

УДК 535.529:541.64

© 1990 г.

В. Н. ПОКРОВСКИЙ, Г. В. ПЫШНОГРАЙ

НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ДИНАМИКЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ

Проблема отыскания реологического определяющего соотношения для полимерных жидкостей рассматривалась как феноменологически [1, 2], так и с использованием методов статистической механики [3–11]. Второй путь позволяет установить связь между микро- и макрохарактеристиками рассматриваемого объекта, что удается пока сделать в одномолекулярном приближении, при котором вместо всей совокупности макромолекул рассматривается одна макромолекула в некотором эффективном окружении, которое представляется как «трубка» в модели Дои — Эдвардса [3] или анизотропная вязкая жидкость в модели Кертиса — Берда [4] (в работе [5] для моделирования динамики использовалась процедура разделения по физическим процессам, которая привела к результатам, соответствующим модели Дои — Эдвардса), или как нелинейная вязкоупругая жидкость [6–10]. При этом для описания динамики макромолекулы используется обычно модель гауссовых субцепей, когда поведение макромолекулы отождествляется с поведением $N+1$ бусинок ($N \gg 1$), соединенных последовательно упругими силами (пружинками).

Сформулированные в последнем случае [6–10] уравнения приводят к реологическому уравнению состояния, которое достаточно точно описывает линейную вязкоупругость растворов и расплавов линейных полимеров [6, 8], а также некоторые слабонелинейные эффекты [7, 9, 10]. Результаты изучения динамики макромолекулы и связанных с ней эффектов [6–10] показывают, что рассматриваемые представления соответствуют реальной ситуации и могут быть положены в основу теории нелинейных эффектов, наблюдаемых при больших градиентах скорости. При этом дополнительно необходимо учесть, что при деформировании окружение макромолекулы меняет свои свойства — становится анизотропным. Такая наведенная анизотропия определяется ориентацией макромолекулярных клубков, т. е. является макрохарактеристикой рассматриваемого объекта, в отличие от работ [3, 4], где анизотропия подвижности бусинок учитывалась микроскопически и была связана с ориентацией полимерной цепи.

В данной работе найдена зависимость характеристик окружения от наведенной анизотропии в случае больших градиентов скорости путем самосогласования. Показано, что такой способ учета анизотропии находится в соответствии с использованной ранее моделью [11–13] и приводит к результатам, аналогичным полученным в работах [14, 15]. На основе полученных уравнений состояния рассмотрены стационарное сдвиговое течение и стационарное одноосное растяжение.

1. Динамика макромолекулы и тензор напряжений. Модель гауссовых субцепей [6–10] позволяет описывать достаточно медленные релаксационные процессы в полимерных системах. Движение макромолекулы при этом описывается уравнениями динамики, в правую часть которых входят упругая сила взаимодействия бусинок по цепи, сила гидродинамического увлечения, связанная с трением бусинок об окружающую жидкость, сила внутренней вязкости, описывающая взаимодействие между бусинками, расположенными далеко по цепи, и случайная сила. Если окружение макромолекулы моделировать нелинейной вязкоупругой жидкостью, то для сил внешнего трения и внутренней вязкости записываем релаксационные уравнения.

Для того чтобы удовлетворить принципу материальной объективности [1], в качестве производной по времени в этих уравнениях выбрана, как ранее в [6–8], производная Яумана, которая для произвольных тензоров

первого F_i и второго K_{ij} порядка имеет вид

$$\frac{D}{Dt} F_i = \frac{d}{dt} F_i - \omega_{ij} F_j, \quad \frac{D}{Dt} K_{ij} = \frac{d}{dt} K_{ij} - \omega_{il} K_{lj} - \omega_{jl} K_{li}$$

Тогда в нормальных координатах уравнения динамики макромолекулы примут вид [6, 7]

$$\begin{aligned} m \frac{d}{dt} \psi_i^\alpha &= \Gamma_i^\alpha + T_i^\alpha - 2T\mu\lambda_\alpha \rho_i^\alpha + \theta_i^\alpha \\ \tau \frac{D}{Dt} \Gamma_i^\alpha + \Gamma_i^\alpha &= -\xi B_{ij}^\alpha (\psi_j^\alpha - v_{jl} \rho_l^\alpha) \\ \tau \frac{D}{Dt} T_i^\alpha + T_i^\alpha &= -\xi E_{ij}^\alpha (\psi_j^\alpha - \omega_{jl} \rho_l^\alpha) \end{aligned} \quad (1.1)$$

Здесь ρ_i^α , ψ_i^α — обобщенные координаты и скорость, m — масса бусинки, ξ — коэффициент трения бусинки, θ_i^α — случайная сила, Γ_i^α — сила гидродинамического увлечения, T_i^α — сила внутренней вязкости, $2T\mu\lambda_\alpha$ — коэффициент упругости, τ — время релаксации окружения, B_{ij}^α и E_{ij}^α — тензорные коэффициенты трения, v_{ij} , ω_{ij} — тензор и антисимметризованный тензор градиентов скорости, латинские индексы i, j, \dots обозначают номер декартовой координаты, а греческие α, γ, \dots — номера обобщенных координат и макромолекул.

Использование одномолекулярного приближения приводит к тому, что в уравнениях динамики (1.1) координаты и скорости, относящиеся к другим макромолекулам, не входят в правую часть уравнений, а учитываются опосредованно через величины τ , ξ , B_{ij}^α и E_{ij}^α .

Выражение для тензора напряжений σ_{ik} можно найти, если стандартным образом ввести среднюю плотность ρ и плотность импульса ρv по формулам

$$\rho = \sum_{\alpha, \nu} m \langle \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^{\alpha\nu}) \rangle, \quad \rho v = \sum_{\alpha, \nu} m \langle \dot{\mathbf{r}}^{\alpha\nu} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^{\alpha\nu}) \rangle$$

где $\mathbf{r}^{\alpha\nu}$ — радиус-вектор α -той бусинки ν -той макромолекулы и суммирование производится по всем бусинкам всех макромолекул в объеме. Тогда соответствующее системе (1.1) выражение для тензора напряжений в нормальных координатах имеет вид [6–8]

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} &= -nT\delta_{ik} + 3nT \sum_{\alpha} \left[x_{ik}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ik} - \frac{1}{2} (u_{ik}^\alpha + u_{ki}^\alpha) \right] \\ x_{ik}^\alpha &= \frac{2\mu\lambda_\alpha}{3} \langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle, \quad u_{ik}^\alpha = \frac{1}{3T} \langle \rho_i^\alpha T_k^\alpha \rangle \end{aligned} \quad (1.2)$$

где n — количество макромолекул в единице объема, T — температура в энергетических единицах, и усреднение произведено по всевозможным реализациям случайной силы θ_i^α . Неизвестные моменты второго порядка в (1.2) можно найти из (1.1) после того, как определены статистические свойства случайного процесса θ_i^α . Этот процесс предполагается гауссовым с нулевым средним и корреляционным тензором, удовлетворяющим найденному в [6–8] соответствующему флуктуационно-диссипативному соотношению

$$\langle \theta_i^\alpha(t) \theta_k^\gamma(s) \rangle = T \frac{\xi}{\tau} e^{-(t-s)/\tau} (B_{ij}^\alpha + E_{ij}^\alpha) \Phi_{jk}(t, s) \delta_{\alpha\gamma}$$

Здесь $\Phi_{ik}(t, s)$ удовлетворяет системе нелинейных уравнений

$$\frac{d}{dt} \Phi_{ik}(t, s) = \omega_{ij} \Phi_{jk}(t, s), \quad \Phi_{ik}(t, t) = \delta_{ik}$$

Таким образом, напряжения, возникающие в системе, будут зависеть через статистические свойства решений системы уравнений (1.1) от параметров m , $2T\mu\lambda_\alpha$, τ , ζ , B_{ij}^α , E_{ij}^α или от других, функционально с ними связанных.

2. Релаксационные уравнения. Ранее в [6, 8–10] были сформулированы релаксационные уравнения для концентрированных растворов и расплавов полимеров в случае, когда проявляются нелинейные эффекты, но градиент скорости можно считать малым. Однако представляет интерес также случай, когда градиент скорости нельзя считать малым. Для рассмотрения этого случая перепишем уравнения (1.1) для сил Γ_i и T_i (индекс α при силах для удобства опускаем) в виде

$$\tau \frac{D}{Dt} \Gamma_i + \Gamma_i = -\zeta F_i^1, \quad \tau \frac{D}{Dt} T_i + T_i = -\zeta F_i^2 \quad (2.1)$$

Силы F_i^1 и F_i^2 через уравнения (2.1) определяют силы Γ_i и T_i и могут быть представлены в виде двух составляющих, из которых первая отображает движение частиц в изотропной жидкости, а вторая — в анизотропной, анизотропия которой определяется симметричным тензором a_{ik}

$$a_{ik} = \frac{\langle s_i s_k \rangle}{\langle s^2 \rangle_0} - \frac{1}{3} \delta_{ik}, \quad \langle s_i s_k \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle \quad (2.2)$$

В силу симметрии тензора анизотропии указанное представление имеет вид

$$F_i^1 = B_{ij}^\alpha (\psi_j^\alpha - v_{ji} \rho_i^\alpha) = B (\psi_i^\alpha - v_{ii} \rho_i^\alpha) - 3\beta a_{ii} G_i^1 \quad (2.3)$$

$$F_i^2 = E_{ij}^\alpha (\psi_j^\alpha - \omega_{ji} \rho_i^\alpha) = B (\psi_i^\alpha - \omega_{ii} \rho_i^\alpha) - 3\epsilon a_{ii} G_i^2$$

где β и ϵ — постоянные, определяющие величину анизотропного вклада, G_i^1 и G_i^2 — некоторые «силы», смысл которых выясним далее.

Приведенные выражения обобщают результаты [6, 8–10] на случай учета наведенной анизотропии. Действительно, полагая $G_i^1 = G_i^2 = 0$, находим из (2.3)

$$F_i^1 = B (\psi_i^\alpha - v_{ii} \rho_i^\alpha), \quad F_i^2 = E (\psi_i^\alpha - \omega_{ii} \rho_i^\alpha)$$

Этот случай, изученный ранее в [6, 8–10], приводит к следующим релаксационным уравнениям для моментов:

$$\begin{aligned} \tau_\alpha \frac{D}{Dt} x_{ik}^\alpha - B \tau_\alpha^R (\gamma_{ij} x_{jk}^\alpha + \gamma_{kj} x_{ji}^\alpha) + x_{ik}^\alpha &= \frac{1}{3} \delta_{ik} \\ \tau_\alpha^B \frac{D}{Dt} u_{ik}^\alpha - \frac{B \tau_\alpha^R \tau_\alpha^B}{2 \tau_\alpha} (\gamma_{ij} u_{jk}^\alpha + \gamma_{kj} u_{ji}^\alpha) + u_{ik}^\alpha &= \\ = \psi \frac{B \tau_\alpha^R \tau_\alpha^B}{\tau_\alpha} \left(x_{ik}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ik} + B \tau_\alpha^R (x_{ij}^\alpha \gamma_{jk} + x_{kj}^\alpha \gamma_{ji}) \right) \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$\tau_\alpha = \frac{\tau}{2} + B \tau_\alpha^R (1 + \psi), \quad \psi = \frac{E}{B}, \quad \tau_\alpha^B = \frac{2\tau \tau_\alpha}{\tau + 2\tau_\alpha}, \quad \gamma_{ij} = \frac{1}{2} (v_{ij} + v_{ji})$$

где $\tau_\alpha^R = \zeta / 4T\mu\lambda_\alpha = \tau^* / \alpha^2$ — время релаксации Рауза.

Такое приближение дает возможность описания линейных [6, 8] и слабонелинейных [7, 9, 10] свойств растворов и расплавов линейных полимеров. Показано также, что в нелинейном случае получаются качественные результаты, не противоречащие экспериментальным данным [9].

Следуя работе [7], в случае достаточно малых градиентов скорости можно взять разложение по малому тензору анизотропии и с точностью до членов первого порядка по a_{ij} записать

$$B_{ij}^\alpha = B (\delta_{ij} - 3\beta a_{ij}), \quad E_{ij}^\alpha = E (\delta_{ij} - 3\epsilon a_{ij}) \quad (2.5)$$

Это соответствует тому, что в уравнении (2.3) полагаем

$$G_i^1 = B(\psi_i^\alpha - v_{ij}\rho_j^\alpha), \quad G_i^2 = E(\psi_i^\alpha - \omega_{ij}\rho_j^\alpha)$$

Тогда система уравнений для x_{ik}^α и u_{ik}^α с точностью до членов первого порядка по анизотропии имеет вид

$$\begin{aligned} \tau_\alpha \frac{D}{Dt} x_{ik}^\alpha + x_{ik}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ik} &= B\tau_\alpha^R (x_{ij}^\alpha \gamma_{jk} + x_{kj}^\alpha \gamma_{ji}) - \\ &- 3B \frac{\tau_\alpha^R}{\tau_\alpha^1} ((\tau_\alpha^1 \beta - B\tau_\alpha^R) (a_{il} \gamma_{lj} x_{jk}^\alpha + a_{kl} \gamma_{lj} x_{ji}^\alpha) + \\ &+ \frac{1}{2} (a_{ij} (x_{jk}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{jk}) + a_{kl} \gamma_{lj} x_{ji}^\alpha)) \quad (2.6) \\ \tau_\alpha^B \frac{D}{Dt} u_{ik}^\alpha + u_{ik}^\alpha - \frac{B\tau_\alpha^R \tau_\alpha^B}{\tau_\alpha} &\left(\gamma_{ij} u_{jk}^\alpha - 3 \frac{a_{ij}}{\tau_\alpha^1} (u_{jk}^\alpha + (\beta \tau_\alpha^1 - B\tau_\alpha^R) \gamma_{jl} u_{lk}^\alpha) \right) = \\ = \psi \frac{B\tau_\alpha^R \tau_\alpha^B}{\tau_\alpha} &\left((x_{ij}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ij} - 2B\tau_\alpha^R x_{il}^\alpha \gamma_{lj}) \left(\delta_{jk} - \frac{3}{\tau_\alpha^1} (\epsilon \tau_\alpha^1 - B\tau_\alpha^R) a_{jk} \right) + \right. \\ &\left. + 6B\tau_\alpha^R \beta x_{ij} \gamma_{jl} a_{lk} \right), \quad \tau_\alpha^1 = \frac{\tau_\alpha}{\beta + \psi \epsilon} \end{aligned}$$

Записанные здесь выражения отличаются от полученных в работе [7] слагаемыми, которые найдены при учете корреляции вида $\langle \psi_i^\alpha T_k^\alpha \rangle \propto \chi = -\tau/2B\tau^*$. Эти слагаемые не оказывают существенного влияния на полученные в работе [7] результаты, которые для достаточно малых градиентов скорости удовлетворительно соответствуют эксперименту.

Таким образом, можно продолжить процедуру вычисления и полагать далее, что выражение для сил G_i^1 и G_i^2 в $(n+1)$ -м приближении совпадает с выражением для сил F_i^1 и F_i^2 в приближении с номером n . В результате при $n \rightarrow \infty$ можно полагать, что $G_i^1 = F_i^1$ или, что то же самое, макромолекулы движутся в среде с самосогласованной анизотропией. Тогда из (2.3) получим

$$F_i^1 = B(\psi_i^\alpha - v_{ij}\rho_j^\alpha) - 3\beta a_{ij} F_j^1, \quad F_i^2 = E(\psi_i^\alpha - \omega_{ij}\rho_j^\alpha) - 3\epsilon a_{ij} F_j^2$$

Отсюда и из (1.1), (2.1) определяем зависимость коэффициентов B_{ij}^α и E_{ij}^α от тензора анизотропии a_{ij}

$$B_{ij}^\alpha = B(\delta_{ij} + 3\beta a_{ij})^{-1}, \quad E_{ij}^\alpha = E(\delta_{ij} + 3\epsilon a_{ij})^{-1} \quad (2.7)$$

Найдем теперь релаксационные уравнения для моментов x_{ik}^α и u_{ik}^α с учетом зависимостей (2.7). Для этого перепишем (1.1) в виде

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho_i^\alpha &= \psi_i^\alpha, \quad \frac{d}{dt} \psi_i^\alpha = \varphi_i^\alpha \quad (2.8) \\ \frac{m}{\zeta} \frac{d}{dt} \varphi_i^\alpha &= -\frac{m}{\zeta} \left(\frac{\delta_{ij}}{\tau} - \omega_{ij} \right) \varphi_j^\alpha - \left(\frac{\delta_{ij}}{2\tau_\alpha^R} + \frac{B_{ij}^\alpha}{\tau} + \frac{E_{ij}^\alpha}{\tau} \right) \psi_j^\alpha + \\ &+ \left(\frac{B_{ij}^\alpha}{\tau} v_{jl} + \frac{E_{ij}^\alpha}{\tau} \omega_{jl} + \frac{\omega_{il}}{2\tau_\alpha^R} - \frac{1}{2\tau_\alpha^R} \delta_{il} \right) \rho_l^\alpha + \xi_i^\alpha \\ \xi_i^\alpha &= -\frac{1}{\zeta} \left(\frac{D}{Dt} \theta_i^\alpha + \frac{\theta_i^\alpha}{\tau} \right) \end{aligned}$$

Здесь ξ_i^α — новая случайная сила, которая, как показано в [6], является δ -коррелированной. В безынерционном случае ($m=0$) из (2.8) можно по-

лучить замкнутую систему уравнений для моментов $\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle$ и $\langle \rho_i^\alpha \psi_k^\alpha \rangle$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle &= \langle \rho_i^\alpha \psi_k^\alpha \rangle + \langle \psi_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle \\ \left(\frac{\tau}{2} \delta_{kj} + \tau_\alpha^R (B_{kj}^\alpha + E_{kj}^\alpha) \right) \langle \rho_i^\alpha \psi_j^\alpha \rangle &= -\frac{1}{2} \left(\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle - \frac{1}{2\mu\lambda_\alpha} \delta_{ik} \right) + \\ &+ \left(\frac{\tau}{2} \delta_{kj} + \tau_\alpha^R (B_{kj}^\alpha + E_{kj}^\alpha) \right) \omega_{jl} \langle \rho_i^2 \rho_l^\alpha \rangle + \tau_\alpha^R B_{kj}^\alpha \gamma_{jl} \langle \rho_i^\alpha \rho_l^\alpha \rangle \end{aligned} \quad (2.9)$$

Разрешая последнее уравнение относительно $\langle \rho_i^\alpha \psi_k^\alpha \rangle$, получим

$$\langle \rho_i^\alpha \psi_k^\alpha \rangle = -\frac{1}{2\tau_\alpha} \left(\langle \rho_i^\alpha \rho_j^\alpha \rangle - \frac{1}{2\mu\lambda_\alpha} \delta_{ij} \right) b_{jk}^\alpha + \omega_{kj} \langle \rho_i^\alpha \rho_j^\alpha \rangle + \frac{B\tau_\alpha^R}{\tau_\alpha} \langle \rho_i^\alpha \rho_j^\alpha \rangle \gamma_{jl} c_{ik}^\alpha \quad (2.10)$$

$$b_{ik}^\alpha = \left(\delta_{ik} - \frac{B\tau_\alpha^R}{\tau_\alpha} (\beta_{ik} + \psi \varepsilon_{ik}) \right)^{-1}, \quad c_{ik}^\alpha = (\delta_{ij} - \beta_{ij}) b_{jk}^\alpha \quad (2.11)$$

Для B_{ij}^α и E_{ij}^α используется следующее из (2.7) представление:

$$B_{ij}^\alpha = B(\delta_{ij} - \beta_{ij}), \quad E_{ij}^\alpha = E(\delta_{ij} - \varepsilon_{ij}) \quad (2.12)$$

$$\beta_{ij} = 3\beta a_{ij} (\delta_{ij} + 3\beta a_{ij})^{-1}, \quad \varepsilon_{ij} = 3\varepsilon a_{ij} (\delta_{ij} + 3\varepsilon a_{ij})^{-1}$$

Окончательное уравнение для x_{ik}^α получим из (2.9), (2.10)

$$\begin{aligned} \tau_\alpha \frac{D}{Dt} x_{ik}^\alpha - B\tau_\alpha^R (x_{ij}^\alpha \gamma_{jl} c_{ik}^\alpha + x_{kj}^\alpha \gamma_{jl} c_{ik}^\alpha) &= \\ = -\frac{1}{2} \left(\left(x_{ij}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) b_{jk}^\alpha + \left(x_{kj}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{kj} \right) b_{ji}^\alpha \right) \end{aligned} \quad (2.13)$$

Для того чтобы найти уравнение для u_{ik}^α , умножим последнее уравнение в (1.1) на ρ_i^α и, усреднив его, получим

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \rho_i^\alpha T_k^\alpha \rangle - \omega_{kj} \langle \rho_i^\alpha T_j^\alpha \rangle - \langle \psi_i^\alpha T_k^\alpha \rangle + \\ + \frac{1}{\tau} \langle \rho_i^\alpha T_k^\alpha \rangle = -\frac{\xi}{\tau} E_{kj}^\alpha (\langle \rho_i^\alpha \psi_j^\alpha \rangle - \omega_{jl} \langle \rho_i^\alpha \rho_l^\alpha \rangle) \end{aligned}$$

Разделив последнее равенство на $3T$ и используя (2.10), записываем

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} u_{ik}^\alpha - \omega_{kj} u_{ij}^\alpha - \frac{\langle \psi_i^\alpha T_k^\alpha \rangle}{3T} + \frac{1}{\tau} u_{ik}^\alpha = \\ = \frac{\tau_\alpha^R}{\tau \tau_\alpha} E_{kj}^\alpha \left(\left(x_{il}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{il} \right) b_{lj}^\alpha - 2B\tau_\alpha^R x_{il}^\alpha \gamma_{lm} c_{mj}^\alpha \right) \end{aligned} \quad (2.14)$$

Неизвестный в (2.14) момент $\langle \psi_i^\alpha T_k^\alpha \rangle$ можно найти, умножив (2.8) на T_k^α . После усреднения и преобразований получим

$$\frac{\langle \psi_i^\alpha T_k^\alpha \rangle}{3T} = \omega_{ij} u_{jk}^\alpha - \frac{b_{ij}^\alpha}{2\tau_\alpha} (u_{jk}^\alpha - 2B\tau_\alpha^R (\delta_{jl} - \beta_{jl}) \gamma_{lm} u_{mk}^\alpha)$$

Подставив это выражение в (2.14), записываем релаксационное уравнение для u_{ik}^α

$$\begin{aligned} \frac{D}{Dt} u_{ik}^\alpha + \frac{1}{\tau} u_{ik}^\alpha + \frac{b_{ij}^\alpha}{2\tau_\alpha} (u_{jk}^\alpha - 2B\tau_\alpha^R (\delta_{jl} - \beta_{jl}) \gamma_{lm} u_{mk}^\alpha) = \\ = \psi \frac{B\tau_\alpha^R}{\tau \tau_\alpha} \left(\left(x_{ij}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) b_{jl}^\alpha - 2B\tau_\alpha^R x_{im}^\alpha \gamma_{mj} c_{ji}^\alpha \right) (\delta_{kl} - \varepsilon_{kl}) \end{aligned} \quad (2.15)$$

Полученные уравнения (2.13), (2.15) для тензоров x_{ik}^α , u_{ik}^α являются обобщением полученных ранее в [6, 7] релаксационных уравнений (2.4) и (2.7) на случай учета наведенной анизотропии в виде (2.7). Можно показать, что в случае модели «гантели» ($N=1$) без внутренней вязкости ($\psi=0$) и без учета последействия окружения ($\tau=0$) полученная система уравнений (1.2), (2.2), (2.11)–(2.13), (2.15) сводится к хорошо изученной модели [11–13], если предположить, что в (2.7) существенна зависимость лишь от первого инварианта тензора a_{ik} .

3. Стационарные течения полимерных жидкостей. Таким образом, (1.2), (2.13), (2.15) совместно с (2.2), (2.11), (2.12) определяют нелинейную вязкоупругую жидкость с двумя внутренними тензорными параметрами. Рассмотрим здесь некоторые частные решения системы уравнений для того, чтобы продемонстрировать соответствие полученных уравнений течениям полимерной жидкости.

Предварительно заметим, что входящие в теорию параметры χ и ψ определяются при изучении линейных эффектов [6, 8, 9]. Найдено что для расплавов и концентрированных растворов полимеров параметр χ мал и принимает значение порядка 0,01–0,1 [7–10]. Значение параметра ψ различно для разных типов полимерных жидкостей. Случай $\psi \gg 1$ соответствует самосогласованной теории, описывающей динамику расплавов полимеров [8, 9], альтернативный случай $\psi \ll 1$ – динамике растворов полимеров не малой концентрации, способных к течению при небольших временах наблюдения [10]. Для иллюстрации различного поведения далее приведены результаты для значений $\psi=100$ и 0,01 при типичном значении $\chi=0,01$.

При стационарном одноосном растяжении тензор градиентов скорости имеет вид

$$[\gamma_{ij}] = v_{11} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \end{bmatrix}, \quad [\omega_{ij}] = 0$$

где v_{11} – скорость удлинения. Течения такого типа характеризуются стационарной продольной вязкостью, определяемой как $\lambda = (\sigma_{11} - \sigma_{22})/v_{11}$.

Измерения показывают, что продольная вязкость может быть как возрастающей [2, 5], так и убывающей [4] функцией скорости удлинения.

Из (1.2), (2.2), (2.13), (2.15) для продольной вязкости имеем следующее выражение:

$$\lambda = 3nT \sum_{\alpha} B\tau_{\alpha}^R (1 + 3\beta a_{11} - 2B\tau_{\alpha}^R v_{11})^{-1} (1 + 3\beta a_{22} + B\tau_{\alpha}^R v_{11})^{-1} \quad (3.1)$$

Для a_{ii} из (2.2), (2.13) получаем нелинейную систему уравнений

$$a_{ii} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{\alpha} \frac{1}{\alpha^2} \left(x_{ii} - \frac{1}{3} \right), \quad i=1, 2 \quad (3.2)$$

$$x_{11}^{\alpha} = \frac{1}{3} \frac{1 + 3\beta a_{11}}{1 + 3\beta a_{11} - 2s/\alpha^2}, \quad x_{22}^{\alpha} = \frac{1}{3} \frac{1 + 3\beta a_{11}}{1 + 3\beta a_{22} + s/\alpha^2}$$

где $s = B\tau^* v_{11}$ – безразмерная скорость удлинения.

Выражение (3.1) является обобщением на случай учета анизотропии ($\beta \neq 0$) известного [9] выражения

$$\lambda = 3nT \sum_{\alpha} B\tau_{\alpha}^R (1 - 2B\tau_{\alpha}^R v_{11})^{-1} (1 + B\tau_{\alpha}^R v_{11})^{-1}$$

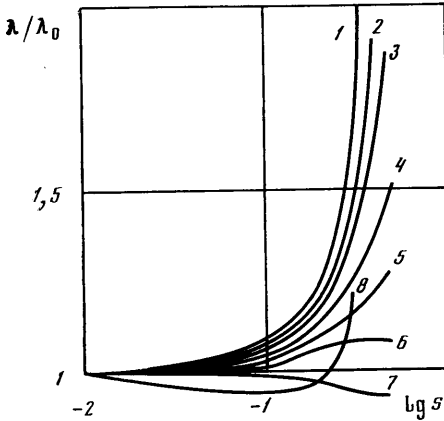
Вводя обозначения для начальной продольной вязкости

$$\lambda_0 = \lambda(0) = \frac{\pi^2}{6} nT B\tau^*$$

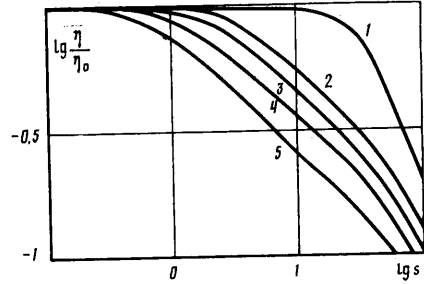
получаем из (3.1) формулу для вычисления λ

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{\alpha} \alpha^{-2} \left(1 + 3\beta a_{11} - \frac{2s}{\alpha^2}\right)^{-1} \left(1 + 3\beta a_{22} + \frac{s}{\alpha^2}\right)^{-1} \quad (3.3)$$

В случае $\beta \neq 0$ систему (3.2), (3.3) следует решать методом последовательных приближений. На фиг. 1 приведены рассчитанные зависимости λ от s при различных значениях параметра β , номера кривых 1–8 соответствуют $\beta=0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1; 2$. Отметим, что существуют некоторые критические значения градиента



Фиг. 1



Фиг. 2

скорости s^* такие, что при $s > s^*$ стационарное продольное течение полимерной жидкости невозможно. С ростом β от 0 до 0,2 происходит незначительный сдвиг критических значений s^* от 0,5 в сторону единицы. При больших значениях параметра анизотропии β наблюдается вначале небольшое уменьшение продольной вязкости, а затем ее увеличение. Этот случай хорошо согласуется с расчетами [5], выполненными для расплава. Такое уменьшение продольной вязкости также наблюдалось в экспериментах, результаты которых приведены в работе [4].

Рассмотрим стационарное сдвиговое течение. В этом случае

$$[\gamma_{ij}] = \frac{v_{12}}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad [\omega_{ij}] = \frac{v_{12}}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

где v_{12} — скорость сдвига.

Система уравнений (1.2), (2.2), (2.11)–(2.13), (2.15) определяет, что для реализации течения такого типа необходимы напряжения σ_{12} , σ_{11} , σ_{22} и σ_{33} . Общие выражения, определяющие зависимость напряжений от градиентов скорости и параметров задачи, громоздки. Удобнее привести результаты для так называемых вискозиметрических функций: стационарной сдвиговой вязкости $\eta = \sigma_{12}/v_{12}$, первой разности нормальных напряжений $\psi_1 = (\sigma_{11} - \sigma_{22})/v_{12}^2$, отношения второй разности нормальных напряжений к первой $\psi_2/\psi_1 = (\sigma_{22} - \sigma_{33})/(\sigma_{11} - \sigma_{22})$, отношения первой разности к квадрату сдвиговой вязкости $L = \psi_1/\eta^2 = (\sigma_{11} - \sigma_{22})/\sigma_{12}^2$.

При этом результаты оказываются существенно различными при крайних значениях параметра ψ .

На фиг. 2 приведена зависимость стационарной сдвиговой вязкости η от безразмерной скорости сдвига $s = v\tau^*v_{12}$ для различных значений параметров ψ и β . Кривая 1 построена при $\psi=100$, кривые 2–5 — при $\psi=0,01$ ($2 - \beta=0$, $3 - 0,025$, $4 - 0,1$, $5 - 0,5$). В случае $\psi=100$ параметр β не влияет на форму кривой, которая задается соотношением

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 + (\tau v_{12})^2} = \frac{1}{1 + (2\chi s)^2} \quad \eta_0 = \frac{\pi^2}{6} n T B \tau^*$$

Полученное соотношение указано ранее в [7]. Кривые, построенные при $\psi=0,01$, демонстрируют, что с увеличением β растет отклонение η от η_0 . С точностью до второго порядка по v_{12} это было показано ранее в [7] для случая, когда зависимость от β задавалась соотношением (2.5). Аналогичный эффект получен в работах [14, 15].

Что касается первой разности нормальных напряжений ψ_1 (фиг. 3, обозначения кривых те же, что и на фиг. 2), то здесь ситуация схожа с поведением η . При $\psi=100$ параметр β не влияет на форму кривой, при $\psi=0,01$ увеличение β приводит к уменьшению первой разности нормальных напряжений.

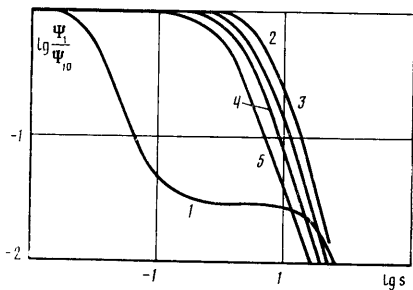
На фиг. 4 изображена зависимость отношения первой разности нормальных напряжений к квадрату вязкости от безразмерного градиента скорости. Кривая 1 построена при $\psi=100$, кривые 2-4 - при $\psi=0,01$ ($2-\beta=0$; $3-0,1$; $4-0,5$). Видно, что в этом случае на характер зависимости влияет в основном параметр ψ , а влияние β очень незначительно.

Зависимость отношения второй разности нормальных напряжений к первой представлена на фиг. 5. Кривые 1-4 построены при $\psi=100$ и относятся к верхним значениям сетки по s , кривые 1'-4' построены при $\psi=0,01$ и относятся к нижним значениям сетки по s (значения $\beta=0$; $0,025$; $0,1$; $0,5$ соответствуют кривым в порядке возрастания их номеров). При малых s здесь подтверждается полученная в [7] формула

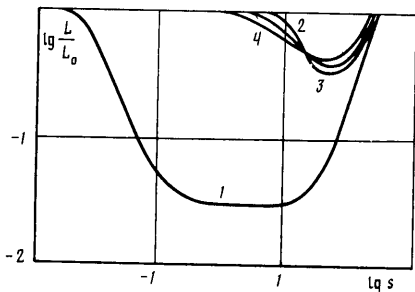
$$-\frac{\sigma_{22}-\sigma_{33}}{\sigma_{11}-\sigma_{22}} = \frac{15}{2\pi^2} \chi + \frac{1}{2} \beta$$

При больших скоростях сдвига все рассматриваемые отношения в случае $\psi=100$ имеют стационарное значение 0,5, не зависящее от β . В случае $\psi=0,01$ они остаются постоянными до $s \approx 1$. Увеличение s от 1 до 100 приводит к росту отношения второй разности к первой.

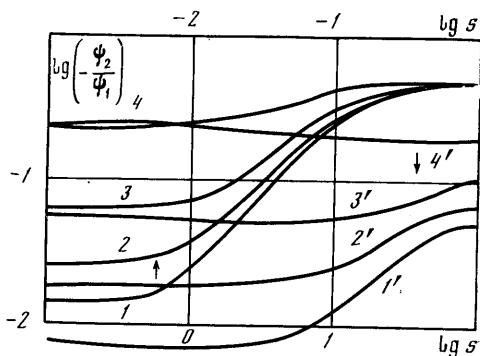
В заключение отметим, что варьирование



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

параметра ϵ от 0 до 1 не влияет на значения вискозиметрических функций в диапазоне $s=10^{-4}-10^2$. Параметр анизотропии β позволяет менять в достаточно широких пределах формы зависимостей от градиентов скорости стационарной вязкости при растяжении и отношения второй разности нормальных напряжений к первой и не сказывается в случае большой внутренней вязкости на сдвиговой вязкости и первой разности нормальных напряжений.

Из сказанного следует, что полученная в разд. 2 система уравнений позволяет правильно описать такие наблюдаемые в экспериментах явления, как аномалия вязкости, эффект Вайссенберга, уменьшение первой разности нормальных напряжений, увеличение отношения второй разности нормальных напряжений к первой. Все это позволяет полагать, что эта система уравнений приемлема для описания сложных течений полимерных жидкостей. Незвестные параметры Vt^* , ψ и χ можно найти из экспериментов по линейной вязкоупругости, а β и ϵ , как видно из (2.1), (2.7), определяются при исследовании нелинейных эффектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Астарита Дж., Марруччи Дж. Основы гидромеханики неьютоновских жидкостей. М.: Мир, 1978. 309 с.
2. Белл А. Д., Задворных В. Н., Прокунин А. Н., Сысоев В. И. О движении полимера, характеризующегося большим временем релаксации и малой вязкостью // Изв. АН СССР. МЖГ. 1988. № 6. С. 3-10.
3. Doi M., Edwards S. F. Dynamics of concentrated polymer systems. Pt 4. Rheological properties // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1979. V. 75. № 1. P. 38-54.
4. Schieber J. D. Kinetic theory of polymer melts. IX. Comparisons with experimental data // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 8. P. 4928-4936.
5. Ярин А. Л. Реология растворов и расплавов полимеров: Препринт № 288. М.: ИПМ АН СССР, 1987. 66 с.

6. Волков В. С. Теория релаксационного взаимодействия в каучуках: Препринт междунар. конф. по каучуку и резине. М., 1984. А67.
7. Пышиноград Г. В., Покровский В. Н. Зависимость стационарной сдвиговой вязкости линейных полимеров от напряжения в теории молекулярного поля // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2447–2452.
8. Volkov V. S., Vinogradov G. V. Relaxational interactions and viscoelasticity of polymer melts. Pt. I. Model development // J. Non-Newton. Fluid. Mech. 1985. V. 18. № 2. P. 163–172.
9. Volkov V. S., Vinogradov G. V. Relaxational interactions and viscoelasticity of polymer melts. Pt. II. Rheological properties in shear and elongational flows // J. Non-Newton. Fluid. Mech. 1987. V. 25. № 3. P. 261–275.
10. Гребнев В. Л., Покровский В. Н. Вязкоупругость линейных полимеров: эффекты второго порядка // Высокомолек. соединения. Сер. Б. 1987. Т. 29. № 9. С. 704–710.
11. Покровский В. Н., Кручинин Н. П. Сдвиг, растяжение и сложные течения полимерных систем // Теория формирования химических волокон. М.: Химия, 1975. С. 4–20.
12. Покровский В. Н., Таронов П. И., Эренбург В. Б. Система уравнений движения нелинейной вязкоупругой жидкости, пригодная для описания течения линейных полимеров и наполненных систем на их основе // Механика композит. материалов. 1981. № 2. С. 287–290.
13. Эренбург В. Б., Покровский В. Н. Неоднородные сдвиговые течения линейных полимеров. // Инж.-физ. журн. 1981. Т. 41. № 3. С. 449–456.
14. Волков В. С., Виноградов Г. В. Анизотропия подвижности макромолекул в концентрированных полимерных системах // Высокомолек. соединения. Сер. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1981–1987.
15. Biller P., Petruccione F. Rheological properties of polymer dumbbell models with configuration – dependent anisotropic friction // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 4. P. 2412–2418.

Москва, Красноярск

Поступила в редакцию
1.VI.1989