**МЕХАНИКА
ЖИДКОСТИ И ГАЗА
№ 6 · 1976**

УДК 532.135

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ДОБАВОК НА ПОВЕДЕНИЕ ЛИНЕЙНОЙ ВЯЗКОУПРУГОЙ ЖИДКОСТИ

В. С. ВОЛКОВ, В. Н. ПОКРОВСКИЙ, В. А. РОЖНЕВ

(Москва)

Определена система уравнений движения, которая описывает разбавленный раствор полимера в несжимаемой линейной вязкоупругой жидкости как нелинейную вязкоупругую среду. В качестве примера в линейном приближении рассмотрено движение с заданным градиентом скорости. Указано выражение для динамического модуля системы через динамический модуль вязкоупругой жидкости, где помещены макромолекулы, и безразмерную концентрацию полимера.

1. Постановка задачи. В данной статье рассматривается разбавленный раствор полимера в несжимаемой линейной вязкоупругой жидкости, тензор напряжений которой имеет вид

$$\sigma_{ij}=-p\delta_{ij}+2\int_0^\infty \eta_A(s)\gamma_{ij}(t-s)\,ds \tag{1.1}$$

Здесь p — давление, $\gamma_{ij}={}^1/_2(\partial v_i/\partial x_j+\partial v_j/\partial x_i)$ — симметризованный тензор градиентов скорости. Функция памяти может быть разложена по экспоненциальным функциям, содержащим времена релаксации τ_α

$$\eta_A(s)=\sum_\gamma \frac{\eta_\gamma}{\tau_\gamma}e^{-s/\tau_\gamma} \tag{1.2}$$

Суммирование выполняется по всем релаксационным процессам.

Далее будет рассмотрена задача об определении тензора напряжений и, следовательно, уравнений движения вязкоупругой жидкости вместе с малыми полимерными добавками. При этом схематизируем отдельную макромолекулу линейной цепочкой $N+1$ броуновских частиц — моделью Слонимского — Каргина — Рауза, подобно тому как это делается при рассмотрении вязкоупругого поведения линейных полимеров в вязкой жидкости (см., например, [1]).

Суспензию цепочек в вязкоупругой жидкости моделируем суперпозицией двух взаимопроникающих взаимодействующих континуумов, образованных вязкоупругой жидкостью (среда A) и броуновскими частицами, которыми моделируются макромолекулы (среда B). Плотность числа бусинок $n(N+1)$ считаем достаточно большой, чтобы их совокупность можно было рассматривать в приближении сплошной среды.

При этом предполагается, что уравнения движения компонент, каждое из которых имеет свою плотность и свое поле средних скоростей, имеет вид [2]

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho^A v_k^A)+\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho^A v_j^A v_k^A)=\frac{\partial \sigma_{kj}^A}{\partial x_j}-R_k \tag{1.3}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho^B v_k^B)+\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho^B v_j^B v_k^B)=\frac{\partial \sigma_{kj}^B}{\partial x_j}+R_k \tag{1.4}$$

где σ_{kj}^A – макроскопический тензор напряжений вязкоупругой среды; σ_{kj}^B – макроскопический тензор напряжений среды, образованной броуновскими частицами; R_k – плотность силы, действующей вязкоупругой жидкостью на бусинки.

Почленное сложение уравнений (1.3) и (1.4) приводит к уравнению движения рассматриваемой системы в целом

$$(1.5)\qquad \frac{\partial}{\partial t}(\rho v_k)+\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho v_j v_k)=\frac{\partial \sigma_{kj}}{\partial x_j}$$

где $\rho=\rho^A+\rho^B$ — плотность системы, $v_k=(\rho^A v_k^A+\rho^B v_k^B)/\rho$ — скорость системы, $\sigma_{kj}=\sigma_{kj}^A+\sigma_{kj}^B$ – тензор напряжений системы.

При малой объемной доле φ частиц, взвешенных в вязкоупругой жидкости, определяющее уравнение которой имеет вид (1.1), тензор напряжений среды A может быть установлен при непосредственном вычислении и согласно результатам работ [3, 4]

$$(1.6)\qquad \sigma_{ik}^A=-p^A\delta_{ik}+2\left(1+\frac{5}{2}\varphi\right)\int_0^\infty \eta_A(s)\gamma_{ik}(t-s)\,ds$$

где p^A – парциальное давление среды A.

Теперь остается найти тензор напряжений среды, образованной броуновскими частицами (σ_{ik}^B), для того чтобы определить уравнения движения системы.

2. Динамика макромолекулы в жидкости. Линейную макромолекулу представляем в виде цепочки, состоящей из $N+1$ последовательно связанных упругими силами броуновских частиц, которые нумеруем от 0 до N. Обозначаем координату и скорость α-й частицы r_i^α и u_i^α соответственно. На частицу с номером α действует со стороны соседей упругая сила

$$(2.1)\qquad F_i^\alpha=-2T\varkappa A_{\alpha\gamma}r_i^\gamma$$

где $2T\varkappa$ – коэффициент упругости цепи между соседними узлами, а матрица $A_{\alpha\gamma}$ имеет вид

$$(2.2)\qquad \left\|\begin{matrix} 1 & -1 & 0 & 0 & 0\ldots & 0 & 0 & 0\\ -1 & 2 & -1 & 0 & 0\ldots & 0 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 2 & -1 & 0\ldots & 0 & 0 & 0\\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0\ldots & -1 & 2 & -1\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0\ldots & 0 & -1 & 1 \end{matrix}\right\|$$

Кроме того, на каждую частицу действует по предположению сила гидродинамического увлечения, возникающая при движении частицы относительно среды, и случайная сила $\Phi_i^\alpha(t)$, так что движение полимерной цепочки как совокупности связанных броуновских частиц в вязкоупругой жидкости описывается системой обобщенных линейных уравнений Ланжевена

$$\frac{dr_i^\alpha}{dt}=u_i^\alpha$$

$$(2.3)\qquad m\frac{du_i^\alpha}{dt}=-\int_0^\infty B_{ik}^{\alpha\gamma}(s)\,(u_k^\gamma-v_k^\gamma)_{t-s}\,ds+F_i^\alpha+\Phi_i^\alpha(t)$$

В слагаемом, определяющем силу гидродинамического увлечения, v_i^α – скорость вязкоупругой среды в месте, где находится α-я бусинка, при отсутствии последней. Далее будем предполагать, что макромолекула полностью протекаема, так что $v_i^\alpha=\nu_{ik}r_k^\alpha$, где ν_{ik} – тензор градиентов скорости.

Коэффициент трения $B_{ij}^{\alpha\gamma}$ является убывающей функцией времени и определен [5, 6] для частицы, движущейся в безграничной вязкой или вязкоупругой жидкости. Пренебрегая недиагональными членами матрицы $B^{\alpha\gamma}$, которые описывают взаимное влияние частиц, записываем

$$B_{ik}^{\alpha\gamma}(s)=B(s)\,\delta_{\alpha\gamma}\delta_{ik} \tag{2.4}$$

Для сферической частицы, имеющей радиус a и движущейся в вязкоупругой жидкости, одностороннее преобразование Фурье функции $B(s)$ имеет [6] вид

$$B[\omega]=6\pi a\eta_A[\omega]-{}^1/_2 m_0 i\omega+6\pi a^2(-i\omega\rho^F\eta_A[\omega])^{1/2} \tag{2.5}$$

$$\eta_A[\omega]=\sum_\gamma\frac{\eta_\gamma}{1-i\omega\tau_\gamma},\quad B[\omega]=\int_0^\infty B(s)\,e^{i\omega s}\,ds \tag{2.6}$$

Здесь ρ^F — плотность вязкоупругой жидкости, $m_0={}^4/_3\pi a^3\rho^F$ — масса вытесняемой шаром жидкости.

При малых частотах движения можно пренебречь инерцией жидкости. Тогда формула (2.5) принимает простой вид

$$B[\omega]=6\pi a\eta_A[\omega] \tag{2.7}$$

В простейшем случае формулы (2.5) и (2.7) сводятся к известной формуле Стокса $B[\omega]=6\pi a\eta_s=\zeta_0$, определяющей коэффициент трения шарика при медленном движении в жидкости с коэффициентом вязкости η_s.

Что касается случайной силы, то, как обычно [7], предполагаем, что среднее значение случайных сил равно нулю $\langle\varphi_i^\alpha\rangle=0$, а также что случайные силы являются гауссовыми. В этом случае статистические свойства случайных сил полностью определяются моментами второго порядка $\langle\Phi_i^\alpha(t)\,\Phi_k^\gamma(t+s)\rangle=K_{ik}^{\alpha\gamma}(s)$. Угловые скобки означают усреднение по ансамблю реализаций случайной силы.

В силу флуктуационно-диссипативной теоремы [6] справедливо соотношение

$$K_{ik}^{\alpha\gamma}(\omega)=\frac{T}{\pi}\operatorname{Re}B_{ik}^{\alpha\gamma}[\omega],\quad K_{ik}^{\alpha\gamma}(\omega)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}K_{ik}^{\alpha\gamma}(s)\,e^{i\omega s}\,ds \tag{2.8}$$

Из соотношений (2.4) и (2.8) следует

$$K_{ij}^{\alpha\beta}(\omega)=K(\omega)\,\delta_{\alpha\beta}\delta_{ij},\quad K(\omega)=\frac{T}{\pi}\operatorname{Re}B[\omega] \tag{2.9}$$

Движение макромолекулы в вязкоупругой жидкости есть немарковский случайный процесс, описываемый системой обобщенных линейных уравнений Ланжевена (2.3).

3. Обобщенное уравнение Фоккера — Планка. Состояние системы броуновских частиц удобно описывать через функцию распределения, уравнение для которой найдем с использованием изложенного в [7] метода.

Определим функцию распределения вероятности для некоторых заданных значений r_i^α и u_i^α

$$f(r_i^\alpha,u_i^\alpha,t)=\langle\delta(r_i^\alpha-r_i^\alpha(t))\,\delta(u_i^\alpha-u_i^\alpha(t))\rangle \tag{3.1}$$

где $r_i^\alpha(t)$ и $u_i^\alpha(t)$ — решение системы (2.3), соответствующее определенной реализации $\Phi_i^\alpha(t)$, а усреднение проводится по множеству всех реализаций. Дифференцируя (3.1) по времени, получим с учетом (2.3) и

(2.4) уравнение

$$\frac{\partial f}{\partial t}+u_i^\alpha\frac{\partial f}{\partial r_i^\alpha}+\frac{F_i^\alpha}{m}\frac{\partial f}{\partial u_i^\alpha}= \tag{3.2}$$

$$=\frac{\partial}{m\,\partial u_i^\alpha}\int_0^\infty B(s)\langle(u_i^\alpha-v_i^\alpha)_{t-s}\delta(r_i^\alpha-r_i^\alpha(t))\delta(u_i^\alpha-u_i^\alpha(t))\rangle\,ds-$$

$$-\frac{\partial}{m\,\partial u_i^\alpha}\langle\Phi_i^\alpha(t)\delta(r_i^\alpha-r_i^\alpha(t))\delta(u_i^\alpha-u_i^\alpha(t))\rangle$$

На основании формулы Фурутцу — Новикова [7] имеем

$$\langle\Phi_i^\alpha(t)\delta(r_i^\alpha-r_i^\alpha(t))\delta(u_i^\alpha-u_i^\alpha(t))\rangle= \tag{3.3}$$

$$=\int_0^\infty K(s)\left\langle\frac{\delta}{\delta\Phi_i^\alpha(t-s)}[\delta(r_i^\alpha-r_i^\alpha(t))\delta(u_i^\alpha-u_i^\alpha(t))]\right\rangle ds$$

Для того чтобы привести переменные к одному значению времени, разложим δ-функции в уравнениях (3.2) и (3.3) в ряд Тейлора

$$\begin{aligned}&\delta(r_i^\alpha-r_i^\alpha(t))=\delta(r_i^\alpha-r_i^\alpha(t-s))+\\&+(r_i^\alpha(t)-r_i^\alpha(t-s))\left[\frac{\partial}{\partial r_i^\alpha(t)}\delta(r_i^\alpha-r_i^\alpha(t))\right]_{t-s}+\ldots\\&\delta(u_i^\alpha-u_i^\alpha(t))=\delta(u_i^\alpha-u_i^\alpha(t-s))+\\&+(u_i^\alpha(t)-u_i^\alpha(t-s))\left[\frac{\partial}{\partial u_i^\alpha(t)}\delta(u_i^\alpha-u_i^\alpha(t))\right]_{t-s}+\ldots\end{aligned} \tag{3.4}$$

Ограничиваясь в разложениях (3.4) первыми членами, что соответствует тому, что в уравнении (3.2) сохраняются только линейные по переменным члены (случайная сила имеет тот же порядок, что и переменные), и учитывая соотношения

$$\begin{aligned}&\left\langle\frac{\delta}{\delta\Phi_i^\alpha(t-s)}[\delta(r_i^\alpha-r_i^\alpha(t-s))\delta(u_i^\alpha-u_i^\alpha(t-s))]\right\rangle=\\&=-\frac{\partial}{\partial u_i^\alpha}f(r_i^\alpha,u_i^\alpha,t)\\&\langle\{u_i^\alpha(t-s)-v_i^\alpha[r_j^\alpha(t-s)]\}\delta(r_i^\alpha-r_i^\alpha(t-s))\delta(u_i^\alpha-u_i^\alpha(t-s))\rangle=\\&=[u_i^\alpha-v_i^\alpha(r_j^\alpha)]f(r_i^\alpha,u_i^\alpha,t)\end{aligned} \tag{3.5}$$

получаем искомое уравнение для функции распределения координат и скоростей бусинок идеально гибкого ожерелья, помещенного в вязкоупругую среду

$$\frac{\partial f}{\partial t}+u_i^\alpha\frac{\partial f}{\partial r_i^\alpha}+\frac{F_i^\alpha}{m}\frac{\partial f}{\partial u_i^\alpha}= \tag{3.6}$$

$$=\frac{\partial}{m\,\partial u_i^\alpha}\int_0^\infty\left\{B(s)[(u_i^\alpha-v_i^\alpha)f]_{t-s}+K(s)\frac{\partial f(t-s)}{m\,\partial u_i^\alpha}\right\}ds$$

где в силу соотношения (2.9) для $s>0$, $K(s)=TB(s)$.

4. Напряжения в движущейся системе. Предполагается, что в каждом элементе объема содержится n тождественных макромолекул, поведение каждой из которых описывается обобщенным уравнением Фоккера — Планка (3.6), а функция распределения всех бусинок вследствие статистической независимости макромолекул записывается в виде

$$f=\prod_{a=1}^{n} f^a(\mathbf{r}^{a\nu}, \mathbf{u}^{a\nu}, t) \tag{4.1}$$

где f^a — функция распределения координат и скоростей бусинок ожерелья с номером a.

С учетом (4.1) и (3.6) обобщенное уравнение Фоккера — Планка для всей совокупности ожерелий в вязкоупругой среде записывается в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t}+u_i^{a\alpha}\frac{\partial f}{\partial r_i^{a\alpha}}+\frac{F_i^{a\alpha}}{m}\frac{\partial f}{\partial u_i^{a\alpha}}=\tag{4.2}$$

$$=\frac{\partial}{m\,\partial u_i^{a\alpha}}\int_0^\infty\left\{B(s)\,[u_i^{a\alpha}-v_i^{a\alpha})f]_{t-s}+K(s)\frac{\partial f(t-s)}{m\,\partial u_i^{a\alpha}}\right\}ds$$

Найдем теперь уравнение для среднего значения импульса броуновских частиц

$$\rho^B v_k^B=\sum_{a,\nu}\langle m u_k^{a\nu}\delta(\mathbf{x}-\mathbf{r}^{a\nu})\rangle \tag{4.3}$$

Усреднение проводится по функции распределения, удовлетворяющей уравнению (4.2).

Умножая уравнение (4.2) на $\sum_{a,\nu} m u_k^{a\nu}\delta(\mathbf{x}-\mathbf{r}^{a\nu})$ и интегрируя по частям по всем переменным, с точностью до поверхностных интегралов, которыми можно пренебречь, получаем

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho^B v_k^B)=-\int_0^\infty B(s)\sum_{a,\alpha}\langle(u_k^{a\alpha}-v_k^{a\alpha})\,\delta(\mathbf{x}-\mathbf{r}^{a\alpha})\rangle_{t-s}\,ds+ \tag{4.4}$$

$$+\sum_{a,\alpha}\langle F_k^{a\alpha}\delta(\mathbf{x}-\mathbf{r}^{a\alpha})\rangle-\frac{\partial}{\partial x_i}\sum_{a,\alpha}\langle m u_i^{a\alpha}u_k^{a\alpha}\delta(\mathbf{x}-\mathbf{r}^{a\alpha})\rangle$$

Разлагаем формально δ-функцию в ряд Тейлора около координаты центра масс a-го ожерелья q^a. Умножая это разложение на $F_k^{a\alpha}$ и усредняя с учетом того, что $\sum_\alpha F_i^{a\alpha}=0$, находим

$$\sum_{a,\alpha}\langle F_k^{a\alpha}\delta(\mathbf{x}-\mathbf{r}^{a\alpha})\rangle=-\frac{\partial}{\partial x_i}\sum_{a,\alpha}\langle F_k^{a\alpha}r_i^{a\alpha}\delta(\mathbf{x}-\mathbf{q}^a)\rangle \tag{4.5}$$

Теперь уравнение (4.4) может быть записано в форме

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho^B v_k^B)=-\frac{\partial}{\partial x_i}\Pi_{ik}^B+R_k \tag{4.6}$$

Здесь введены средний тензор плотности потока импульса и средняя сила, действующая на бусинки со стороны вязкоупругой среды

$$\Pi_{ik}^{B}=\sum_{a,\alpha}[\langle F_k^{a\alpha} r_i^{a\alpha}\delta(\mathbf{x}-\mathbf{q}^a)\rangle+\langle m u_i^{a\alpha} u_k^{a\alpha}\delta(\mathbf{x}-\mathbf{q}^a)\rangle] \tag{4.7}$$

$$R_k=-\sum_{a,\alpha}\int_0^\infty B(s)\langle(u_k^{a\alpha}-v_k^{a\alpha})\delta(\mathbf{x}-\mathbf{r}^{a\alpha})\rangle_{t-s}\,ds \tag{4.8}$$

Удобно преобразовать выражение (4.7) к нормальным координатам $r_i^\alpha=R_{\alpha\gamma}\rho_i^\gamma$, $u_i^\alpha=R_{\alpha\gamma}\psi_i^\gamma$, где $R_{\alpha\gamma}$ — ортогональная матрица. В этих координатах матрица (2.2) имеет [1] диагональный вид с собственными значениями

$$\lambda_0=0,\qquad \lambda_\alpha\approx\left(\frac{\pi\alpha}{N}\right)^2,\qquad \alpha=1,2,\ldots,N \tag{4.9}$$

При этом нулевые нормальные координаты имеют вид

$$\rho_i^0=\sum_{\alpha=0}^{N} r_i^\alpha,\qquad \psi_i^0=\sum_{\alpha=0}^{N} u_i^\alpha \tag{4.10}$$

и пропорциональны соответственно координате и скорости центра масс макромолекулы.

Тензор плотности потока импульса (4.7) в нормальных координатах приобретает вид

$$\Pi_{ik}^{B}=\sum_{a,\alpha}[-2T\varkappa\lambda_\alpha\langle\rho_i^{a\alpha}\rho_k^{a\alpha}\delta(\mathbf{x}-\mathbf{q}^a)\rangle+m\langle\psi_i^{a\alpha}\psi_k^{a\alpha}\delta(\mathbf{x}-\mathbf{q}^a)\rangle] \tag{4.11}$$

Естественно допустить, что координаты центров тяжести макромолекул статистически независимы от остальных координат. Тогда, считая все макромолекулы тождественными, записываем

$$\Pi_{ik}^{B}=nm\langle\psi_i^0\psi_k^0\rangle-n\sum_{\alpha=1}^{N}(2T\varkappa\lambda_\alpha\langle\rho_i^\alpha\rho_k^\alpha\rangle-m\langle\psi_i^\alpha\psi_k^\alpha\rangle) \tag{4.12}$$

где $n=\Sigma\langle\delta(\mathbf{x}-\mathbf{q}^a)\rangle$ — плотность числа макромолекул.

Принимая во внимание, что в равновесии

$$\langle\psi_i^0\psi_k^0\rangle=(N+1)\left(\frac{T}{m}\delta_{ik}-v_i^B v_k^B\right) \tag{4.13}$$

находим из (4.12) выражение для тензора напряжений среды, образованной броуновскими частицами

$$\sigma_{ik}^{B}=-p^B\sigma_{ik}+n\sum_{\alpha=1}^{N}(2T\varkappa\lambda_\alpha\langle\rho_i^\alpha\rho_k^\alpha\rangle-m\langle\psi_i^\alpha\psi_k^\alpha\rangle),\qquad p^B=n(N+1)T \tag{4.14}$$

Таким образом, с учетом выражения (1.6) тензор напряжений разбавленного раствора макромолекул в линейной вязкоупругой жидкости имеет вид

$$\sigma_{ik}=-p\delta_{ik}+2\left(1+\frac{5}{2}\varphi\right)\int_0^\infty \eta^A(s)\gamma_{ik}(t-s)\,ds+ \tag{4.15}$$

$$+n\sum_{\alpha=1}^{N}(2T\varkappa\lambda_\alpha\langle\rho_i^\alpha\rho_k^\alpha\rangle-m\langle\psi_i^\alpha\psi_k^\alpha\rangle)$$

Малой объемной концентрацией φ во втором слагаемом в дальнейшем будем пренебрегать.

5. Моменты функции распределения. В нормальных координатах уравнение для функции распределения координат и скоростей бусинок ожерелья в вязкоупругой жидкости при заданном значении тензора градиентов скорости ν_{ij} принимает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\psi_i^\alpha\frac{\partial f}{\partial\rho_i^\alpha}-2T\varkappa\lambda_\alpha\rho_i^\alpha\frac{\partial f}{m\,\partial\psi_i^\alpha}= \tag{5.1}$$

$$=\frac{\partial}{m\,\partial\psi_i^\alpha}\int_0^\infty\left\{B(s)\left[(\psi_i^\alpha-\nu_{il}\rho_l^\alpha)f\right]_{t-s}+K(s)\frac{\partial f(t-s)}{m\,\partial\psi_i^\alpha}\right\}ds$$

Умножая уравнение (5.1) последовательно на $\rho_i^\alpha\rho_k^\alpha$, $\rho_i^\alpha\psi_k^\alpha$, $\psi_i^\alpha\psi_k^\alpha$ при $\alpha=1, 2, \ldots, N$ и интегрируя по всем координатам и скоростям, получаем для моментов второго порядка

$$x_{ik}=\langle\rho_i^\alpha\rho_k^\alpha\rangle=\int\rho_i^\alpha\rho_k^\alpha f(d\rho\,d\psi)$$

$$y_{ik}=\langle\rho_i^\alpha\psi_k^\alpha\rangle=\int\rho_i^\alpha\psi_k^\alpha f(d\rho\,d\psi) \tag{5.2}$$

$$z_{ik}=\langle\psi_i^\alpha\psi_k^\alpha\rangle=\int\psi_i^\alpha\psi_k^\alpha f(d\rho\,d\psi)$$

систему интегродифференциальных уравнений

$$\frac{d}{dt}x_{ik}=y_{ik}+y_{ki}$$

$$\frac{d}{dt}y_{ik}=z_{ik}-2T\varkappa\lambda_\alpha\frac{1}{m}x_{ik}+\frac{1}{m}\int_0^\infty B(s)\,(\nu_{ke}x_{ei}-y_{ik})_{t-s}\,ds \tag{5.3}$$

$$\frac{d}{dt}z_{ik}=-2T\varkappa\lambda_\alpha\frac{1}{m}(y_{ik}+y_{ki})+$$

$$+\frac{1}{m}\int_0^\infty B(s)\left(2\frac{T}{m}\delta_{ik}-2z_{ik}+\nu_{ie}y_{ek}+\nu_{ke}y_{ei}\right)_{t-s}ds$$

Для Фурье-образов моментов, которые определяются как

$$y(\omega)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty} y(t)\,e^{i\omega t}\,dt \tag{5.4}$$

система уравнений (5.3) сводится к системе линейных алгебраических уравнений, решение которой в линейном по градиенту скорости приближении имеет вид

$$x_{ik}(\omega)=\frac{1}{2\varkappa\lambda_\alpha}\delta(\omega)\delta_{ik}+\frac{B[\omega]}{\varkappa\lambda_\alpha\beta_\alpha}\gamma_{ik}(\omega) \tag{5.5}$$

$$z_{ik}(\omega)=\frac{T}{m}\delta(\omega)\delta_{ik}+i\omega\frac{2TB[\omega]}{2B[\omega]-i\omega m\beta_\alpha}\gamma_{ik}(\omega)$$

$$\beta_\alpha=4T\varkappa\lambda_\alpha-i\omega B[\omega]-\omega^2m-i\omega m\frac{4T\varkappa\lambda_\alpha}{2B[\omega]-i\omega m} \tag{5.6}$$

6. Комплексный динамический модуль. Из выражений (4.15) и (5.3) могут быть исключены внутренние параметры — моменты функции распределения и найдено определяющее уравнение — соотношение между тензором напряжений и тензором градиентов скорости, которое оказывается, вообще говоря, нелинейным. В линейном приближении моменты определяются формулами (5.5) и Фурье-образ определяющего уравнения имеет вид

$$\sigma_{ik}(\omega)=-p\delta(\omega)\delta_{ik}+2\eta[\omega]\gamma_{ik}(\omega) \tag{6.1}$$

$$\eta[\omega]=\eta_A[\omega]+nT\sum_{\alpha=1}^{N}\frac{B[\omega]}{4T\varkappa\lambda_\alpha-i\omega(B[\omega]-{}^1/_2im\omega)} \tag{6.2}$$

Здесь $\eta[\omega]$ — зависящий от частоты коэффициент сдвиговой вязкости. Поведение системы характеризует также динамический модуль сдвига, который связан с комплексной вязкостью соотношением $G[\omega]=G'[\omega]-iG''[\omega]=-i\omega\eta[\omega]$.

Таким образом, в формуле для динамического модуля сдвига учтены эффекты инерции жидкости и бусинок моделируемой макромолекулы. Чтобы выяснить, насколько влияют эти эффекты на вязкоупругие свойства, рассмотрим вначале динамический модуль сдвига с учетом эффектов инерции, считая растворитель вязким, но не вязкоупругим.

Вводя характерное время релаксации и безразмерную частоту

$$\tau^*=\frac{\zeta_0N^2}{4T\varkappa}=\frac{3\pi a\eta_sN^2}{2T\varkappa},\qquad x=\tau^*\omega \tag{6.3}$$

с учетом формулы (2.5) записываем выражение для G в виде

$$G[\omega]=-i\omega\eta_s+nT\sum_{\alpha=1}^{N}\frac{-ix-{}^2/_9\psi^Fx^2-(1+i)(\psi^Fx)^{1/2}x}{\mu_\alpha-ix-{}^2/_9(\psi^F+\psi^T)x^2-(1+i)(\psi^Fx)^{1/2}x}$$

$$\mu_\alpha=\lambda_\alpha N^2=(\pi\alpha)^2,\qquad \psi^T=\frac{a^2\rho^T}{2\tau^*\eta_s},\qquad \psi^F=\frac{a^2\rho^F}{2\tau^*\eta_s} \tag{6.4}$$

Безразмерные параметры ψ^T и ψ^F характеризуют влияние инерции частиц и жидкости.

При малых частотах разложение формулы (6.4) в ряд по частоте имеет вид

$$G'[\omega]=nT[({}^1/_{90}-{}^1/_{27}\psi^F)x^2-{}^1/_6\psi^Fx^{3/2}],\quad G''[\omega]=\omega\eta_s+{}^1/_6nTx \tag{6.5}$$

Отсюда следует, что инерционные эффекты не оказывают влияния на значение коэффициента сдвиговой вязкости, который определяется из выражения (6.5) и имеет вид

(6.6) $$\eta=\eta_s+{}^1/_6 nT\tau^*$$

Этот результат противоречит результатам работы [8], в которой для вычисления коэффициента вязкости суспензии гантелей использовали другой метод. Впрочем, отметим, что для типичных значений $\tau^*\approx 10^{-6}$ сек, $a\approx 10^{-8}$ *см*, $\eta_s\approx 10^{-2}$ *пз*, $\rho^*\approx\rho^T\approx 1$ *г/см*^{3} параметры, определяющие инерцию жидкости и бусинок ожерелий, имеют значение $\sim 10^{-8}$, и потому в пределах применимости модели Слонимского — Каргина — Рауза этими эффектами вообще можно пренебречь.

Рассмотрим теперь динамический модуль сдвига суспензии ожерелий в вязкоупругой жидкости без учета инерционного эффекта. Из формулы (6.2), учитывая, что в этом случае $B[\omega]$ определяется выражением (2.7), находим

(6.7) $$G[\omega]=G_A[\omega]+nT\sum_{\alpha=1}^{N}\frac{G_A[\omega]/nT}{\mu_\alpha/\gamma+G_A[\omega]/nT}\qquad\left(\gamma=\frac{3\pi aN^2}{2\varkappa}n\right)$$

В этом выражении введена безразмерная концентрация γ.

Формула (6.7) связывает динамический модуль сдвига вязкоупругой среды $G_A[\omega]$, в которую помещается n макромолекул, с модулем среды $G[\omega]$, которая при этом образуется.

Далее вводим обозначение для безразмерного комплексного модуля сдвига $M=G/nT$ и, разделяя действительную и мнимую части в (6.7), получаем

(6.8)
$$M'=M_A'+\sum_{\alpha=1}^{N}\frac{(\mu_\alpha/\gamma+M_A')M_A'+(M_A'')^2}{(\mu_\alpha/\gamma+M_A')^2+(M_A'')^2}$$
$$M''=M_A''+\sum_{\alpha=1}^{N}\frac{(\mu_\alpha/\gamma)M_\alpha''}{(\mu_\alpha/\gamma+M_A')^2+(M_A'')^2}$$

В частном случае среда, в которую помещены макромолекулы, может быть вязкой жидкостью, модули которой определяются выражениями

$$M_A'=0,\qquad M_A''=\frac{x}{\gamma}=\frac{\eta_s}{nT}\omega$$

При этом из (6.8) следуют выражения для модулей, определенные Раузом [9].

7. Заключение. Стандартное уравнение непрерывности, уравнение движения (1.5) вместе с определением тензора напряжений (4.15) и системой уравнений для моментов (5.3) образуют замкнутую систему уравнений для описания изотермического движения рассматриваемого слабого раствора полимера в несжимаемой линейной вязкоупругой жидкости. Полученные уравнения определяют некоторую нелинейную вязкоупругую жидкость.

Полученные результаты могут быть полезными для понимания механизма релаксационных процессов и вязкоупругого поведения линейных полимеров и их концентрированных растворов. При этом прежде всего должны быть изучены линейные эффекты, т. е. сопоставлена зависимость динамического модуля от частоты, определяемая формулами (6.8), с экспериментальными зависимостями, показывающими изменение вязкоупругого поведения полимерных систем при введении малых добавок другого полимера или того же полимера с другим молекулярным весом.

По-видимому, далее полученные результаты могут быть использованы для описания вязкоупругого поведения полимерных систем. Действительно, принимая одномолекулярное приближение, можно считать, что каждая макромолекула движется в некоторой среде, которая образована остальными макромолекулами и растворителем. Эта эффективная среда является, вообще говоря, некоторой вязкоупругой средой, характеристики которой не совпадают, естественно, с характеристиками вязкоупругости всей системы в целом. То же самое можно сформулировать короче, вводя новое понятие: микровязкоупругость не совпадает с макровязкоупругостью. В этом случае теория приобретает замкнутый вид, если удастся установить соотношение между микро- и макровязкоупругостью.

Поступила 22 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *Покровский В. Н.* Релаксационные процессы в деформируемых полимерных системах. В сб. «Успехи реологии полимеров». М., «Химия», 1970.
2. *Баренблатт Г. И.* О движении взвешенных частиц в турбулентном потоке. ПММ, 1953, т. 17, вып. 3.
3. *Brenner H.* Rheology of two-phase systems. Ann. Rev. Fluid Mech., vol. 2, 1970, Palo Alto, Calif.
4. *Chen Y. T.* A constitutive equation for composite systems. J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed., 1973, vol. 11, No. 10.
5. *Chow T. S., Hermans J. J.* Effect of inertia on the Brownian motion of rigid particles in a viscous fluid. J. Chem. Phys., 1972, vol. 56, No. 6.
6. *Chow T. S., Hermans J. J.* Stress fluctuations and Brownian motion in incompressible visco-elastic fluids. J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, No. 3.
7. *Кляцкин В. И., Татарский В. И.* Приближение диффузионного случайного процесса в некоторых нестационарных статистических задачах физики. Успехи физ. н., 1973, т. 110, вып. 4.
8. *Szu Sh. C., Hermans J. J.* The effect of inertia on the intrinsic viscosity of polymers. J. Polymer. Sci.: Polymer Phys. Ed., 1974, vol. 12, No. 9.
9. *Rouse P. E.* A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. J. Chem. Phys., 1953, vol. 21, No. 7.