

**СТРУКТУРНО-КИНЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД
В ТЕОРИИ ТЕЧЕНИЯ РАСТВОРОВ
И РАСПЛАВОВ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ.
НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ПРОСТОМ СДВИГЕ**

УДК 535.529:541.64

Г. В. Пышнограй

Алтайский государственный технический университет, 656099 Барнаул

Данная работа — продолжение [1], где на основе микроструктурных представлений записано реологическое уравнение состояния (РУС) и рассмотрены некоторые соотношения линейной вязкоупругости. Результаты [1] демонстрируют хорошее согласие с экспериментальными данными для динамического модуля сдвига монодисперсных растворов и расплавов линейных полимеров, и поэтому можно поставить вопрос об описании нелинейных эффектов при течениях полимерных систем, исходя из реологической модели [1]. Однако решение такой задачи требует уточнения некоторых полученных ранее соотношений.

На основе уравнений динамики макромолекулы [1, 2] выражение для тензора напряжений полимерной системы имеет вид

$$\sigma_{ik} = -p_0 \delta_{ik} + 3nT \sum_{\alpha} \left(x_{ik}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{ik} - \frac{1}{2} (u_{ik}^{\alpha} + u_{ki}^{\alpha}) \right). \quad (1)$$

Для входящих в (1) безразмерных тензоров x_{ik}^{α} и u_{ik}^{α} в [1] были получены релаксационные уравнения:

$$\frac{D}{Dt} x_{ik}^{\alpha} - x_{ij}^{\alpha} \gamma_{jn} c_{nk}^{\alpha} - x_{kj}^{\alpha} \gamma_{jn} c_{ni}^{\alpha} = -\frac{1}{2B\tau_{\alpha}^R} \left(\left(x_{ij}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) b_{jk}^{\alpha} + \left(x_{kj}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{kj} \right) b_{ji}^{\alpha} \right); \quad (2)$$

$$\frac{D}{Dt} u_{ik}^{\alpha} - c_{ij}^{\alpha} \gamma_{jn} u_{kn}^{\alpha} + \frac{1}{2B\tau_{\alpha}^R} c_{ij}^{\alpha} u_{jk}^{\alpha} + \frac{1}{\tau} u_{ik}^{\alpha} = \frac{\psi}{\tau} \left(\left(x_{ij}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) f_{jk}^{\alpha} - 2B\tau_{\alpha}^R x_{ij}^{\alpha} \gamma_{jn} d_n^{\alpha} \right). \quad (3)$$

Здесь

$$b_{ik}^{\alpha} = \left(\frac{\tau}{2B\tau_{\alpha}^R} \delta_{ik} + \beta_{ik}^0 + \psi \varepsilon_{ik}^0 \right)^{-1}; \quad c_{ik}^{\alpha} = \rho_{ij}^{\alpha} u_{jk}^{\alpha}; \quad f_{ik}^{\alpha} = b_{ij}^{\alpha} \varepsilon_{kj}^0;$$

$$\beta_{ik}^0 = \left(\delta_{ik} + 3\beta \left(a_{ik} - \frac{a_{ji}}{3} \delta_{ik} \right) + \varkappa a_{jj} \delta_{ik} \right)^{-1}; \quad \varepsilon_{ik}^0 = \left(\delta_{ik} + 3\varepsilon \left(a_{ik} - \frac{a_{jj}}{3} \delta_{ik} \right) + \nu a_{jj} \delta_{ik} \right)^{-1};$$

$$a_{ik} = 6 \sum_{\alpha} (x_{ik}^{\alpha} - \delta_{ik}/3) / (\alpha \pi^2); \quad \frac{D}{Dt} x_{ik}^{\alpha} = \frac{d}{dt} x_{ik}^{\alpha} - \omega_{ij} x_{jk}^{\alpha} - \omega_{kj} x_{ij}^{\alpha}$$

— производная Яумана тензорной величины x_{ik}^{α} ; τ — время релаксации окружения; $B\tau_{\alpha}^R = B\tau^*/\alpha^2$ — времена релаксации Рауза; ψ — мера внутренней вязкости; γ_{ij} и ω_{ij} — симметричная и антисимметричная части тензора градиентов скорости v_{ij} ; β , \varkappa , ε , ν — параметры наведенной анизотропии; δ_{ik} — символ Кронекера.

Так как выражение для тензора напряжений (1) записано в симметризованном виде, то удобнее использовать вместо (3) уравнение $y_{ik}^{\alpha} = (u_{ik}^{\alpha} + u_{ki}^{\alpha})/2$. Такое уравнение можно получить из (3), используя симметричность тензоров c_{ik}^{α} и b_{ik}^{α} , предположив перестановочность тензора u_{ik}^{α} с γ_{ik} , c_{ik}^{α} , b_{ik}^{α} . Это предположение в силу существования функциональной

зависимости между x_{ik}^α , u_{ik}^α , γ_{ik} , а также в силу того, что c_{ik}^α и b_{ik}^α выражаются через x_{ik}^α , не является существенным ограничением.

Тогда вместо (1), (3) получим

$$\sigma_{ik} = -p_0 \delta_{ik} + 3nT \sum_{\alpha} \left(x_{ik}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{ik} - y_{ik}^{\alpha} \right); \quad (4)$$

$$\begin{aligned} & \frac{D}{Dt} y_{ik}^{\alpha} - \frac{1}{2} (c_{ij}^{\alpha} \gamma_{jn} y_{kn}^{\alpha} + c_{kj}^{\alpha} \gamma_{jn} y_{ni}^{\alpha}) + \frac{1}{4D_{i\alpha}^R} (b_{ij}^{\alpha} y_{jk}^{\alpha} + b_{kj}^{\alpha} y_{ji}^{\alpha}) + \frac{1}{\tau} y_{ik}^{\alpha} = \\ & = \frac{\psi}{2\tau} \left(\left(x_{ij}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) f_{jk}^{\alpha} - 2B\tau_{\alpha}^R x_{ij}^{\alpha} \gamma_{jn} d_{nk}^{\alpha} + \left(x_{kj}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{kj} \right) f_{ji}^{\alpha} - 2B\tau_{\alpha}^R x_{kj}^{\alpha} \gamma_{jn} d_{ni}^{\alpha} \right). \end{aligned} \quad (5)$$

Система уравнений (2), (4), (5) определяет нелинейную вязкоупругую анизотропную жидкость и характеризуется шестью безразмерными параметрами: $\chi = \tau/2B\tau^*$, ψ , β , ε , \varkappa , ν , двумя размерными: $B\tau^*$, nT .

РУС (2), (4), (5) нуждаются в проверке на соответствие течениям реальных полимерных жидкостей. Течения, реализуемые на практике, очень разнообразны, и естественно, что проверку РУС следует начинать с наиболее простых случаев. Одним из типов течений, часто реализуемых в вискозиметрах различных конструкций, является простой сдвиг. При этом тензор градиентов скорости содержит только одну отличную от нуля компоненту $\nu_{12}(t)$, закон изменения которой от времени известен.

Реологическое поведение полимерной системы тогда удобно характеризовать следующими вискозиметрическими функциями: сдвиговой вязкостью η , первой N_1 и второй N_2 разностью нормальных напряжений, которые определяются как

$$\eta = \sigma_{12}/\nu_{12}, \quad N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22}, \quad N_2 = \sigma_{22} - \sigma_{33} \quad (6)$$

и являются в общем случае функциями градиента скорости и времени.

Часто используют зависимость $\nu_{12}(t)$ от времени в виде $\nu_{12}(t) = \gamma E(t)$ или $\nu_{12}(t) = \gamma E(-t)$, где γ — скорость сдвига; $E(t)$ — единичная функция Хэвисайда. В первом случае система уравнений (2), (4), (5) описывает установление напряжений из состояния покоя, а соответствующие ей вискозиметрические функции (6) обозначаются $\eta^+(\gamma, t)$, $N_1^+(\gamma, t)$, во втором — релаксацию напряжений после сдвиговой деформации, а функции (6) обозначаются $\eta^-(\gamma, t)$, $N_1^-(\gamma, t)$.

Вначале рассмотрим следующие стационарные величины:

$$\eta(\gamma) = \lim_{t \rightarrow \infty} \eta^+(\gamma, t), \quad N_1(\gamma) = \lim_{t \rightarrow \infty} N_1^+(\gamma, t). \quad (7)$$

Что касается второй разности нормальных напряжений N_2 , то при малых скоростях сдвига для нее может быть получена формула

$$N_2 = - \left(\frac{15}{2\pi^2} \chi + \frac{1}{2} \beta \right) N_1, \quad (8)$$

приведенная в [3]. Представленные там же расчеты показывают, что при $\psi \ll 1$ формула (8) остается справедливой при $\gamma B\tau^* < 10$. В [4] на основе анализа различных экспериментальных данных сделан вывод о том, что отношение N_2/N_1 имеет отрицательный знак, не зависит ни от концентрации c , ни от молекулярного веса M полимера ($N_2/N_1 < 0,3$). Так как известно [1–3], что χ зависит от M , из вышесказанного следует, что параметр анизотропии β не должен зависеть ни от c , ни от M и должна выполняться оценка $\chi \ll \beta < 1$.

Для сопоставления РУС (2), (4), (5) с экспериментами обратимся к данным [5], где рассмотрены сдвиговые течения растворов полибутадиена различных молекулярных весов. Работа [5] удобна и тем, что имеющиеся в ней результаты по линейной вязкоупругости уже сравнивались в [1] с (2), (4), (5). При этом были получены следующие оценки для па-

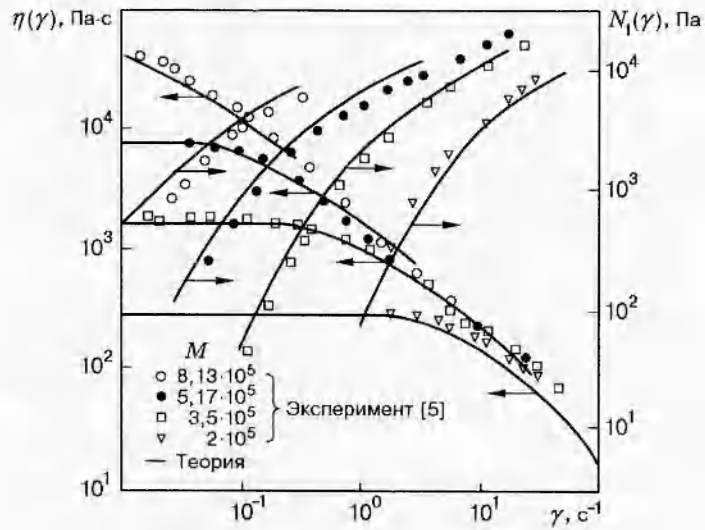


Рис. 1

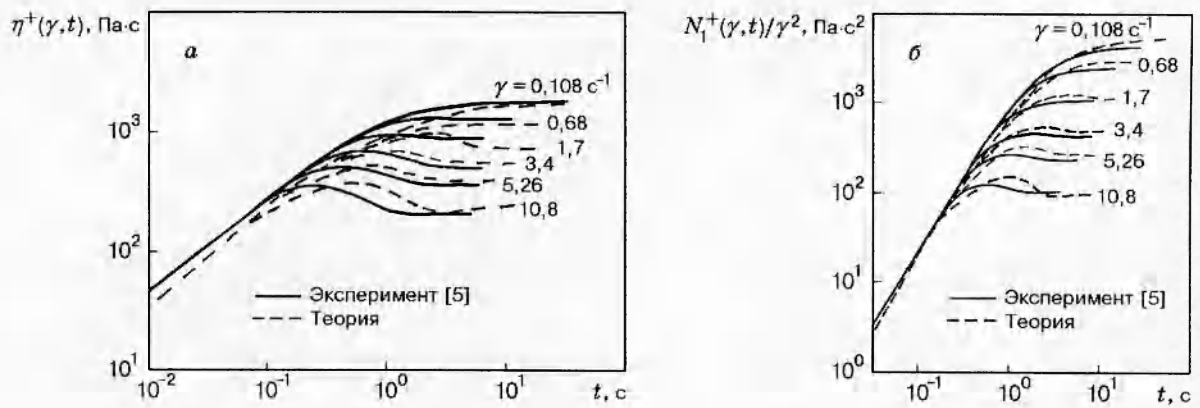


Рис. 2

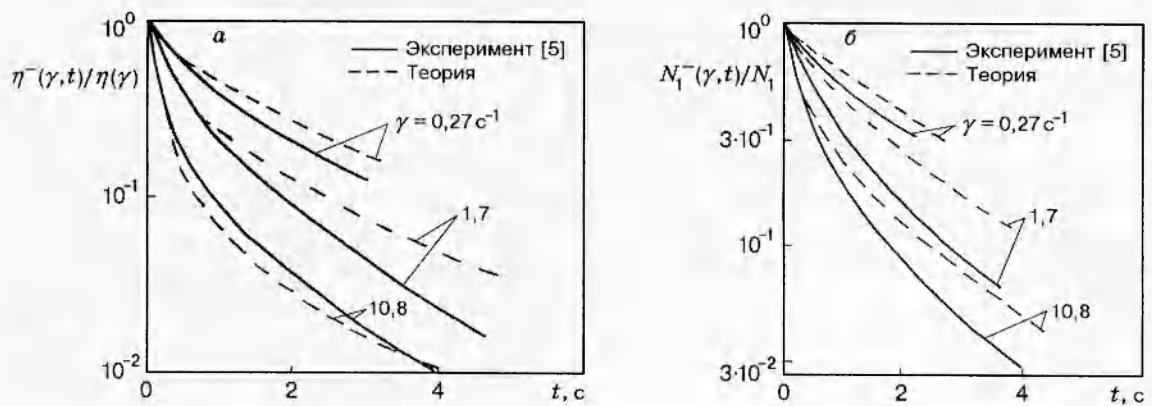


Рис. 3

раметров реологической модели (2), (4), (5): для молекулярных весов $M = 2 \cdot 10^5$; $3,4 \cdot 10^5$; $5,17 \cdot 10^5$; $8,13 \cdot 10^5$ соответственно $\chi = 0,077$; $0,025$; $0,011$; $0,005$, $B\tau^* = 0,21$; $2,35$; $16,27$; 147 с и $nT = 840,4$; $480,2$; $321,5$; $206,7$ Па; во всех случаях $\psi = 0,025$.

Результаты расчета стационарных функций (7) и отвечающие им экспериментальные значения приведены на рис. 1. В расчетах использовались следующие параметры наведенной анизотропии: $\alpha = 0,1$, $\beta = 0,25$, $\varepsilon = 0$, $\nu = 0,1$, которые подбирались из условия наилучшего совпадения теоретических кривых и экспериментальных данных. Величина N_2 в работе [5] не измерялась.

Рассмотрим нелинейные нестационарные эффекты. Результаты расчета установления напряжений для образца с $M = 3,5 \cdot 10^5$ приведены на рис. 2, откуда видно, что уравнения (2), (4), (5) описывают немонотонное установление $\eta^+(\gamma, t)$, $N_1^+(\gamma, t)$ при больших скоростях сдвига. Также получено, что $\eta^+(\gamma, t) \sim t$ (рис. 2,а) и $N_1^+(j, t) \sim t^2$ (рис. 2,б) при малых t .

Данные для $\eta^-(\gamma, t)$, $N_1^-(\gamma, t)$ приведены на рис. 3,а,б, откуда видно, что (2), (4), (5) подтверждают наличие двух характерных времен при релаксации напряжений после интенсивной сдвиговой деформации. Значения параметров анизотропии те же, что и на рис. 1.

Таким образом, впервые, исходя из микроструктурных представлений, удалось получить РУС, пригодное для описания стационарных и нестационарных эффектов в линейной и нелинейной областях скоростей деформации и более сложных режимов течений растворов и расплавов линейных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пышнограй Г. В. Структурно-кинетический подход в теории течения растворов и расплавов линейных полимеров // ПМТФ. 1997. Т. 38, № 3. С. 122–130.
2. Алтухов Ю. А., Пышнограй Г. В. Микроструктурный подход в теории течения линейных полимеров и нелинейные эффекты на его основе // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 1996. № 7. С. 1–9.
3. Покровский В. Н., Пышнограй Г. В. Нелинейные эффекты в динамике концентрированных растворов и расплавов полимеров // Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа. 1990. № 4. С. 88–96.
4. Ramachandran S., Gao H. W., Christiansen E. B. Dependence of viscoelastic flow functions on molecular structure for linear and branched polymers // Macromolecules. 1985. V. 18. P. 695–699.
5. Menezes E. V., Graessley W. W. Nonlinear rheological behavior of polymer systems for several shear-flow histories // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. P. 1817–1833.

Поступила в редакцию 5/III 1996 г.