

УДК 532.135:541.64

© 1995 г. Ю. А. АЛТУХОВ, Г. В. ПЫШНОГРАЙ

АНИЗОТРОПИЯ ПОДВИЖНОСТИ И НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ ВЯЗКОУПРУГОСТИ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Проведено сравнение различных методов учета анизотропии подвижности при моделировании поведения полимерных жидкостей в простом сдвиговом течении и отмечается как качественное совпадение результатов анализа, так и трудность количественной оценки микропараметров анизотропии на основе имеющихся данных по стационарному сдвигу. Рассмотрена зависимость стационарной вязкости при одноосном растяжении от растягивающего напряжения, которая определяется двумя независимыми скалярными функциями — коэффициентом проскальзывания и коэффициентом анизотропии потока.

В теориях, описывающих поведение растворов и расплавов линейных полимеров на молекулярной основе [1—9], наибольшие трудности возникают при моделировании нелинейных эффектов. Это связано с необходимостью учета анизотропии подвижности элементов, моделирующих макромолекулу. Сделать это можно, обобщая различными способами известный закон трения Стокса. В [1—3] анизотропия подвижности определялась мгновенной ориентацией макромолекулярной цепи. В [4] анизотропия появилась из решения в приближении Озеена задачи о гидродинамическом взаимодействии частиц, моделирующих взаимодействие частей полимерной макромолекулы, а также определялась мгновенной ориентацией. В подходе [5—7] анизотропия определялась через средние характеристики макромолекулярного клубка — его форму и ориентацию в потоке.

В настоящей работе введена стационарная вязкость, определяемая двумя независимыми скалярными коэффициентами, характеризующими проскальзывание и анизотропию потока. Расчет этих коэффициентов проведен на основе реологического соотношения, полученного ранее. Найденные зависимости могут быть положены в основу количественной оценки параметра микроанизотропии, учитывающего в уравнениях динамики макромолекулы форму и ориентацию макромолекулярных клубков.

1. Учет анизотропии подвижности в уравнениях динамики макромолекулы. В основе всякой молекулярной теории, описывающей течения растворов и расплавов линейных полимеров, лежат представления о динамике полимерных макромолекул. При этом достигнутый успех во многом определяется моделью, выбранной для описания движения макромолекулы. В сформулированные на модельной основе уравнения динамики помимо координат и импульсов рассматриваемой макромолекулы должны входить координаты и импульсы других макромолекул. В настоящее время формулировка таких уравнений динамики остается незавершенной из-за неясности характера длинномасштабных взаимодействий между макромолекулами.

Возможный путь к решению этой проблемы — одномолекулярное приближение, когда изучается движение одной макромолекулы в среде, образованной всеми остальными макромолекулами и растворителем, если он имеется. При этом, естественно, существуют различные мнения по поводу того, как следует учитывать влияние окружения на динамику выбранной

макромолекулы [1—9]. Движение выбранной макромолекулы обычно описывают моделью гауссовых субцепей, хорошо зарекомендовавшей себя при моделировании медленных релаксационных процессов в полимерных системах. В этом случае макромолекула представляется в виде цепочки броуновских частиц, больших по сравнению с атомными масштабами, но достаточно малых для того, чтобы принимать участие в тепловом движении. Броуновские частицы цепи связаны последовательно упругими силами.

Тогда в обобщенных координатах уравнения динамики макромолекулы примут вид [5—9]

$$m \frac{d}{dt} \psi_i^\alpha = \Gamma_i^\alpha + T_i^\alpha - 2T\mu\lambda_\alpha \rho_i^\alpha + \Phi_i^\alpha \quad (1.1)$$

Здесь ρ_i^α , ψ_i^α — обобщенные координата и скорость; m — масса бусинки; Γ_i^α — сила гидродинамического увлечения; T_i^α — сила внутренней вязкости; Φ_i^α — случайная сила; $2T\mu\lambda_\alpha$ — коэффициент упругости; латинские индексы $i, j, \dots = 1, 2, 3$ обозначают номера пространственных декартовых координат, а греческие $\alpha, \beta, \dots = 1, 2, \dots, N$ — номера обобщенных координат в макромолекуле; N — число броуновских частиц в модели макромолекулы.

Введенные в (1.1) силы Γ_i^α и T_i^α учитывают внешнюю вязкость, связанную с трением частиц об окружающую жидкость, и внутреннюю вязкость, возникающую при наличии в полимерной системе топологических ограничений — зацеплений. Современный взгляд на природу силы внутренней вязкости предполагает ее учет даже при описании динамики разбавленных полимерных систем [7, 9]. Конкретный вид этих сил по сути является одним из постулатов теории.

В простейшем случае сила гидродинамического увлечения имеет вид закона трения Стокса

$$\Gamma_i^\alpha = \zeta (\psi_i^\alpha - v_{ij}^\alpha)$$

Здесь v_{ij} — макроскопический тензор градиентов скорости; ζ — коэффициент трения бусинок. Такой закон для внешнего трения не учитывает некоторых особенностей динамики полимерных систем, в частности, анизотропию подвижности частиц цепи, когда отдельной броуновской частице «удобнее» двигаться вдоль цепи, чем в поперечном направлении. Учет этого факта приводит к тому, что коэффициент трения ζ следует считать тензорной величиной, которая может быть задана различными способами [1—7].

В [1], где в качестве модели макромолекулы была выбрана модель Крамерса, тензорный коэффициент трения был использован в виде

$$\zeta_{ik} = \zeta (\omega \delta_{ik} + (1 - \omega) n_i n_k) \quad (1.2)$$

где ω — параметр, учитывающий вклады изотропной и анизотропной составляющих силы внешнего трения, n_i — i -тая компонента единичного вектора, соединяющего две соседние частицы.

Использование модели Крамерса в менее реалистичной по сравнению с подходом [5—9] форме позволило авторам [1, 2] получить, используя закон трения (1.2), замкнутое реологическое определяющее соотношение.

В случае гантельной модели макромолекулы (две броуновские частицы радиуса R , связанные упругой силой) аналогичный закон трения был использован в [3], причем для тензорного коэффициента трения использовалось выражение

$$\zeta_{ik}^{-1} = \frac{1}{\zeta} ((1 - \alpha) \delta_{ik} + \alpha n_i n_k) \quad (1.3)$$

Оно совпадает с (1.2), если положить $\alpha = (\omega - 1) \omega^{-1}$. Здесь и далее в тексте операция $(\zeta_{ik})^{-1}$, применяемая к тензору, означает взятие обратного тензора. Наличие члена $\alpha n_i n_k$ не позволяет в случае (1.3) записать реологическое

определяющее соотношение в замкнутой форме и потому для расчета вискозиметрических функций при простом сдвиге в [3] использовался метод броуновской динамики.

В [4] динамика полимерной жидкости также исследовалась на основе модели гантели. Здесь анизотропия подвижности возникала за счет учета гидродинамического взаимодействия между частицами гантели в приближении точечных сил Озена, когда сила Γ_i^* и матрица гидродинамического взаимодействия B_{ij}^* имели вид

$$\begin{aligned} \Gamma_i^* &= B_{ij}^{*0} (\psi_j^0 - v_{j1} \rho_j^0) \\ B_{ij}^{*11} &\equiv B_{ij}^{*22} \approx \zeta (1 + L^2) \delta_{ij} + 3\zeta L^2 n_i n_j \\ B_{ij}^{*12} &\equiv B_{ij}^{*21} \approx -\zeta L \delta_{ij} = \zeta L n_i n_j \\ L &= \frac{3R}{4|r'' - r'|} = \frac{a}{|r'' - r'|} \ll 1 \end{aligned} \quad (1.4)$$

Здесь r'' , r' — координаты частиц гантели.

Учитывая результативность теории релаксационных процессов в полимерных системах, опирающейся на представления о движении выбранной макромолекулы в вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации [8], используем эту теорию для описания деформирования полимерной среды с учетом анизотропии подвижности частей макромолекулы. В этом случае для сил Γ_i^* и T_i^* имеем нелинейные релаксационные уравнения [5, 6]

$$\begin{aligned} \tau \frac{D}{Dt} \Gamma_i^* + \Gamma_i^* &= -\zeta B_{ij}^{*0} (\psi_j^* - v_{j1} \rho_j^*) \\ \tau \frac{D}{Dt} T_i^* + T_i^* &= -\zeta E_{ij}^* (\psi_j^* - \omega_{j1} \rho_j^*) \end{aligned} \quad (1.5)$$

Здесь τ — время релаксации окружения; B_{ij}^* , E_{ij}^* — тензорные коэффициенты трения; ω_{ij} — антисимметризованный тензор градиентов скорости; D/Dt — тензорная производная Яуманна.

Предположим, следуя [5], что анизотропия окружения выбранной цепи определяется формой и ориентацией макромолекулярных клубков. Такая наведенная потоком анизотропия может быть охарактеризована тензором

$$a_{ij} = \frac{\langle s_i s_j \rangle}{\langle s^2 \rangle} - \frac{1}{3} \delta_{ij}, \quad \langle s_i s_j \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \langle \rho_i^{\alpha} \rho_j^{\alpha} \rangle \quad (1.6)$$

$$B_{ij}^* = B (\delta_{ij} + 3\beta a_{ij} + \kappa a_{11} - \beta a_{11} \delta_{ij})^{-1} \quad (1.7)$$

$$E_{ij}^* = E (\delta_{ij} + 3\epsilon a_{ij} + \nu a_{11} - \epsilon a_{11} \delta_{ij})^{-1}$$

Здесь параметры B и E характеризуют изотропные свойства окружения, а параметры β , κ , ϵ , ν — анизотропные, причем, β и ϵ учитывают анизотропию, связанную с ориентацией макромолекулярного клубка, а κ и ν — с его формой.

Выражения (1.7) обобщают на случай учета больших градиентов скорости предложенное в [5] разложение B_{ij}^* и E_{ij}^* по тензору наведенной анизотропии a_{ij} и, как показано в [6], соответствуют условию самосогласования.

Отличие закона (1.5)—(1.7) от законов (1.2)—(1.4) не только в учете последних свойства окружения, но и в том, что анизотропия подвижности бусинок здесь определяется через средние характеристики макромолекулы (1.6), а не через мгновенные значения величин, характеризующих ориентацию полимерной цепи. При этом сравнение различных молекулярных механизмов анизотропии подвиж-

ности возможно лишь на качественном уровне, так как в подходах [1—3] не учитывалась сила внутренней вязкости T_i^* .

2. Реологическое определяющее соотношение. Для перехода от уравнений динамики макромолекулы (1.1), (1.5)—(1.7) к реологическому уравнению состояния используем полученное методами статистической механики выражение для тензора напряжений системы σ_{ik} [4]

$$\sigma_{ik} = -nT\delta_{ik} + 3nT \sum_{\alpha} \left[x_{ik}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{ik} - \frac{1}{2} (u_{ik}^{\alpha} + u_{ki}^{\alpha}) \right] \quad (2.1)$$

$$x_{ik}^{\alpha} = 2/3\mu\lambda_{\alpha} \langle \rho_i^{\alpha} \rho_k^{\alpha} \rangle, \quad u_{ik}^{\alpha} = \langle \rho_i^{\alpha} T_k^{\alpha} \rangle / (3T)$$

Здесь n — число макромолекул в единице объема, T — температура в энергетических единицах, а усреднение произведено по всевозможным реализациям случайной силы Φ_i^{α} , статистические свойства которой определяются из соответствующего флукуационно-диссипативного соотношения [6].

Для корреляционных моментов, входящих в выражение (2.1), из (1.1), (1.5)—(1.7) могут быть получены релаксационные уравнения [6]

$$\begin{aligned} \frac{D}{Dt} x_{ik}^{\alpha} - \frac{B\tau_{\alpha}^R}{\tau_{\alpha}} (x_{ij}^{\alpha} \gamma_{il}^{\alpha} c_{lk}^{\alpha} + x_{kj}^{\alpha} \gamma_{jl}^{\alpha} c_{li}^{\alpha}) = \\ = -\frac{1}{2\tau_{\alpha}} \left((x_{ij}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{ij}) b_{jk}^{\alpha} + (x_{kj}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{kj}) b_{ji}^{\alpha} \right) \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{D}{Dt} u_{ik}^{\alpha} + \frac{1}{\tau} u_{ik}^{\alpha} + \frac{1}{2\tau_{\alpha}} b_{ij}^{\alpha} u_{jk}^{\alpha} - \frac{B\tau_{\alpha}^R}{\tau_{\alpha}} e_{ij}^{\alpha} \gamma_{ik}^{\alpha} u_{jk}^{\alpha} = \\ = \psi \frac{B\tau_{\alpha}^R}{\tau_{\alpha}} \left((x_{il}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{il}) d_{ik}^{\alpha} - 2B\tau_{\alpha}^R x_{il}^{\alpha} \gamma_{ij}^{\alpha} f_{jk}^{\alpha} \right) \end{aligned}$$

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

$$c_{ik}^{\alpha} = (\delta_{ij} - \beta_{ij}) b_{jk}^{\alpha}; \quad e_{ik}^{\alpha} = b_{ij}^{\alpha} (\delta_{jk} - \beta_{jk})$$

$$d_{ik}^{\alpha} = b_{ij}^{\alpha} (\delta_{kj} - \varepsilon_{kj}); \quad f_{ik}^{\alpha} = c_{ij}^{\alpha} (\delta_{kj} - \varepsilon_{jk})$$

$$\beta_{ik} = 3\beta \left(a_{ij} + \frac{1}{3} \left(\frac{\kappa}{\beta} - 1 \right) a_{il} \delta_{lj} \right) \left(\delta_{jk} + 3\beta \left(a_{jk} + \frac{1}{3} \left(\frac{\kappa}{\beta} - 1 \right) a_{il} \delta_{lk} \right) \right)^{-1}$$

$$\varepsilon_{ik} = 3\varepsilon \left(a_{ij} + \frac{1}{3} \left(\frac{\nu}{\varepsilon} - 1 \right) a_{il} \delta_{lj} \right) \left(\delta_{jk} + 3\varepsilon \left(a_{jk} + \frac{1}{3} \left(\frac{\nu}{\varepsilon} - 1 \right) a_{il} \delta_{lk} \right) \right)^{-1}$$

где γ_{jk} — симметризованный тензор градиентов скорости. В систему уравнений (2.2) входят времена релаксации

$$\tau; \tau_{\alpha}^R = \tau^* / \alpha^2; \quad \tau_{\alpha} = \chi + B\tau^* (1 + \psi) / \alpha^2$$

и решение этой системы определяется одним размерным параметром $B\tau^*$ и шестью безразмерными

$$\psi = \frac{E}{B}, \quad \chi = \frac{\tau}{2B\tau^*}, \quad \beta, \varepsilon, \kappa, \nu$$

В [5] на основе системы реологических уравнений состояния (2.1), (2.2) были рассчитаны стационарные течения — простой сдвиг и одноосное растяжение в случае, когда $\kappa = \beta$ и $\nu = \varepsilon$. Полученные при этом результаты не противоречили имеющимся экспериментальным данным. Однако полученная система уравнений

довольно громоздкая и поэтому в [7] была предложена с использованием малости параметров χ и ψ более простая модель, что соответствует динамике разбавленных полимерных систем [8, 9].

3. Нелинейные эффекты при простом сдвиге. Рассмотрим теперь результаты, к которым приводят различные способы (1.2)—(1.7) учета анизотропии подвижности при простом стационарном сдвиговом течении, когда лишь одна компонента тензора градиентов скорости отлична от нуля ($v_{12} \neq 0$). В этом случае поведение полимерной системы характеризуется тремя вискозиметрическими функциями: вязкостью η , первой и второй разностью нормальных напряжений ψ_1, ψ_2

$$\eta = \frac{\sigma_{12}}{v_{12}}, \quad \psi_1 = \frac{\sigma_{11} - \sigma_{33}}{v_{12}^2}, \quad \psi_2 = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{33}}{v_{12}^2} \quad (3.1)$$

Опыты показывают, что все эти величины являются убывающими функциями скорости сдвига, что предсказывается в рамках каждого из сравниваемых здесь подходов (1.2)—(1.7). В случае, когда градиенты скорости v_{12} малы, имеют место следующие разложения [2]:

$$\begin{aligned} \frac{\eta}{NnT\theta} &= \frac{1}{60} \left(1 + \frac{2}{3} \omega \right) - \frac{17}{70 \cdot 560} \left(1 - \frac{2}{5} \omega \right) (\theta v_{12})^2 \\ \frac{\psi_1}{NnT\theta^2} &= \frac{1}{300} - \frac{341}{3492720} \left(1 - \frac{1}{2} \omega \right) (\theta v_{12})^2 \\ \frac{\psi_2}{NnT\theta^2} &= (1 - \omega) \left(-\frac{1}{1050} + \frac{341}{9604980} (\theta v_{12})^2 \right) \end{aligned} \quad (3.2)$$

Здесь θ — время релаксации, один из параметров теории [1, 2].

Из выражений (3.2) видно, что параметр анизотропии ω сказывается как в линейной, так и в нелинейной области деформирования полимерной жидкости. Из (3.2) можно получить следующее выражение для начальной сдвиговой вязкости:

$$\eta_0 = \eta(0) = NnT\theta (1 + 2/3\omega)/60$$

т. е. оценку параметра ω можно провести по η_0 из опытов по линейной вязкоупругости. Оценивание же параметра ω из экспериментов по нелинейной теории вязкоупругости, по-видимому, не позволит на основе подхода Кергисса — Берда удовлетворительно описать линейное и нелинейное деформирование полимерных жидкостей. Аналогичные результаты получены и в [3]. Однако выражения для вискозиметрических функций в этой работе приведены не были, так как входящий в (2.1) корреляционный момент x_{ij}^a (внутренняя вязкость при этом не учитывалась: $u_{ik}^a = 0$) определялся с помощью имитационного моделирования движения броуновских частиц, образующих упругую гантель.

Одновременный учет внутренней вязкости и гидродинамического взаимодействия, проведенный в [4], приводит к следующим соотношениям для сдвиговой вязкости, первой и второй разности нормальных напряжений при стационарном сдвиговом течении:

$$\begin{aligned} \eta &= \eta(0) = nT\tau + 8a^2\mu nT\tau \frac{\gamma^3}{(1+\gamma)^3} \left(\frac{2}{5} + \frac{4}{15\gamma} \right) \\ \psi_1 &= 2nT\tau^2 \left(1 + \frac{32}{15} \frac{a^2\mu\gamma}{(1+\gamma)^2} - \frac{2}{5\gamma} \right) + \frac{na^2\zeta}{\tau} \tau^2 \frac{\gamma^3}{(1+\gamma)^3} \left(\frac{4}{105} + \frac{8}{35\gamma} \right) \\ \psi_2 &= \frac{na^2\zeta}{\tau} \frac{\gamma^3\tau^2}{(1+\gamma)^3} \left(-\frac{41}{105} + \frac{8}{35\gamma} \right) \end{aligned} \quad (3.3)$$

где $\gamma = \phi/\zeta$; ϕ — коэффициент внутренней вязкости гантели; $a^2\mu$ — параметр гидродинамического взаимодействия. Отсюда следует, что нелинейные эффекты, связанные с анизотропией подвижности частей макромолекулы вследствие гидродинамического взаимодействия, описываются в рассмотренном приближении лишь при одновременном учете и внутренней вязкости макромолекулы.

Рассмотрим теперь выражения для вискозиметрических функций, получаемых при использовании (1.7). С точностью до членов второго порядка по v_{12} из (2.2) получаем [5]

$$\begin{aligned} \eta &= \eta_0 \left[1 - (B\tau^* v_{12})^2 \left(\frac{2\pi^4}{315} \psi + \frac{2\pi^2}{15} \chi + \chi^2 + \frac{62\pi^4}{2725} \beta \right) \right] \\ \psi_1 &= nT (B\tau^*)^2 \left(\frac{\pi^4}{45} + \frac{\pi^2}{6} \chi - \frac{\pi^4}{90} \beta \right) \\ \psi_2 &= -nT (B\tau^*)^2 \left(\frac{\pi^2}{6} \chi + \frac{\pi^4}{90} \beta \right), \quad \eta_0 = \frac{\pi^2}{6} nTB\tau^* \end{aligned} \quad (3.4)$$

где η_0 — начальная сдвиговая вязкость.

Таким образом, учет кинетической вязкости макромолекулы ψ , последствия окружения макромолекулы χ и наведенная анизотропия β приводят к возникновению нелинейных эффектов при сдвиге. Ранее [5] были получены оценки χ и ψ для концентрированных s полимерных систем $\chi \ll 1$ и $\psi \gg 1$. Целью настоящей работы является получение оценки для параметра β . Эту оценку можно получить, рассмотрев отношение второй разности нормальных напряжений к первой

$$-\frac{\psi_2}{\psi_1} = \left(\frac{15}{\pi^2} \chi + \beta \right) \frac{1}{2 - \beta} \quad (3.5)$$

Отношение разностей нормальных напряжений для рассматриваемых систем мало [10], что совместно с утверждением о малости χ даст оценку β . Однако из (3.5) можно оценить лишь порядок величины β ($\beta < 1$), потому что измерение отношения разностей — технически трудная задача и точные экспериментальные данные, позволяющие проверить соотношение (3.5), в настоящее время отсутствуют. Для более точной оценки параметра анизотропии β рассмотрим другой режим деформирования полимерной системы.

Различные механизмы учета анизотропии подвижности (1.2)–(1.7) приводят к качественно похожему результату. Увеличение параметра анизотропии приводит к уменьшению стационарной вязкости при простом сдвиге и ненулевому отношению разностей нормальных напряжений, что является следствием учета анизотропии подвижности частей макромолекулы в полимерной системе.

4. Стационарное течение одноосного растяжения. В случае стационарных течений реологическое уравнение состояния полимерных жидкостей можно записать в виде связи между тензором градиентов скоростей v_{ij} и девиатором тензора дополнительных напряжений τ_{ik} [11–12]: $v_{ij} = v_{ij}(\tau_{ik})$. Используя теорему Гамильтона — Кэли, этому выражению можно придать вид

$$v_{ij} = \lambda (\tau_{ij} - \alpha (\tau_{ik} \tau_{ik})^d) \quad (4.1)$$

где $\lambda = \lambda(J_2, J_3)$ и $\alpha = \alpha(J_2, J_3)$ — скалярные функции инвариантов J_2 и J_3 тензора τ_{ik} , называемые соответственно коэффициентом проскальзывания и коэффициентом анизотропии течения [12]; $(s_{ik})^d$ означает операцию взятия девиатора тензора s_{ik} .

При одноосном стационарном растяжении, когда все тензоры имеют диагональный вид

$$v_y = 0, \quad i \neq j, \quad v_{11} = -2v_{22} = -2v_{33} = \varepsilon \quad (4.2)$$

$$\tau_{11} = 0, \quad k \neq l; \quad \tau_{11} = -2\tau_{22} = -2\tau_{33} = 2/3\sigma$$

где ε — скорость растяжения; σ — растягивающее напряжение; α и λ являются функциями только одного аргумента σ .

В этом случае при определении стационарной сдвиговой вязкости при растяжении η_e выражением $\sigma = \tau_{11} - \tau_{33} = \eta_e(\sigma)\varepsilon$ из (4.1) следует [12]

$$\eta_e(\sigma) = \frac{3}{2\lambda(\sigma)} \frac{1}{1 - \alpha(\sigma)\sigma/3} \quad (4.3)$$

Следовательно, зависимость стационарной сдвиговой вязкости η_e при растяжении от растягивающего напряжения σ определяется поведением двух независимых скалярных функций $\lambda(\sigma)$ и $\alpha(\sigma)$. И если поведение $\eta_e(\sigma)$ исследовалось в экспериментах довольно часто, то относительно $\lambda(\sigma)$ и $\alpha(\sigma)$ авторам известна лишь одна работа [12], где

$$\lambda(\sigma) > 0, \quad \alpha(\sigma) \gg 0, \quad \sigma \ll 1, \quad \alpha(\sigma) \leq 0, \quad \sigma \gg 1 \quad (4.4)$$

Ввиду такого малого количества данных о поведении $\lambda(\sigma)$ и $\alpha(\sigma)$ попытаемся исследовать теоретическую связь между этими параметрами и микроскопическими параметрами полимерной системы. Для этого используем реологическое уравнение состояния (2.2) в случае, когда тензор градиентов скоростей имеет вид (4.2). При этом оказывается, что $w_{ik}^a = 0$ и все входящие в (2.2) матрицы являются диагональными. В этом случае система (2.2) принимает вид

$$\tau_{ii} = \sigma_{ii} - \frac{1}{3}\sigma_{11}; \quad \sigma_{ii} - nT = 3nT \sum_a \left(x_{ii}^a - \frac{1}{3} \right) \quad (4.5)$$

$$x_{ii}^a - 1/3 = 2/3 B \tau_a^* \gamma_{ii} (1 + 3\beta a_{ii})^{-1} + 2/3 B \tau_a^* (x_{ii}^a - 1/3) (1 + 3\beta a_{ii})^{-1}$$

$$\gamma_{11} = \varepsilon, \quad \gamma_{22} = \gamma_{33} = -\varepsilon/2$$

Здесь суммирование по i не проводится.

Решение системы (4.5) определяется лишь одним безразмерным параметром β , введенным в (1.7), с помощью которого в уравнениях динамики макромолекулы (1.1) учитываются форма и ориентация макромолекулярных клубков. С точностью до членов первого порядка по градиентам скорости из (4.5) получаем

$$x_{ii}^a - 1/3 = 2/3 B \tau_a^* \gamma_{ii}, \quad \tau_{ii} = 1/3 \pi^2 n T B \tau_a^* \gamma_{ii}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (4.6)$$

так как $a_{ii} = 0$ при нулевых градиентах скорости.

Отсюда, используя (4.3), получаем

$$\lambda_0 = \lambda(0) = 3/(2\pi^2 n T B \tau_a^*) \quad (4.7)$$

Решаем уравнение (4.5) с точностью до второго порядка по градиентам скорости γ_{ii} и первого порядка по параметру анизотропии β . Так как из (1.6) и (4.6) следует, что

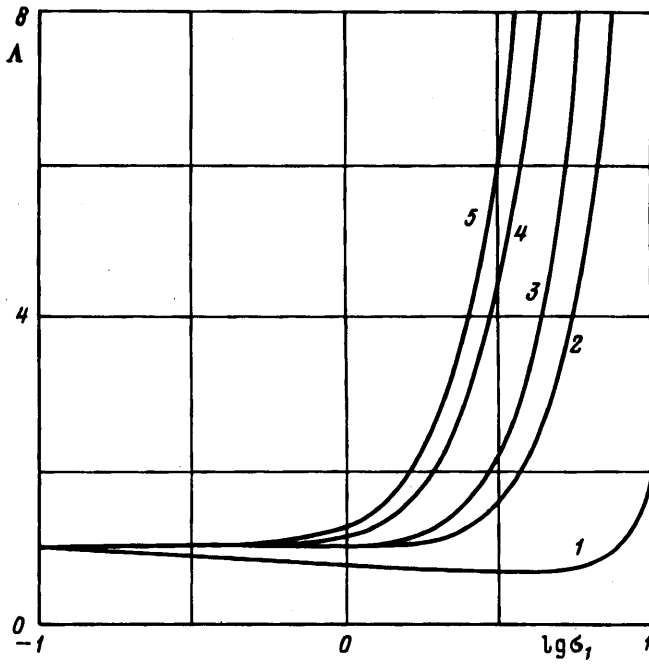
$$a_{ii} = 2/15 \pi^2 B \tau_a^* \gamma_{ii} \quad (4.8)$$

то из (4.5) получаем

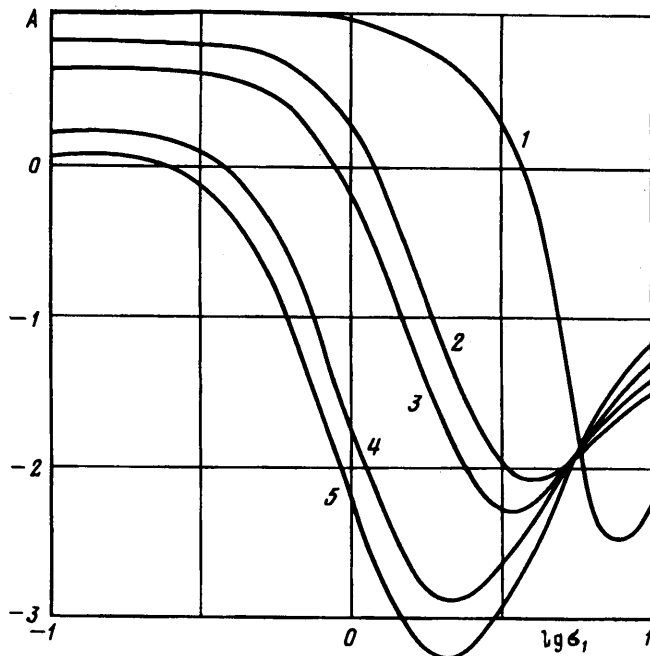
$$x_{ii}^a - 1/3 = 2/3 B \tau_a^* \gamma_{ii} (1 + 3\beta a_{ii})^{-1} + 4/3 B \tau_a^* (B \tau_a^* - 1/5 \pi^2 B \tau_a^* \beta) \gamma_{ii}^2 \quad (4.9)$$

$$\sigma_{ii} - nT = 1/3 \pi^2 n T B \tau_a^* \gamma_{ii} + 2/15 \pi^4 n T (1/3 - \beta) (B \tau_a^*)^2 \gamma_{ii}^2$$

$$\gamma_{ii} = \lambda_0 (\sigma_{ii} - nT) - 2/15 \pi^2 (1 - 3\beta) B \tau_a^* \gamma_{ii}, \quad i = 1, 2, 3$$



Фиг. 1



Фиг. 2

Учитывая диагональный вид тензоров γ_{ik} , σ_{ik} , τ_{ik} при одноосном растяжении, приводим последнее выражение к виду

$$\gamma_{ik} = \lambda_0 \tau_{ik} - 2/15 \pi^2 (1 - 3\beta) B \tau^* (\gamma_{ll} \gamma_{lk})$$

Используя метод последовательных приближений, с точностью до членов

второго порядка по τ_{ik} находим из последнего соотношения зависимость $\gamma_{ik} = \gamma_{ik}(\tau_{ik})$ в виде (4.1), что дает выражения

$$\alpha(0) = \alpha^*(1 - 3\beta), \quad \alpha^* = 2/15\pi^2\lambda_0 B\tau^* \quad (4.10)$$

Аналогичным образом, используя (4.8), (4.9), определяются следующие члены в разложении α и λ по степеням растягивающего напряжения:

$$\Lambda = \frac{\lambda(\sigma_1)}{\lambda_0} = 1 - \frac{16}{525} \left(\frac{4}{3} - 11\beta \right) \sigma_1^2 + \frac{32}{7875} \left(\frac{4}{3} + 97\beta \right) \sigma_1^3 \quad (4.11)$$

$$A = \frac{\alpha(\sigma_1)}{\alpha^*} = \frac{\lambda_0}{\lambda(\sigma_1)} \left(1 - 3\beta - \frac{4}{5} \left(\frac{8}{105} + 7\beta \right) \sigma_1^2 \right) \quad (4.12)$$

$$\sigma_1 = \frac{\sigma}{nT}$$

где λ_0 и λ^* определяются выражениями (4.7), (4.10).

Зависимости (4.11), (4.12) приведены на фиг. 1, 2 (кривым 1—5 отвечают значения параметра $\beta = 0; 0,05; 0,1; 0,25; 0,3$). Коэффициент проскальзывания $\lambda(\sigma)$ является возрастающей функцией как растягивающего напряжения σ (при $\beta \neq 0$), так и параметра анизотропии β ; $\lambda(\sigma)$ — возрастающая функция β . Коэффициент анизотропии потока $\alpha(\sigma)$ при малых σ не зависит от растягивающего напряжения, а с ростом σ функция $\alpha(\sigma)$ сначала убывает, становясь при этом отрицательной, а затем возрастает. Эти результаты не противоречат экспериментальным данным (4.4) [12].

Как видно из (4.3), коэффициент проскальзывания $\lambda(\sigma)$ имеет размерность, обратную размерности вязкости. При $\sigma = 0$ имеем $\lambda(0) = 3/(2\eta_e(0))$. При ненулевых σ разница между $\lambda(\sigma)$ и $3/(2\eta_e(\sigma))$ объясняется наличием анизотропии потока $\alpha(\sigma)$. Эта разница больше нуля при малых σ и меньше нуля при больших σ и существенно зависит от значений коэффициента β . Этим коэффициентом можно характеризовать жесткость полимерной цепи. Построенная в [13] молекулярная теория монодисперсных расплавов гибкоцепных полимеров соответствует случаю $\beta = 0$. С ростом β анизотропные свойства потока сказываются при больших значениях σ . Это соответствует тому, что в растягивающем потоке более жесткие макромолекулы дольше сохраняют свою равновесную форму.

Для удовлетворительного описания нелинейного поведения полимерных жидкостей при деформировании необходим учет анизотропии молекулярной подвижности отдельных частей макромолекулы при моделировании динамики полимерных цепей, который может быть проведен различными способами. При этом в настоящей работе найдена связь между нелинейными характеристиками растворов и расплавов линейных полимеров при одноосном растяжении и параметром анизотропии β , характеризующим влияние формы и ориентации макромолекулярных клубков в уравнениях динамики макромолекулы (1.1), (1.5). На основе более подробных экспериментальных данных для коэффициента проскальзывания λ и коэффициента анизотропии потока α полученные зависимости позволяют определить значение параметра анизотропии β , являющегося одним из микропараметров построенной в [5—7] нелинейной теории вязкоупругости линейных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Curtiss C. F., Bird R. B. A kinetic theory for polymer melts. Pt 1,2//J. Chem. Phys. 1981. V. 74. № 3. P. 2016—2033.
2. Saab H. H., Bird R. B., Curtiss C. F. A kinetic theory for polymer melts. Pt 4,5//J. Chem. Phys. 1982. V. 77.

3. 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.
4. Алтухов Ю. А. Определяющее уравнение растворов полимеров на основе динамики взаимодействующих релаксаторов//ГМТФ. 1986. № 3. С. 101—105.
5. Пошинограй Г. В., Покровский В. Н. Зависимость стационарной сдвиговой вязкости линейных полимеров от направления в теории молекулярного поля//Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2427—2452.
6. Покровский В. Н., Пошинограй Г. В. Нелинейные эффекты в динамике концентрированных растворов и расплавов полимеров//Изв. АН СССР. МЖФ. 1990. № 4. С. 88—96.
7. Покровский В. Н., Пошинограй Г. В. Простые формы определяющего уравнения концентрированных растворов и расплавов полимеров как следствие молекулярной теории вязкоупругости//Изв. АН СССР. МЖФ. 1991. № 1. С. 71—77.
8. Покровский В. Н. Динамика слабосвязанных линейных макромолекул//Успехи физ. наук. 1992. Т. 162. № 5. С. 87—121.
9. Покровский В. Н., Тонких Г. Г. Динамика разбавленных растворов полимеров//Изв. АН СССР. МЖФ. 1988. № 1. С. 136—146.
10. Graessley W. W. The entanglement concept in polymer rheology//Adv. Polym. Sci. 1974. V. 16. P. 1—179.
11. Де Гробт С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 450 с.
12. Stickforth J. The rational mechanics and thermodynamics of polymeric fluids based upon the concept of a variable relaxed state//Rheol. Acta. 1986. V. 25. № 5. P. 447—458.
13. 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. P. 163—172.

Барнаул

Поступила в редакцию
26.I.1994