе свойства жидких кристаллов и полимеров. Простейшее релаксационное

определенное уравнение (9) описывает наряду с анизотропией вязкости анизотропию релаксационных характеристик полимерных нематиков. Факт анизотропии динамических модулей (времен релаксации) ЖК-полимеров был установлен экспериментально в работах [18, 19] при исследовании продольного и поперечного (по отношению к директору) комплексных модулей сдвига термотропных полимерных жидких кристаллов.

Полученные результаты дают возможность оценить эффект "асимметрии" вязкости при сдвиговом течении и динамических модулях полимерных нематиков. Актуальной проблемой является экспериментальное определение шести базисных вязкостей (уравнения (22), (23)) в магнитном поле с помощью методов нетрадиционной вискозиметрии, позволяющей измерять напряжения сдвига как в плоскости сдвига, так и в перпендикулярной к ней плоскости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maxwell J.C. // Phil. Trans. Roy. Soc. 1867. V. 49. P. 157.
2. Boltzman L. // Sitzungsber. Kaiserl. Akad. Wiss. (Wien), Math. Naturwiss. Classe. 1874. V. 70(II). P. 275.
3. Akay G., Leslie F.M. // Proc. IX Int. Congr. on Rheology. Mexico, 1984. P. 496.
4. Larson R.G., Mead R.G. // J. Rheol. 1989. V. 33. № 2. P. 185.
5. Volkov V.S., Kulichikhin V.G. // J. Rheol. 1990. V. 34. № 3. P. 281.
6. Edwards B.J., Beris A.N., Grmela M. // J. Non-Newt. Fluid Mech. 1990. V. 35. № 1. P. 51.
7. Martins A.F. // Liquid Crystalline Polymers / Ed. by Carfagna C. London: Pergamon Press, 1994. P. 153.
8. Rey A.D. // J. Non-Newt. Fluid Mech. 1995. V. 58. № 1. P. 131.
9. Erickson J.L. // Kolloid Z. 1960. B. 173. № 2. S. 117.
10. Leslie F.M. // Proc. Roy. Soc. London A. 1968. V. 307. P. 359.
11. Де Женн П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.
12. Erickson J.L. // Arch. Rat. Mech. and Anal. 1962. V. 9. P. 371.
13. Аэро А.Э., Булыгин А.Н. // Итоги науки и техники. Сер. Гидромеханика. М.: ВИНТИ, 1973. Т. 7. С. 106.
14. Erickson J.L. // Trans. Soc. Rheol. 1961. V. 5. № 1. P. 23.

15. Lubensky T.C. // Phys. Rev. A. 1970. V. 2. № 6. P. 2497. 18. Zimmermann H.J., Wendorff J.H. // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. P. 2310.
16. Parodi O. // J. Phys. 1970. V. 31. № 7. P. 581. 19. Kulichikhin V., Volkov V., Vasil'eva O. // Proc. Conf. of Polymer Processing. Stuttgart, Germany, 1995. P. 4.2.
17. Miesowicz M. // Nature. 1946. V. 158. P. 27.

Nonsymmetric Viscoelasticity of Liquid-Crystalline Polymers

V. S. Volkov

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

Abstract—Liquid-crystalline polymers are considered as anisotropic viscoelastic liquids having a nonsymmetric stress tensor. A linear determining equation formulated for the nematic polymers describes mutually related relaxation of the symmetric and antisymmetric stress components. The anisotropic viscoelastic behavior is illustrated by an example of simplest viscometric flows of polymeric nematics having a director orientation fixed in an external magnetic field. A frequency dependence of the extended set of Miesowicz viscosities is predicted for these polymers.