

S. Zahorski

Prosty model nieprostych
ośrodków sprężystych.
Zastosowanie do
polimerów usieciowanych

3/1967

WARSZAWA 1967



Na prawach rękopisu
Do użytku wewnętrznego

Zakład Mech. Ośrod. Ciągłych IPPT PAN
Nakład 175 egz. A.w. 0,75. A.d. 1,75
Druk ukończono w sierpniu 1967 r.

Warszawska Drukarnia Naukowa
Warszawa, Sniadeckich 8
Zam. 690/0/67

Prosty model nieprostych ośrodków sprężystych
Zastosowanie do polimerów usieciowanych

Stefan Zahorski /Warszawa/

1. Wstęp

W mechanice kontinuum istnieje obecnie obszerna literatura poświęcona ośrodkom nieprostym, a zwłaszcza materiałom sprężystym z naprężeniami momentowymi /nazywanym często ośrodkami typu Cosserat/. Omówienie tych zagadnień zawiera m.in. podstawowa monografia C.Truesdella i W.Nolla [1]. Z drugiej strony w ostatnich latach dokonany został olbrzymi postęp w dziedzinie badań strukturalnych, a w szczególności w zakresie fizyki polimerów znajdujących się w stanie stałym, ciekłym lub rozpuszczonym. Rezygnując z cytowania również bardzo obszernej literatury szczegółowej, wymieniamy jedynie monografie L.R.G. Treloara [2], F.Bueche'a [3] i M.W.Wolkensztejna [4].

W niniejszej pracy podjęto próbę wykorzystania teorii nieprostych ośrodków sprężystych /ośrodków wielobiegunowych/ w ujęciu A.E.Greena i R.S.Rivlina [5,6], oraz autora [7,8], do zbudowania równań konstytutywnych opisujących niejednorodne odkształcenia słabo usieciowanych polimerów w stanie kauczukopodobnej sprężystości /por. np. [2] /.

Podstawowym założeniem dla obecnych rozważań jest możliwość zastąpienia elementarnej pracy sił działających na układ punktów dyskretnych, przez odpowiednią pracę sił wielobiegunowych zdefiniowanych w ośrodku ciągłym /por.p.2/. Zastosowano przy tym formalizm matematyczny używany w cytowanych już pracach [6,7,8].

W rozważaniach strukturalnych dotyczących siatek polimerów utworzonych z długich łańcuchów molekularnych, wykorzystano statystykę gaussowską /por. [2,3,4] / przy następujących dodatkowych założeniach:

- 1/ punkty węzłowe sieci są ustalone w przestrzeni z dokładnością do pewnego elementu objętości niezależnego od odkształcenia;
- 2/ deformacja jest afiniczna, tzn.odkształcenie elementu objętości polimeru jest proporcjonalne do odkształcenia poszczególnych

łańcuchów;

3/ średnie kwadratowe długości łańcuchów lub podłańcuchów są takie same jak dla swobodnych molekuł;

4/ ośrodek składa się wyłącznie z fazy stałej /brak fazy ciekłej/ i znajduje się w stanie równowagi lub przynajmniej pseudorównowagi sprężystej.

Uzasadnienie dwóch pierwszych założeń w zakresie stosowalności statystyki gaussowskiej, tj. przy stosunkowo małych lecz skończonych odkształceniach, wynika z ogólniejszej i bardziej dokładnej analizy H.Jamesa i E.Gutha /por.np. [2]/. Założenie trzecie, chociaż powszechnie przyjmowane w teorii kauczukopodobnej sprężystości, jest znacznie trudniejsze do ścisłego uzasadnienia. Próbę pewnego uzasadnienia opartą na sugestiach F.Bueche'a [3] zamieszczamy w p.3. Założenie ostatnie nosi charakter przede wszystkim upraszczający. W ramach rozważanego modelu możliwe jest uwzględnianie zarówno obecności dodatkowej fazy ciekłej jak i innych własności reologicznych /np."wewnętrznej lepkości"/ dla poszczególnych molekuł. Takie ogólniejsze podejście, wymagające bez wątpienia pokonania większych trudności natury matematycznej, może stanowić treść dalszych kolejnych badań.

Należy jeszcze podkreślić, że model molekuly składającej się z N gaussowskich podłańcuchów /por.p.3, rys.1/ został wprowadzony z myślą o ewentualnych oddziaływaniach ogólniejszej natury. Ponieważ na obecnym etapie rozważań uwzględniamy wyłącznie siły sprężyste pochodzenia entropowego, bez dalszego ograniczenia ogólności można przyjąć, że $N \geq 1$ /tj.model gaussowskich łańcuchów/.

2. Energetyczna definicja wielobiegunowych sił i naprężeń

A.E.Green i R.S.Rivlin [5], rozważając ośrodki ciągłe z wielobiegunowymi siłami i naprężeniami podali jedną z możliwych motywacji dla przyjętej definicji tych wielkości. Wykorzystamy obecnie ich koncepcje w nieco zmodyfikowanej postaci.

Niech \mathbf{f}_i / $i=1, \dots, N$ / oznaczają siły działające na układ dyskretnych cząstek, których wektory położenia względem dowolnego punktu O oznaczmy przez \mathbf{c}_i . Jeśli w dowolnej chwili czasu odpowiednie prędkości cząstek wynoszą $\dot{\mathbf{x}}_i$, przy czym przez $\dot{\mathbf{x}}$ rozumiemy prędkość w punkcie O , to praca rozważanego układu sił przypa-

dająca na jednostkę czasu wyniesie

$$/2.1/ \quad \dot{W} = \sum_{i=1}^N \mathbf{f}_i \cdot \dot{\mathbf{x}}_i$$

W założeniu, że prędkości $\dot{\mathbf{x}}_i$ są funkcjami położenia w przestrzeni i czasu, oraz że prędkość $\dot{\mathbf{x}}_i$ posiada ciągle pochodne w otoczeniu $\mathbf{0}$, możemy napisać

$$/2.2/ \quad \dot{x}_i^k = \sum_{\alpha=0}^{\mu} \frac{1}{\alpha!} a_{i, k_1}^{\alpha} \dots a_{i, k_{\alpha}}^{\alpha} \dot{x}_{i, k_1 \dots k_{\alpha}}^{\alpha} + R_i^k,$$

gdzie R_i^k oznacza resztę. Podstawiając /2.2/ do /2.1/ otrzymamy

$$/2.3/ \quad \dot{W} = \sum_{\alpha=0}^{\mu} Q^{k_1 \dots k_{\alpha} k} \dot{x}_{k; k_1 \dots k_{\alpha}}^{\alpha} + \sum_{i=1}^N \mathbf{f}_i^k R_i^k,$$

gdzie

$$/2.4/ \quad Q^{k_1 \dots k_{\alpha} k} = \frac{1}{\alpha!} \sum_{i=1}^N a_{i, k_1}^{\alpha} \dots a_{i, k_{\alpha}}^{\alpha} f_i^k$$

jest 2^{α} -biegunową siłą pierwszego rodzaju, zaś f_i^k oznacza odpowiednią pochodną całkowitą /por.p.3/. Jeśli w wyrażeniu /2.3/ ostatni człon może być pominięty, to praca układu sił /2.1/ jest równoważna pracy odpowiednich sił wielobiegunowych /2.3/.

Oznaczając również przez

$$/2.5/ \quad P^{A_1 \dots A_{\alpha} k} = X_{i, k_1}^{A_1} \dots X_{i, k_{\alpha}}^{A_{\alpha}} Q^{k_1 \dots k_{\alpha} k},$$

$$\dot{x}_{k; A_1 \dots A_{\alpha}}^{\alpha} = \dot{x}_{i, k_1}^{A_1} \dots \dot{x}_{i, k_{\alpha}}^{A_{\alpha}} \dot{x}_{i, k_1 \dots k_{\alpha}}^{\alpha}$$

odpowiednie wielkości odniesione do układu współrzędnych materialnych (X^A), otrzymamy

$$/2.6/ \quad dW = \dot{W} dt = \sum_{\alpha=0}^{\mu} P^{A_1 \dots A_{\alpha} k} dx_{k; A_1 \dots A_{\alpha}} + \sum_{i=1}^N \mathbf{f}_i^k R_i^k,$$

gdzie

$$/2.7/ \quad P^{A_1 \dots A_\alpha k} = \frac{1}{\alpha!} \sum_{i=1}^N \alpha_i^{A_1} \dots \alpha_i^{A_\alpha} f_i^k$$

Powyższe definicje sił wielobiegunowych można uogólnić dla dowolnych gradientów prędkości lub deformacji tak, aby wyrażenia /por. [5,7] /

$$/2.8/ \quad P^{A_1 \dots A_p i} dx_{i; A_1 \dots A_p}, \quad Q^{k_1 \dots k_p i} \dot{x}_{i; k_1 \dots k_p}$$

były skalarami i reprezentowały odpowiednio elementarną pracę oraz pracę na jednostkę czasu.

Jeśli tensor $t^{k_1 \dots k_p i}$ w dowolnym punkcie x^i jest związany z powierzchnią o normalnej n^i i jeśli ta powierzchnia odpowiada $x^j = \text{const}$, to "tensor" oznaczony przez $\Gamma^{jk_1 \dots k_p i}$ nazywamy 2^p -biegunowym naprężeniem /typu Cauchy/ na elemencie powierzchni $x^j = \text{const}$. Pierwszy wskaźnik j nie musi być wskaźnikiem tensorowym; oznacza on powierzchnię, na której działa określone naprężenie. Wielkości $\Gamma^{jk_1 \dots k_p i}$ są tensorami w zwykłym sensie, jeśli spełnione są dodatkowe warunki /por. [5,7] /

$$/2.9/ \quad t^{k_1 \dots k_p i} = n_j \Gamma^{jk_1 \dots k_p i}$$

W zasadzie zachowania energii dla ośrodków nieprostych, postulowanej m.in. w pracach [5,6,7], elementarną pracę naprężeń wewnętrznych można przedstawić w postaci następującej:

$$/2.10/ \quad dW = \dot{W} dt = \sum_{\alpha=1}^{\mu+1} \bar{S}^{A_1 \dots A_\alpha i} dx_{i; A_1 \dots A_\alpha},$$

gdzie $\mu+1$ oznacza stopień materiału nieprostego, zaś

$$/2.11/ \quad \begin{aligned} \bar{S}^{A_1 i} &= S^{BA_1 i}_{; B} + S^{A_1 i}, \\ \bar{S}^{A_1 \dots A_\alpha i} &= S^{BA_1 \dots A_\alpha i}_{; B} + S^{(A_1 \dots A_\alpha) i} \quad \alpha > 1, \\ \bar{S}^{A_1 \dots A_{\mu+1} i} &= S^{(A_1 \dots A_{\mu+1}) i}, \end{aligned}$$

są w przypadku braku sił masowych, odpowiednimi naprężeniami uogólnionymi. Można również pokazać, że znajomość wielkości zdefiniowanych wyrażeniami /2.11/ wystarcza do określenia tych części naprężeń wielobiegunowych, które biorą udział w bilansie energii /por. [5,7] / i równaniach ruchu w postaci

$$S^{Ai}_{;A} - S_R \ddot{x}^i = 0 ,$$

/2.12/

$$\bar{S}^{A[i} x^{j]}_{;A} = (S^{A[i} + S^{BA[i} ;B}) x^{j]}_{;A} = 0$$

Nieokreślone części naprężeń wielobiegunowych zależą wyłącznie od odpowiednich warunków brzegowych. Tensory naprężenia występujące w /2.11/, /2.12/ są tensorami typu Pioli-Kirchhoffa; ich związek z tensorami typu Cauchy jest następujący /por. [8] /:

$$\Pi^{i_1 \dots i_n} = J^{-1} x^{i_1}_{;A_1} \dots x^{i_n}_{;A_n} S^{A_1 \dots A_n i}$$

/2.13/

$$\bar{\Pi}^{i_1 \dots i_n} = J^{-1} x^{i_1}_{;A_1} \dots x^{i_n}_{;A_n} \bar{S}^{A_1 \dots A_n i}$$

gdzie

$$/2.14/ \quad J = \frac{g}{S_R} = \left(\frac{\det g_{ij}}{\det G_{AB}} \right)^{\frac{1}{2}} \left| \frac{x}{X} \right|$$

oznacza Jakobian transformacji od układu przestrzennego (x^i) do układu materialnego (X^A) .

3. Deformacja molekuł reprezentowanych modelem Gaussowskich łańcuchów.

Zgodnie z założeniami poczynionymi na wstępie, rozważmy dowolnie usytuowaną część sieci molekularnej zawartą między dwoma kolejnymi węzłami, której "początek" znajduje się w punkcie $x = x$ 1/.

Wyobrażając sobie tę część sieci jako złożoną z N giętkich podłańcuchów gaussowskich, których średnia kwadratowa długość wynosi

1/ Jest to w gruncie rzeczy oznaczenie umowne ; również dobrze punkt x może charakteryzować położenie dowolnego elementu molekuly, jej środka ciężkości itp.

w stanie nieodkształconym $k^2 = n l^2$, można wszystkie oddziaływania /siły/ między kolejnymi ogniwami, jak również oddziaływania zewnętrzne /np. hydrodynamicznego charakteru/ skupić jakgdyby w N kolejnych paciorkach łączących poszczególne podłańcuchy. Aby model powyższy był statycznie równoważny wyjściowemu modelowi pojedynczej, giętkiej molekule należy założyć, że ilość n ogniw w poszczególnym podłańcuchu, jak również ilość N podłańcuchów jest wystarczająco duża. Rys.1 przedstawia omawiany model molekule w stanie odkształconym i w początkowym.

Modele podłańcuchów gaussowskich były szeroko stosowane w rozważaniach strukturalnych, a zwłaszcza przy badaniu drgań sieci polimeru /por. [3] / i badaniu zashowania się rozciągniętych roztworów polimerów w różnych polach prędkości./por.np. [9,10,11]/.

Ponieważ elementy molekule, znajdują się w ciągłym ruchu o charakterze termicznym /ruch Browna lub dyfuzja/, ich położenie przedstawione na rys.1 odpowiada jakiemś chwilowemu stanowi równowagi termo-mechanicznej. Dla polimerów słabo usieciowanych lub ich stężonych roztworów nie można właściwie rozróżnić oddziaływań między kolejnymi segmentami tego samego łańcucha, a segmentami łańcuchów sąsiednich. A zatem nie ma istotnych powodów, aby uważać jedną konfigurację jako bardziej prawdopodobną niż inne. Stwierdzenie to uzasadnia w pewnym sensie przyjmowanie tych samych średnich odległości między końcami łańcucha lub podłańcucha, niezależnie od tego czy molekule rozpatrzmy jako swobodną /w rozcieńczonym Θ - rozpuszczalniku/, czy też jako stanowiącą część sieci polimeru /por. [3] /.

Siły działające na poszczególne paciorki modelu są, jak już wspominaliśmy, różnorodnego charakteru. Można wyróżnić siły "entropowe" - zależne od konfiguracji łańcucha /por.np. [2,3] /, siły typu oddziaływań hydrodynamicznych /por.np. [9,10,11] / oraz siły związane z ruchem Browna podłańcuchów i siły zależne od "lepkości wewnętrznej" molekule /por. [10] /. Zgodnie z poprzednimi założeniami oraz mając na uwadze możliwość porównania otrzymanych wyników ze znanymi wynikami teorii kauczukopodobnej sprężystości /por. [2] /, ograniczymy się w dalszym ciągu do sił zależnych od zmiany konfiguracyjnej entropii łańcucha.

Rozważania oparte na statystyce gaussowskiej prowadzą do nas-

tepującej siły działającej na i-ty paciorek naszego modelu molekuly /por. [3] /.

$$/3.1/ \quad f = \frac{e}{N} \left[(\underline{x}_{i+1} - \underline{x}_i) - (\underline{x}_i - \underline{x}_{i-1}) \right], \quad e = \frac{3kT}{h^2},$$

gdzie e/N oznacza stałą sprężystości N podłańcuchów połączonych szeregowo / N "sprężyn entropowych/, przy czym pierwiastek z początkowej średniej kwadratowej długości podłańcucha wynosi $h^{1/2}$, k jest stałą Boltzmanna, zaś T oznacza temperaturę bezwzględną. Pojawienie się N w mianowniku wyrażenia /3.1/₂ wynika z faktu, że końce łańcucha przyjęliśmy ustalone, a zatem zmiana długości dowolnego podłańcucha daje odpowiednie zmiany w pozostałych długościach.

Zastąpmy obecnie współrzędne \underline{x}_i zależne od dyskretnej zmiennej X_i /por. rys.1/ funkcją ciągłą $\underline{x}(X)$ przybierającą określone wartości w punktach od 0 do N . Mamy zatem

$$/3.2/ \quad \underline{x}_i = \underline{x}(X_i) = \underline{x}(X), \quad \underline{x}_0 = \underline{x}(X_0),$$

przy czym X /poczynając od X_0 / przybierają wartości różniące się o wektory h . Jeśli współrzędne \underline{x} zmieniają się w zależności od X w sposób stosunkowo łagodny^{2/}, to odpowiednie różnice można zastąpić różniczkami, a różnice różnic między sąsiednimi punktami wyrazić przez przyrosty zmiennych niezależnych. Otrzymamy zatem

$$/3.3/ \quad \underline{x}_{i+1}^k - \underline{x}_i^k = \underline{x}^k(X_{i+1}) - \underline{x}^k(X_i) \approx \underline{x}_{i;A}^k dX_i^A = \underline{x}_{i;A}^k h_i^A,$$

^{1/}Ścisłe rzecz biorąc h odnosi się do statystycznie równoważnego idealnie giętkiego łańcucha /por.p.6/.

^{2/}Chociaż łańcuchy przybierają w przestrzeni całkowicie przypadkowe położenia, do założenia takiego upoważnia fakt, że "gwałtowne" zmiany wzajemnej orientacji podłańcuchów są po prostu bardzo mało prawdopodobne.

$$/3.4/ \quad (\alpha_{i-1}^k - \alpha_i^k) - (\alpha_i^k - \alpha_{i-1}^k) = [\alpha^k(\mathbf{X}_{i-1}) - \alpha^k(\mathbf{X}_i)] - \\ - [\alpha^k(\mathbf{X}_i) - \alpha^k(\mathbf{X}_{i-1})] \approx \alpha_{i;AB}^k dX_i^A dX_i^B = \alpha_{i;AB}^k h_i^A h_i^B,$$

gdzie przez h_i^A oznaczyliśmy odpowiednie składowe wektorów \mathbf{h}_i .
W założeniu, że mikrodeformacja w otoczeniu cząstki \mathbf{X}_0 jest
jednorodna, mamy

$$/3.5/ \quad \alpha_i = \alpha_0 + d_A(\mathbf{X}_0)(X_i^A - X_0^A),$$

co prowadzi do

$$\alpha_{i;A}^k \equiv \alpha_{i;A}^k(\mathbf{X}_i) = \alpha_{i;A}^k(\mathbf{X}_0) + d_A^k(\mathbf{X}_0),$$

/3.6/

$$\alpha_{i;AB}^k \equiv \alpha_{i;AB}^k(\mathbf{X}_i) = \alpha_{i;AB}^k(\mathbf{X}_0),$$

itd. dla gradientów wyższych rzędów. W dalszym ciągu więc przez:
 $\alpha_{i;A}^k, \alpha_{i;AB}^k, \dots$, rozumiemy gradienty deformacji dla
dowolnej cząstki $\mathbf{X} = \mathbf{X}_0$. Na podstawie /3.1/, /3.4/ i /3.6/ moż-
na zatem napisać

$$/3.7/ \quad f_i^k = \frac{e}{N} \alpha_{i;AB}^k h_i^A h_i^B = \frac{e}{N} \alpha_{i;AB}^k h_i^A h_i^B.$$

Zgodnie z definicją sił wielobiegunowych /2.7/ otrzymamy

$$/3.8/ \quad P^{A_1 \dots A_k} = \frac{e}{N \alpha!} \sum_{i=1}^N H_i^{A_1} \dots H_i^{A_k} \alpha_{i;AB}^k h_i^A h_i^B,$$

$$/3.9/ \quad P^k = \sum_{i=1}^N f_i^k = \frac{e}{N} \sum_{i=1}^N \alpha_{i;AB}^k h_i^A h_i^B,$$

gdzie oznaczyliśmy /rys.1/

$$/3.10/ \quad H_i^A = X_i^A - X_0^A = \sum_{k=1}^L h_k^A$$

Mając na uwadze dalsze przejście od sił wielobiegunowych do naprężeń wielobiegunowych w otoczeniu cząstki $\mathbf{X}_0 = \mathbf{X}$, będziemy uśredniać wielkości /3.8/ na wszystkie ν łańcuchów znajdujących się w jednostce objętości polimeru. Jeśli ν /lub ściśle νN / jest wystarczająco dużą liczbą, a orientacja tych ν łańcuchów / $N\nu$ - podłańcuchów/ w sieci całkowicie przypadkowa, to możemy skorzystać ze statystyki gaussowskiej. W kartezjańskim układzie odniesienia / X^A / otrzymamy następujące wartości średnie :

$$\langle h_i^A h_{iA} \rangle = \frac{1}{\nu} \sum_{iP} h_i^A h_{iPA} = \frac{1}{\nu} \sum_{iP} h_i^2 = \frac{1}{\nu} h_i^2 = h^2 ,$$

$$/3.11/ \quad \langle h_i^1 h_{i1} \rangle = \langle h_i^2 h_{i2} \rangle = \langle h_i^3 h_{i3} \rangle = \frac{1}{3} h_i^2 = \frac{1}{3} h^2 ,$$

$$h^A \stackrel{\text{def}}{=} \langle h_i^A \rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} h , \quad \langle H_i^A \rangle = \sum_{k=1}^i \langle h_k^A \rangle = \frac{i}{\sqrt{3}} h , \quad A=1,2,3 ,$$

przy czym wskaźnik p u dołu symbolu oznacza, że dana wielkość odnosi się do p -tego łańcucha. Zapisując związki /3.11/ mówiączo założyliśmy, że nie tylko średnie kwadratowe długości poszczególnych podłańcuchów są jednakowe i równe h^2 , ale również, że wszystkie łańcuchy posiadają tę samą średnią kwadratową długość $N h^2$, tj. zawierają jednakową liczbę podłańcuchów N . Należy podkreślić, że jest możliwe dzielenie ν łańcuchów na grupy o tej samej w przybliżeniu długości, uśrednianie wewnątrz każdej grupy, a następnie przyjmowanie średnich wartości dla wszystkich grup; wynik ostateczny pozostanie jednak ten sam /por. [2] /.

Biorąc pod uwagę /3.8/ i /3.11/ otrzymamy następujące uśrednione wartości sił wielobiegunowych - równoważne jednemu łańcuchowi:

$$/3.12/ \quad \langle P^{A_1 \dots A_\alpha k} \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \frac{e}{N\alpha!} \sum_{i=1}^N \langle H_i^{A_1} \rangle \dots \langle H_i^{A_\alpha} \rangle \alpha_{,AB}^k \langle h_i^A \rangle \langle h_i^B \rangle$$

$$= \frac{e}{N\alpha!} \left(\sum_{i=1}^N i^\alpha \right) h^{A_1} \dots h^{A_\alpha} \alpha_{,AB}^k h^A h^B ,$$

lub w szczególności dla $\alpha = 0$:

$$/3.13/ \quad \langle P^k \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \frac{e}{N} \sum_{i=1}^N x_{;AB}^k \langle h_i^A \rangle \langle h_i^B \rangle = e h^A h^B x_{;AB}^k .$$

Bliższa analiza wykazuje, że zależności powyższe są również słuszne dla dowolnego układu współrzędnych ortogonalnych, o ile przy uśrednianiu w /3.11/ operujemy odpowiednimi składowymi fizycznymi /np. $h_{(A)}^2 = G_{AA} h^{A^2} = \frac{1}{3} h^A$, itp./. Należy w tym przypadku pamiętać, że

$$/3.14/ \quad x_{;AB}^i = x_{,AB}^i - \left\{ \begin{matrix} M \\ AB \end{matrix} \right\} x_{;M}^i + \left\{ \begin{matrix} i \\ jk \end{matrix} \right\} x_{;A}^j x_{;B}^k ,$$

przy czym przez $\left\{ \right\}$ oznaczono symbole Christoffela drugiego rodzaju, określone odpowiednio w układzie $/X^A/$ oraz $/x^i/$.

4. Równania konstytutywne. Izotropia i obiektywność materialna.

Zgodnie z wyrażeniami /2.6/ i /3.1/ elementarna praca układu średnich sił wielobiegunowych, przypadająca na jednostkę objętości materiału w stanie początkowym, przyjmie postać

$$/4.1/ \quad dE = \nu \sum_{\alpha=0}^M \langle P^{A_1 \dots A_\alpha k} \rangle dx_{k;A_1 \dots A_\alpha} = \\ = \nu \sum_{\alpha=0}^M \frac{1}{\alpha!} \left(\sum_{i=1}^N i^\alpha \right) \frac{e}{N} h^{A_1} \dots h^{A_\alpha} h^A h^B x_{;AB}^k dx_{k;A_1 \dots A_\alpha} .$$

Oznaczając przez dE_α składniki powyższej sumy, można trzy pierwsze z nich wyrazić w postaci następującej:

$$dE_0 = \frac{3kT\nu}{h^2} h^A h^B x_{;AB}^k dx_k ,$$

$$/4.2/ \quad dE_1 = \frac{3kT\nu}{h^2} \frac{(N+1)}{2} h^C h^A h^B x_{;AB}^k dx_{k;C} ,$$

$$dE_2 = \frac{3kT\nu}{h^2} \frac{(N+1)(2N+1)}{6} h^C h^D h^A h^B x_{;AB}^k dx_{k;CD} .$$

Zależność dla dE_0 można również zapisać jako

$$/4.3/ \quad dE_0 = \frac{3kTv}{h^2} h^A h^B x_{;A}^k dx_{k;B}$$

pamiętając, że dla rozważanego modelu

$$dx_k = x_{k;C} dX^C = x_{k;C} h^C, \quad ,$$

/4.4/

$$h^C x_{;AC}^k = x_{;AC}^k dX^C = dx_{k;A}$$

W związku z zależnością /4.1/ nasuwają się natychmiast trzy następujące zagadnienia: 1/ izotropia ośrodka, 2/ całkowalność elementarnej energii odkształcenia, 3/ materialna obiektywność /niezmienniczość/. Krótko je omówimy po kolei.

Pomimo, że rozważamy w pracy model ma z założenia reprezentować ośrodek makroskopowo izotropowy jakim jest bez wątpienia polimer w stanie stałym, dotychczasowa dyskusja dotyczyła przede wszystkim pojedynczych łańcuchów usytuowanych zupełnie dowolnie. Mając zatem na uwadze izotropię ośrodka, będziemy żądać aby odpowiednia grupa jego symetrii pokrywała się z pełną grupą ortogonalną /por. [1]/. Taka definicja izotropii obejmuje również przypadek symetrii centralnej jak i symetrii względem dowolnych płaszczyzn. Innymi słowy będziemy żądać od elementarnej energii /4.1/ lub /4.2/, niezmienniczości względem wszystkich możliwych obrotów i odbić zwierciadlanych.

Analizując zależności /3.12/ i /4.1/, łatwo zauważyć, że warunkiem koniecznym spełnienia wysuniętego postulatu izotropii jest niezmienniczość przy przekształceniach typu R_i , tj. odbić zwierciadlanych względem trzech płaszczyzn kartezjańskiego układu współrzędnych. Ponieważ zmiana zwrotu np. współrzędnej X^A zmienia znak odpowiedniej wielkości $\langle H_i^A \rangle$ i gradientów deformacji $x_{;A}^i, x_{;AB}^i$, natomiast nie zmienia znaku wielkości $h^A = \langle h_i^A \rangle$ ($h^A = 1/\sqrt{3} h = \text{const}$, dla $A=1,2,3$), energia deformacji ośrodka izotropowego przyjmie postać następującą:

$$/4.5/ \quad dE = v \sum_{\alpha=0}^{\mu} \frac{1}{\alpha!} \left(\sum_{i=1}^N i^{\alpha} \right) \frac{e}{N} h^{A_1} \dots h^{A_{\alpha}} h^A h^A x^k_{;AA} dx_{k;A_1 \dots A_{\alpha}}$$

w której niema sumowania po wskaźnikach znajdujących się na jednym poziomie. Również zależności /4.2/ pozostają w mocy, o ile położymy $A = B$.

Drugie zagadnienie to możliwość scałkowania przyrostu energii w postaci /4.1/ lub /4.5/ w celu otrzymania pełnej energii sprężystej obliczonej na jednostkę objętości ciała niezdeformowanego.

W celu ustalenia uwagi ograniczymy się do trzech pierwszych składników energii przedstawionych zależnościami /4.2/ i /4.3/. Zbadamy zatem możliwość następującego całkowania:

$$/4.6/ \quad \tilde{E} = \int (dE_0 + dE_1 + dE_2) .$$

Łatwo zauważyć, że odpowiednie wyrażenia podcałkowe nie są różniczkami zupełnymi; nie istnieją zatem funkcja $\tilde{E}(x^i_{;A}, x^i_{;AB}, \dots)$ zależna tylko od kolejnych gradientów deformacji. Formalne całkowanie /4.6/ prowadzi do wyniku

$$/4.7/ \quad \tilde{E} = \frac{3kTv}{h^2} \left\{ \frac{1}{2} h^A h^A (x^k_{;A} x_{k;A} - G_{AA}) + \right. \\ \left. + \frac{(N+1)}{2} h^C h^A h^A \int_x^X x^k_{;AA} dx_{k;C} + \right. \\ \left. + \frac{(N+1)(2N+1)}{6} \frac{1}{2} h^C h^D h^A h^A x^k_{;AA} x_{k;CD} , \right.$$

jeśli uwzględnimy postulat izotropii. Ponieważ całka w /4.7/ jest funkcją X jako górnej granicy, otrzymaliśmy na energię zależność

$$/4.8/ \quad \tilde{E} = \tilde{E}(x^k_{;A}, x^k_{;AB}, X^C)$$

charakterystyczną dla ośrodków niejednorodnych. Niezależność funkcji E explicite od zmiennej X^C uwarunkowana jest nie tylko materialną równomiernością ośrodka, ale również istnieniem jednorodnej globalnej konfiguracji odniesienia /por. [1]/. Choć rozważany w pracy model reprezentuje ośrodek materialnie równomierny /składa się on z powtarzających się identycznych elementów/, to jednak, na skutek przyjęcia schematu jednorodnej mikrodeformacji w otoczeniu każdej cząstki ośrodka zdeformowanego niejednorodnie /por.p.3/, nie istnieje w ogólnym przypadku jednorodna globalna konfiguracja odniesienia opisana układem $\{X^A\}$.

W szczególności, gdy deformacja całego ciała jest jednorodna, tj. $\alpha^i_{;AB} \equiv 0$, otrzymamy

$$/4.9/ \quad \tilde{E} = \tilde{E}(\alpha^i_{;A}) = \frac{3kT\nu}{2h^2} h^A h^A (\alpha^k_{;A} \alpha^k_{;A} - G_{AA})$$

Ponieważ $h^A = 1/\sqrt{3} h$, wyrażenie powyższe można natychmiast zapisać w postaci dobrze znanej zarówno ze strukturalnych teorii kauczukopodobnej sprężystości /por. [2,3,4]/, jak i z mechaniki kontinuum pod nazwą potencjału sprężystości dla neochokeanu /por. [2,12] /.

W przypadku ogólnym, energię deformacji można wyrazić w postaci niezależnej od zmiennej X , po wykorzystaniu pojęcia lokalnej konfiguracji odniesienia opisanej nieholonomicznym układem współrzędnych. Jest to równoznaczne z opisem ośrodka w przestrzeni nieeuklidesowej z odpowiednio określoną /niesymetryczną/ koneksją liniową /por.np. [1]/. Należy jednak pamiętać, że przy takim opisie wielkości $\alpha^k_{;A}$ i $\alpha^k_{;AB}$ nie są gradientami deformacji w zwykłym sensie, lecz charakteryzują jedynie deformację lokalną. Utrudniłoby to istotnie dalszą interpretację rozważanego modelu.

Ostatnim zagadnieniem, które poręczamy w niniejszym punkcie jest zgodność z zasadą materialnej obiektywności - warunkującą poprawność i niezmienniczość odpowiednich równań konstytutywnych /por. [1,7] /. W myśl tej zasady interesujące nas wielkości transformują się następująco:

$$\hat{x}_{;A}^i = Q^i_{;j} x^j_{;A} ,$$

/4.10/

$$\hat{x}_{;A_1 \dots A_\alpha}^i = Q^i_{;j} x^j_{;A_1 \dots A_\alpha} ,$$

gdzie $Q^i_{;j}$ oznacza dowolną - zależną co najwyżej od czasu - macierz ortogonalną. Ponieważ dla takiej macierzy: $Q^i_{;j} Q^j_{;k} = \delta^i_k$. Łatwo się przekonać, że wyrażenia /4.5/ jak i /4.2/ nie zmieniają się przy transformacjach /4.10/. Wynika stąd, że dla rozważanego modelu ośrodka nieprostego zasada materialnej obiektywności jest spełniona automatycznie.

Przytoczmy jeszcze wyniki formalnego całkowania funkcji /4.5/. Dla $\alpha > 2$ otrzymamy

$$\begin{aligned} /4.11/ \quad E_\alpha = \frac{\nu e}{N\alpha!} \left(\sum_{i=1}^N i^\alpha \right) & \left\{ \sum_{p=0}^{\lambda} (-1)^p h^{A_1} \dots h^{A_\alpha} h^A h^A x^k_{;A_1 \dots A_p} x^k_{;A_{p+1} \dots A_\alpha} \right\} \\ & + (-1)^{\lambda+1} \int_{\mathbf{x}} h^{A_1} \dots h^{A_\alpha} h^A h^A x^k_{;A_{\lambda+1} \dots A_\alpha} d x_{k;AAA_1 \dots A_\lambda} \Big|_{\mathbf{x}} \Big|_{\mathbf{x}} \end{aligned}$$

gdzie λ jest liczbą całkowitą taką, że $\lambda \leq \frac{1}{2}(\alpha - 2)$. Jedynie dla parzystych α , całki występujące w /4.11/ dają się wyliczyć w zależności od gradientów deformacji. Nieparzyste wartości α prowadzą zawsze do istnienia całek następujących

$$/4.12/ \quad \int_{\mathbf{x}} x^k_{;A_1 \dots A_p} x^k_{;A_{p+1} \dots A_{2p}} d X^{A_{2p}} .$$

5. Naprężenia w ośrodku nieprostym stopnia 2.

Przypadek deformacji jednorodnych

Wykorzystując wyrażenie /2.10/ na elementarną pracę naprężeń wielobiegunowych oraz zależność /4.5/ określającą elementarną

pracę sił wielobiegunowych, można, przez proste porównanie, podać odpowiednie definicje uogólnionych naprężeń występujących w /2.11/. Należy jednak podkreślić, że otrzymane w ten sposób wielkości określają stan naprężenia z dokładnością do pewnej funkcji skalarnej, gdyż rozważany model ośrodka charakteryzuje materiały /polimery/ nieściśliwe. Założenie bowiem nieściśliwości jest równoważne uwzględnieniu sił wyłącznie pochodzenia entropowego z pominięciem efektów zależnych od zmiany energii wewnętrznej /por. np. [2,4]/.

Na podstawie /4.2/, /4.3/ otrzymamy dla izotropowego sprężystego ośrodka nieprostego stopnia 2 / $2\mu = 2$ / zależności następujące:

$$\bar{S}^{Ai} = \frac{3kTv}{h^2} \left[h^A h^A x_{;A}^i + \frac{(N+1)}{2} h^A h^B h^B x_{;BB}^i \right],$$

/5.1/

$$\bar{S}^{ABi} = \frac{3kTv}{h^2} \left[\frac{(N+1)(2N+1)}{6} h^A h^B h^C h^C x_{;CC}^i \right].$$

Korzystając z definicji /2.11/, możemy określić te części naprężeń, które bezpośrednio wchodzi do równania ruchu /2.12/ i bilansu energii. Otrzymamy równania konstytutywne w postaci

$$/5.2/ \quad S^{Ai} = \bar{S}^{Ai} - S^{KAi}{}_{;K} =$$

$$= \frac{3kTv}{h^2} \left[h^A h^A x_{;A}^i + \frac{(N+1)}{2} h^A h^B h^B x_{;BB}^i - \frac{(N+1)(2N+1)}{6} h^A h^B h^C h^C x_{;CCB}^i \right] - S^{KAi}{}_{;K},$$

$$S^{(AB)i} = \bar{S}^{ABi} = \frac{3kTv}{h^2} \left[\frac{(N+1)(2N+1)}{6} h^A h^B h^C h^C x_{;CC}^i \right].$$

W myśl /2.13/ mamy również

$$T^{ij} = x_{;A}^i S^{Aj} + p g^{ij},$$

/5.3/

$$T^{(ij)k} = x_{;A}^i x_{;B}^j S^{(AB)k}, \quad T^{ijk} = T^{(ij)k} + T^{[ij]k},$$

przy czym przez Γ^{ij} i Γ^{ijk} rozumiemy odpowiednie naprężenia rzeczywiste, tj. po nałożeniu ciśnienia p . Drugie równanie równowagi /2.12/2 jest równoważne zależności

$$/5.4/ \quad \bar{\Gamma}^{[ij]} = \Gamma^{[ij]} + \Gamma^{k[ij]}_{;k} = 0$$

nakładającej warunek symetrii na naprężenie uogólnione $\bar{\Gamma}^{ij}$. Można pokazać, korzystając z analizy przeprowadzonej w pracy [5], że ilość nieznanymi funkcjami /nieokreślonych części naprężeń/ jest wystarczająca, aby dowolnie zadać wartości brzegowe dla wszystkich dwunastu sił powierzchniowych t^i, t^j .

W kartezjańskim układzie współrzędnych równania /5.2/ i /5.3/ przybierają następującą postać:

$$/5.5/ \quad \Gamma^{ij} = kT\nu \sum_{A,B,C}^* \left[\alpha^i_{;A} \alpha^j_{;A} + \frac{N+1}{2\sqrt{3}} h \alpha^i_{;A} \alpha^j_{;BB} - \frac{(N+1)(2N+1)}{18} h^2 \alpha^i_{;A} \alpha^j_{;CCB} \right] - \Gamma^{[kij]}_{;k} + p g^{ij},$$

$$\Gamma^{ijk} = kT\nu \sum_{A,B,C}^* \left[\frac{(N+1)(2N+1)}{18} h^2 \alpha^i_{;A} \alpha^j_{;B} \alpha^k_{;CC} \right] + \Gamma^{[ij]k},$$

gdzie znakien sumy oznaczono sumowanie po wszystkich możliwych kombinacjach /z powtórzeniami/ współrzędnych A, B i C.

Jako przypadek szczególny, rozważmy jeszcze deformacje pola deformacji opisane przez trzy stałe współczynniki wydłużenia $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ wzdłuż kierunkami głównymi, a mianowicie

$$/5.6/ \quad \alpha^1_{;1} = \lambda_1, \quad \alpha^2_{;2} = \lambda_2, \quad \alpha^3_{;3} = \lambda_3, \quad \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1.$$

Podczas wyższe gradienty deformacji są w tym przypadku tożsamościowo równe zero, równania /5.2/ prowadzą do zależności

$$S^{11} = kT\nu \lambda_1 + p \lambda_1^{-1}, \quad S^{22} = kT\nu \lambda_2 + p \lambda_2^{-1}, \quad S^{33} = \dots,$$

$$/5.7/ \quad S^{12} = S^{21} = S^{23} = S^{32} = S^{13} = S^{31} = 0,$$

w których dodaliśmy odpowiednie człony zależne od ciśnienia p .
Energia deformacji /4.9/ przybiera teraz postać

$$/5.8/ \quad \tilde{E}(\lambda_i) = \frac{1}{2} kT\nu (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$

Zależności analogiczne do /5.7/ otrzymamy również różniczkując bezpośrednio /5.8/ względem λ_i .

Dla przypadku prostego rozciągania mamy np.

$$/5.9/ \quad \lambda_1 = \lambda, \quad \lambda_2 = \lambda_3 = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}, \quad \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1,$$

czyli

$$/5.10/ \quad S^{11} = kT\nu \lambda + p\lambda^2, \quad S^{22} = S^{33} = kT\nu \lambda^{-\frac{1}{2}} + p\lambda^{\frac{1}{2}} = 0$$

a zatem ostatecznie

$$/5.11/ \quad S^{11} = kT\nu \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right), \quad S^{22} = S^{33} = 0$$

Wynik powyższy jest dobrze znany w teorii kauczukopodobnej sprężystości, był on uzyskiwany na różnych drogach i przy różnych założeniach przez W.Kuhna, F.T.Walla, H.M.Jamesa i F.Rütha, L.R.G.Treloara, P.J.Flory i J.Rehnera oraz innych badaczy /por. [2,3,4]/. Łatwo się również przekonać, że inne znane w literaturze rozwiązania szczególne - uzyskane w oparciu o energię sprężystości w postaci /5.8/ - wynikają z naszych zależności /5.2/, /5.5/ /por. p. 7/. W tym sensie równania konstytutywne /5.2/ lub /5.5/ są uogólnieniem znanych równań klasycznej teorii kauczukopodobnej sprężystości, na przypadek niejednorodnych stanów deformacji.

6. Analiza wymiarowa. Wpływ efektów wyższego rzędu

Aby szacunkowo ustalić rząd wielkości współczynników występujących w równaniach konstytutywnych /5.5/, wprowadzimy wielkości

bezwymiarowe odpowiadające kolejnym gradientom deformacji. Jeśli przez L /o wymiarze cm/ rozumiemy jakąś długość charakterystyczną dla rozważanego ciała, to

$$/6.1/ \quad \tilde{\alpha}_{;A}^i = \alpha_{;A}^i, \quad \tilde{\alpha}_{;AB}^i = L \alpha_{;AB}^i, \quad \tilde{\alpha}_{;ABC}^i = L^2 \alpha_{;ABC}^i,$$

gdzie tildami oznaczono wielkości bezwymiarowe. Wzór /5.5/ przybierze zatem równoważną postać

$$/6.2/ \quad T^{ij} = kT\nu \sum_{A,B,C}^* \left[\tilde{\alpha}_{;A}^i \tilde{\alpha}_{;A}^j + \frac{(N+1)\hbar}{2\sqrt{3}L} \tilde{\alpha}_{;A}^i \alpha_{;BB}^j - \right. \\ \left. - \frac{(N+1)(2N+1)}{18} \left(\frac{\hbar}{L} \right)^2 \tilde{\alpha}_{;A}^i \alpha_{;BBC}^j \right] - T^{[kij]}_{;k} + p g^{ij},$$

z której widać, że wielkością charakteryzującą wpływ poszczególnych składników jest stosunek \hbar/L , tj. stosunek pierwiastka ze średniej kwadratowej długości podłańcucha do makroskopowej długości charakterystycznej. Stosunek ten jest na ogół liczbą małą, tym mniejszą im większe są wymiary rozważanego ciała. Mniej istotną rolę odgrywa liczba N charakteryzująca ilość podłańcuchów w łańcuchu naszego modelu polimeru. Można ją w wielu rzeczach przyjąć dość dowolnie, byłoby tylko $\nu N / \nu$ - ilość łańcuchów w jednostce objętości polimeru/ tylko wystarczająco duże. Dla ustalonego \hbar/L , określimy wpływ efektów wyższego rzędu w materiale idealnie sprężymym kładąc $N = 1$; wówczas

$$/6.3/ \quad T^{ij} = kT\nu \sum_{A,B,C}^* \left[\tilde{\alpha}_{;A}^i \tilde{\alpha}_{;A}^j + \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{\hbar}{L} \tilde{\alpha}_{;A}^i \alpha_{;BB}^j - \right. \\ \left. - \frac{1}{3} \left(\frac{\hbar}{L} \right)^2 \tilde{\alpha}_{;A}^i \alpha_{;BBC}^j \right] - T^{[kij]}_{;k} + p g^{ij}.$$

W każdym innym przypadku maksymalna wartość N , musi być istotnie mniejsza od ilości n_T jednostek monomeru w statycznie równoważnym łańcuchu zawartym między sąsiednimi węzłami lub miejscami splątania. Liczbę n_T i związaną z nią długość

l_r oblicza się zwykle przez porównanie średnich kwadratowych długości oraz "w pełni rozciągniętych" długości odpowiednio dla łańcucha rzeczywistego i statycznie równoważnego. Pomimo tego jest konieczne, gdyż rzeczywiste łańcuchy polimerowe nie są idealnie giętkie na skutek istnienia określonych kątów walencji i zjawiska hamowania obrotów poszczególnych jednostek monomerycznych /por. [2,3,4]/.

Dla lepszej ilustracji, porównajmy interesujące nas wielkości dla łańcucha poliizoprenu w cis-konfiguracji /kautczuk naturalny/. Ponieważ długość jednostki izoprenu składającej się z 4 wiązań /z których 3 są pojedyncze, a jedno podwójne/, wynosi w przybliżeniu $4,6 \text{ \AA}$, to na podstawie rezultatów F.T.Walla /por.[2]/ mamy

$$/6.4/ \quad \sqrt{r_m^2} = 2,01\sqrt{n} \quad , \quad r_m^2 = 16,2 n_m \quad ,$$

gdzie n jest ogólną liczbą wiązań, n_m - ilością jednostek monomerycznych, zaś r_m^2 średnią kwadratową długości łańcucha. Dla łańcucha statycznie równoważnego otrzymamy $n_r = 0,31 n_m$, a zatem $l_r = 0,77 l_m = 3,52 \text{ \AA}$. Należy następnie korzystać z relacji

$$/6.5/ \quad r_m^2 = r_r^2 = n_r l_r^2 = h^2 \quad /dla \ N = 1/,$$

Jeśli $n_r \approx 100$ /por.[2]/, współczynniki w /6.3/ przyjmą wartości następujące:

$$/6.6/ \quad \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{h}{L} \approx \frac{2}{L} \cdot 10^{-7} \text{ cm} \quad , \quad \frac{1}{3} \left(\frac{h}{L}\right)^2 \approx \frac{4,1}{L^2} \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \quad ,$$

a więc wpływ ich może być praktycznie istotny dopiero przy bardzo małych wymiarach charakterystycznych L . Należy jeszcze pamiętać, że wymiar ten nie może być rzędu porównywalnego z pierwiastkiem ze średniej kwadratowej długości łańcucha $\sqrt{N} h$ wówczas cały model kontynualny traci sens.

7. Przypadek uogólnionego prostego ścinania

W celu lepszego zilustrowania rozważań poprzednich /por. p.5/, rozpatrzmy obecnie przypadek uogólnionego prostego ścinania pasma utworzonego z materiału zgodnego z przyjętym modelem. Jest to jedno z najprostszych zagadnień szczególnych, którego rozwiązanie uzyskuje się w postaci zamkniętej. Inne przypadki tego typu z reguły prowadzą do konieczności rozwiązywania układów nieliniowych równań czwartego rzędu.

Dla nieściśliwego prostopadłościanu pokazanego na rys.2, postulujemy następujący płaski stan odkształcenia:

$$/7.1/ \quad \alpha^1 \equiv x = X + K(Y) , \quad \alpha^2 \equiv y = Y , \quad \alpha^3 \equiv z = Z ,$$

gdzie dużymi i małymi literami oznaczono odpowiednie współrzędne kartezjańskie przed i po odkształceniu. $K(Y) \equiv K(y)$ jest ciągłą i różniczkowalną funkcją zmiennej $Y = y$. Jedyne niezerowe składowe gradientów deformacji są następujące:

$$/7.2/ \quad \alpha^1_{;1} = \alpha^2_{;2} = \alpha^3_{;3} = 1 , \quad \alpha^1_{;2} = K'(y) ,$$
$$\alpha^1_{;22} = K''(y) , \quad \alpha^1_{;222} = K'''(y) ,$$

przy czym kreską oznaczono różniczkowanie względem y . Na podstawie /5.5/ mamy

$${}^*T^{11} = G[1 + K'^2 + \alpha(K'' + K'K'') - \beta(K''' + K'K''')] + p ,$$

$$/7.3/ \quad {}^*T^{22} = {}^*T^{33} = G + p ,$$

$${}^*T^{12} = GK' , \quad {}^*T^{21} = G(K' + \alpha K'' - \beta K''') ,$$

oraz

$$/7.4/ \quad T^{111} = G\beta(K'' + K'^2K'') , \quad T^{221} = G\beta K'' ,$$

$$T^{(21)1} = T^{(12)1} = G\beta(K'' + K'K''') ;$$

pozostałe składowe naprężeń równe są zeru. W zależnościach powyższych

$$/7.5/ \quad G = kT^*v, \quad \alpha = \frac{N+1}{2\sqrt{3}} h, \quad \beta = \frac{(N+1)(2N+1)}{18} h^2,$$

zaś gwiazdka z lewej strony symboli przypomina, że są to te części naprężeń, które uczestniczą w pierwszym równaniu ruchu i bilansie energii. Ponieważ z założenia $T^{33} = 0$, otrzymamy że: $p = -G$. Podstawienie /7.3/ do pierwszego równania ruchu daje

$$/7.6/ \quad T^{ij}_{;i} = T^{21}_{;2} = G[K'' + \alpha K''' - \beta K^{IV}] = 0.$$

Rozwiązaniem ogólnym powyższego równania różniczkowego jest funkcja

$$/7.7/ \quad K(y) = C_1 \tau_1^{-2} \exp \tau_1 y + C_2 \tau_2^{-2} \exp \tau_2 y + C_3 y + C_4,$$

w której wielkości C_i / $i = 1, 2, 3, 4$ / oznaczają stałe całkowania, zaś

$$/7.8/ \quad \tau_{1,2} = \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha}{\beta} \pm \sqrt{\frac{\alpha^2}{\beta^2} + \frac{4}{\beta}} \right)$$

Pierwiastki τ_1 i τ_2 przybierają zawsze wartości rzeczywiste, gdyż z oznaczenia $\alpha \geq 0$ i $\beta \geq 0$. W szczególności dla $N = 1$ /por. p.6/ mamy

$$/7.9/ \quad \tau_{1,2} = \frac{1}{h} \sqrt{3} (1 \pm \sqrt{3}) \approx \begin{cases} 4,72 \frac{1}{h} \\ -1,26 \frac{1}{h} \end{cases}$$

Rozwiązanie ogólne /7.7/ zawiera cztery stałe wyznaczone z odpowiednich warunków brzegowych. Dwa pierwsze warunki wiążą się w sposób naturalny z polem deformacji /7.1/, a mianowicie

$$/7.10/ \quad K(0) = 0, \quad K(b) = K_0 b = \text{const}.$$

Pozostałe dwa warunki brzegowe możemy dobrać w zasadzie dowolnie, uważając ażeby nie były one sprzeczne z /7.10/. Rozważmy, na przykład, wszystkie powierzchniowe siły dwubiegunowe działające na powierzchniach $y = 0$, $y = b$, dla których: $n_2 = 1$, $n_1 = n_3 = 0$. Mamy zatem

$$/7.11/ \quad \begin{aligned} t^{11} &= n_1 T^{111} + n_2 T^{211} + n_3 T^{311} = T^{211}, \\ t^{22} &= n_1 T^{122} + n_2 T^{222} + n_3 T^{322} = 0, \\ t^{12} &= n_1 T^{112} + n_2 T^{212} + n_3 T^{312} = 0, \\ t^{21} &= n_1 T^{121} + n_2 T^{221} + n_3 T^{321} = T^{221} \end{aligned}$$

Można postulować aby

$$/7.12/ \quad t^{11} = T^{211} = 0 \quad \text{dla} \quad y = 0, \quad y = b$$

Jeśli ponadto założymy, że $T^{[21]1} = 0$, to na podstawie /7.4/ otrzymamy

$$/7.13/ \quad 1 + K'(0) = 1 + K'(b) = 0.$$

Warunki brzegowe /7.10/ i /7.13/ prowadzą do następującego układu równań:

$$/7.14/ \quad \begin{aligned} C_1 r_1^{-2} + C_2 r_2^{-2} + C_4 &= 0, \\ C_1 r_1^{-2} \exp r_1 b + C_2 r_2^{-2} \exp r_2 b + C_3 b + C_4 &= K_0 b, \\ C_1 r_1^{-1} + C_2 r_2^{-1} + C_3 + 1 &= 0, \\ C_1 r_1^{-1} \exp r_1 b + C_2 r_2^{-1} \exp r_2 b + C_3 + 1 &= 0, \end{aligned}$$

a zatem rozwiązanie /7.7/ przyjmie ostatecznie postać

$$/7.15/ \quad K(y) = K_0 y + C_2 \left[\tau_2^{-1} b^{-1} (\exp \tau_2 y - 1) - \right. \\ \left. - \tau_1^{-1} \tau_2^{-1} \frac{\exp \tau_2 b - 1}{\exp \tau_1 b - 1} (\exp \tau_1 y - 1) - \tau_2^{-1} b^{-1} (\exp \tau_2 b - 1) (\tau_1^{-1} - \tau_2^{-1}) y \right]$$

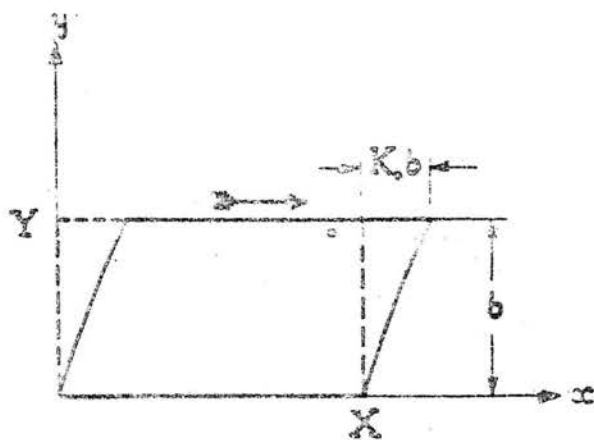
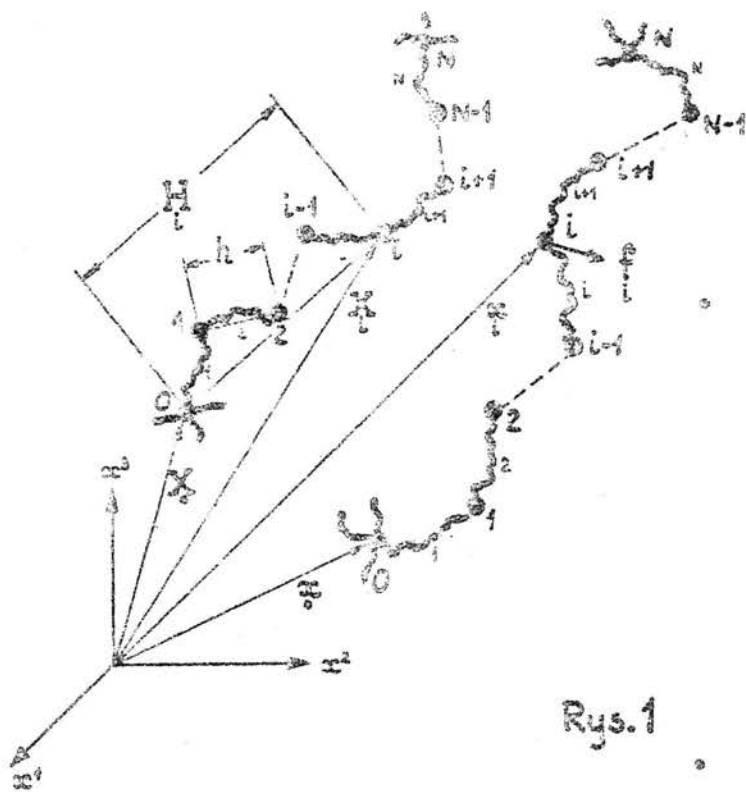
gdzie

$$/7.16/ \quad C_2 = (K_0 + 1) \left[\tau_2^{-1} b^{-1} (\tau_2^{-1} - \tau_1^{-1}) (\exp \tau_2 b - 1) + \right. \\ \left. + \tau_2^{-1} \frac{\exp \tau_2 b - 1}{\exp \tau_1 b - 1} - \tau_2^{-1} \right]^{-1}$$

Pierwszy człon po prawej stronie /7.15/ odpowiada klasycznemu rozwiązaniu dla prostego ścinania niebiegunowego /por. np. [12]/. Ponieważ $\tau_1 > 0$, $\tau_2 < 0$, pozostałe człony w /7.15/ noszą charakter wykładniczy oraz liniowy i określają efekty wyższego rzędu. Z oznaczeń /7.5/ wynika, że odpowiednie współczynniki w /7.15/ są proporcjonalne do h lub h^2 , a więc do wielkości bardzo małych charakteryzujących liniowe wymiary molekularnej sieci polimeru /por. p. 6/.

Na marginesie obecnych rozważań pozostaje otwarta kwestia doświadczalnego oszacowania efektów wyższego rzędu i ich wpływu na stan naprężenia próbki. Należałoby zastanowić się nad możliwością odpowiednich doświadczeń i pracować schemat statyczny lub dynamiczny, dla którego efekty wyższych rzędów dałyby się zmierzyć możliwie dokładnie.

—



Literatura

- 1 . C.Truesdell, W.Noll, The Non-Linear Field Theories of Mechanics. In "S.Flügge's Encyclopedia of Physics", vol.III/3, Berlin-Heidelberg-New York 1965.
- 2 . L.R.G.Treloar, The Physics of Rubber Elasticity. Monographs on the Physics and Chemistry of Materials, Oxford 1958.
- 3 . F.Bueche, Physical Properties of Polymers, New York-London 1962.
- 4 . М.В.Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Москва-Ленинград 1959.
- 5 . A.E.Green, R.S.Rivlin, Simple force and stress multipoles, Arch. Rat. Mech. Anal., 5, 16 /1964/, 325-353.
- 6 . A.E.Green, R.S.Rivlin, Multipolar continuum mechanics, Arch. Rat. Mech. Anal., 2, 17 /1964/, 113 - 147.
- 7 . S.Zahorski, On motion and thermodynamics of non-simple continua with microstructure, Arch. Mech. Stos., 1, 19 /1967/, 25 - 44.
- 8 . S.Zahorski, Plane sound waves in non-simple media of arbitrary grade, Arch. Mech. Stos., 4, 19 /1967/, 557 - 571.
- 9 . B.E.Zimm, Dynamics of polymer molecules in dilute solution: visco-elasticity, flow birefringence and dielectric loss, J. Chem. Phys., 2, 24 /1956/, 269 - 278.
- 10 . R.Takserman-Krozer, Behaviour of flexible chain-macromolecules in the hydrodynamic field with parallel velocity gradient, Bull. Acad. Polon. Sci., sci. math. astr. et phys., 9, 11 /1963/, 603 - 613.
- 11 . R.E.De Wames, W.F.Hall, M.C.Shien, On the molecular theories of polymer solutions, J. Chem. Phys., 7, 46 /1967/, 2782 - 2794.
- 12 . A.E.Green, W.Zerna, Theoretical Elasticity, Oxford 1954.