

## НАЧАЛЬНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ В ТЕОРИИ МИКРОВАЗКОУПРУГОСТИ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ И НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

УДК 535.529 : 541.64

Г. В. Пышнограй

Алтайский государственный технический университет, 656099 Барнаул

Для моделирования течений полимерных жидкостей в рамках механики сплошных сред необходимо записать реологическое уравнение состояния, устанавливающее связь между тензором напряжений полимерной системы и тензором градиентов скорости. Сделать это можно как феноменологически [1], обобщая известные экспериментальные данные, так и с использованием некоторых модельных представлений о структуре полимерного материала [2–13]. Однако при любом подходе, вероятно, не удастся найти достаточно простого реологического определяющего соотношения, пригодного для описания всевозможных течений растворов и расплавов линейных полимеров. Поэтому актуальна задача построения последовательности реологических определяющих соотношений, когда на каждом шаге учитываются новые все более тонкие эффекты. Успех такой процедуры определяется выбором начального приближения и правил перехода к новому приближению.

В разное время в качестве начального приближения предлагалось применять известные реологические модели БКЗ [1] или Дои — Эдвардса [2, 4].

В настоящей работе рассмотрены нулевые приближения молекулярной теории вязкоупругости [5–9] по имеющимся малым параметрам и показана возможность использования этих соотношений в качестве начального приближения при построении последовательности реологических определяющих соотношений.

**Реологическое определяющее соотношение.** В основе различных микроструктурных подходов к описанию динамики полимерных систем лежат модельные представления о движении полимерных цепей. При этом формулировка уравнений динамики макромолекулы невозможна без дополнительных предположений. Два существенных предположения используются наиболее часто: 1) одномолекулярное приближение, при котором вместо всей совокупности макромолекул в объеме рассматривается одна выбранная макромолекула, движущаяся в эффективной релаксирующей среде, образованной растворителем и другими макромолекулами; 2) возможность независимо от химической природы полимера отождествить движение выбранной макромолекулы с движением  $N$  ( $N \gg 1$ ) центров трения (бусинок), соединенных последовательно упругими энтропийными силами (пружинками). Эти предположения, носящие характер гипотез, приводят к уравнениям динамики макромолекулы [5–8]:

$$\begin{aligned} m \frac{d}{dt} \psi_i^\alpha &= \Gamma_i^\alpha + T_i^\alpha - 2T \mu \lambda_\alpha \rho_i^\alpha + \Phi_i^\alpha, \\ \tau \frac{D}{Dt} \Gamma_i^\alpha + \Gamma_i^\alpha &= -\zeta B_{ij}^\alpha (\psi_j^\alpha - \nu_{jl} \rho_l^\alpha), \\ \tau \frac{D}{Dt} T_i^\alpha + T_i^\alpha &= -\zeta E_{ij}^\alpha (\psi_j^\alpha - \omega_{jl} \rho_l^\alpha). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $\rho_i^\alpha$ ,  $\psi_i^\alpha$  — обобщенные координата и скорость;  $m$  — масса бусинки;  $\Gamma_i^\alpha$  — сила

гидродинамического увлечения;  $T_i^\alpha$  — сила внутренней вязкости;  $\Phi_i^\alpha$  — случайная сила;  $2T\mu\lambda_\alpha$  — коэффициент упругости;  $\tau$  — время релаксации окружения;  $\zeta$  — коэффициент трения бусинки в мономерной жидкости;  $B_{ij}^\alpha$  и  $E_{ij}^\alpha$  — тензорные коэффициенты трения бусинки;  $\nu_{ij}$  — тензор градиентов скорости;  $\omega_{ij}$  — антисимметризованный тензор градиентов скорости;  $D/Dt$  — тензорная производная Яумана; 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.

Уравнения (1) приводят к следующему выражению для тензора напряжений полимерной системы  $\sigma_{ik}$  через внутренние термодинамические параметры:

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

где  $p$  — давление;  $n$  — число макромолекул в единице объема;  $T$  — температура в энергетических единицах;  $x_{ik}^{\alpha} = 2\mu\lambda_{\alpha} \langle \rho_i^{\alpha} \rho_k^{\alpha} \rangle / 3$ ;  $u_{ik}^{\alpha} = \langle \rho_i^{\alpha} T_k^{\alpha} \rangle / (3T)$ ; усреднение проведено по всевозможным реализациям случайной силы  $\Phi_i^{\alpha}$ .

Введенные в (2) термодинамические переменные  $x_{ik}^{\alpha}$  характеризуют инерционные свойства макромолекулярного клубка и поэтому могут быть использованы при определении тензора анизотропии  $a_{ik}$ .

Согласно [7], запишем

$$a_{ik} = 6 \sum_{\alpha} (x_{ik}^{\alpha} - \delta_{ik}/3) / (\alpha\pi)^2.$$

Предположим, что анизотропия в рассматриваемой полимерной системе характеризуется размерами и формой макромолекулярного клубка и, таким образом, описывается симметричным тензором второго ранга  $a_{ik}$ ; тогда для коэффициентов  $B_{ij}^{\alpha}$  и  $E_{ij}^{\alpha}$  имеем

$$\begin{aligned} B_{ik}^{\alpha} &= B \left( \delta_{ik} + 3\beta \left( a_{ik} - \frac{a_{jj}}{3} \delta_{ik} \right) + \varkappa a_{jj} \delta_{ik} \right)^{-1}, \\ E_{ik}^{\alpha} &= E \left( \delta_{ik} + 3\varepsilon \left( a_{ik} - \frac{a_{jj}}{3} \delta_{ik} \right) + \nu a_{jj} \delta_{ik} \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $B$  и  $E$  — меры усиления коэффициента трения  $\zeta$  для сил внешнего и внутреннего трения;  $\beta, \varepsilon, \varkappa, \nu$  — феноменологические коэффициенты микроанизотропии, учитывающие в уравнениях динамики макромолекулы размеры ( $\varkappa, \nu$ ) и форму ( $\beta, \varepsilon$ ) макромолекулярного клубка. Сравнение (3) с другими возможными подходами проведено в [10].

Такой способ учета наведенной анизотропии обобщает на случай больших градиентов скорости предложенные в [9] выражения

$$B_{ik}^{\alpha} = B(\delta_{ik} - 3\beta a_{ik}), \quad E_{ik}^{\alpha} = E(\delta_{ik} - 3\varepsilon a_{ik}).$$

Внутренние термодинамические переменные  $x_{ik}^{\alpha}$  и  $u_{ik}^{\alpha}$  удовлетворяют следующим релаксационным уравнениям:

$$\begin{aligned} \frac{D}{Dt} x_{ik}^{\alpha} - \frac{B\tau_{\alpha}^R}{\tau_{\alpha}} (x_{ij}^{\alpha} \gamma_{jl} c_{ik}^{\alpha} + x_{kj}^{\alpha} \gamma_{jl} c_{ik}^{\alpha}) &= -\frac{1}{2\tau_{\alpha}} \left( \left( x_{ij}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) b_{jk}^{\alpha} + \left( x_{kj}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{kj} \right) b_{ji}^{\alpha} \right), \\ \frac{D}{Dt} u_{ik}^{\alpha} + \frac{1}{\tau} u_{ik}^{\alpha} + \frac{1}{2\tau_{\alpha}} b_{ij}^{\alpha} u_{jk}^{\alpha} - \frac{B\tau_{\alpha}^R}{\tau_{\alpha}} e_{ij}^{\alpha} \gamma_{ik} u_{ik}^{\alpha} &= \psi \frac{B\tau_{\alpha}^R}{\tau_{\alpha}} \left( \left( x_{ij}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) d_{ik}^{\alpha} - 2B\tau_{\alpha}^R x_{ij}^{\alpha} \gamma_{lj} f_{jk}^{\alpha} \right). \end{aligned} \quad (4)$$

Используемые здесь вспомогательные переменные имеют вид

$$\begin{aligned}\tau_x^R &= \zeta/4T\mu\lambda_\alpha, \quad \tau_\alpha = \tau/2 + \tau_\alpha^R(B + E), \\ \beta_{ij} &= 3\beta \left( a_{il} + \frac{1}{3} \left( \frac{\alpha}{\beta} - 1 \right) a_{ss} \delta_{il} \right) \left( \delta_{lj} + 3\beta \left( a_{lj} + \frac{1}{3} \left( \frac{\alpha}{\beta} - 1 \right) a_{ss} \delta_{lj} \right) \right)^{-1}, \\ \varepsilon_{ij} &= 3\varepsilon \left( a_{il} + \frac{1}{3} \left( \frac{\nu}{\varepsilon} - 1 \right) a_{ss} \delta_{il} \right) \left( \delta_{lj} + 3\varepsilon \left( a_{lj} + \frac{1}{3} \left( \frac{\nu}{\varepsilon} - 1 \right) a_{ss} \delta_{lj} \right) \right)^{-1}, \\ b_{ik}^\alpha &= \left( \delta_{ik} - \frac{B\tau_\alpha^R}{\tau_\alpha} (\beta_{ik} + \psi \varepsilon_{ik}) \right)^{-1}, \quad c_{ik}^\alpha = (\delta_{ij} - \beta_{ij}) b_{jk}^\alpha, \\ e_{ik}^\alpha &= b_{ij}^\alpha (\delta_{jk} - \beta_{jk}), \quad d_{ik}^\alpha = b_{ij}^\alpha (\delta_{kj} - \varepsilon_{kj}), \quad f_{ik}^\alpha = c_{ij}^\alpha (\delta_{kj} - \varepsilon_{jk}).\end{aligned}$$

Таким образом, параметрами получившейся реологической модели (3) являются:  $B\tau^*$  — максимальное время релаксации,  $\chi = \tau/2B\tau^*$  — безразмерное время релаксации,  $\psi = E/B$  — мера внутренней вязкости,  $\beta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\alpha$ ,  $\nu$  — коэффициенты микроанизотропии. Влияние этих параметров на решения системы уравнений (2), (4) рассматривалось в [6–10]. При этом были получены оценки для параметров  $\chi \ll 1$  [5, 9],  $\psi \ll 1$  [7] и  $\beta \ll 1$  [8–10]. Как выяснилось, параметры  $\chi$  и  $\psi$  отвечают за линейную вязкоупругость, а коэффициенты микроанизотропии сказываются в нелинейной области.

**Модели нулевого приближения.** Записанная система уравнений очень сложна. Поэтому ранее [5] были сформулированы с использованием малости параметров  $\chi$  и  $\psi$  модели нулевого и первого приближения. Полученные при этом результаты приводят к необходимости более подробного рассмотрения модели нулевого приближения по  $\chi$  и  $\psi$ . В этом случае  $u_{ik}^\alpha = 0$  и уравнения (2), (4) принимают вид

$$\begin{aligned}\sigma_{ik} &= -p\delta_{ik} + 3nT \sum_\alpha \left( x_{ik}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right), \\ \frac{d}{dt} x_{ik}^\alpha - \nu_{ij} x_{jk}^\alpha - \nu_{kj} x_{ji}^\alpha &= \frac{1 + (\alpha - \beta)a_{ss}}{B\tau_\alpha^R} \left( x_{ik}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right) - \\ &- \frac{3\beta}{2B\tau_\alpha^R} \left( \left( x_{ij}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) a_{jk} + \left( x_{kj}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{kj} \right) a_{ji} \right),\end{aligned}\tag{5}$$

где  $a_{ss}$  — след тензора анизотропии  $a_{ik}$ . Параметрами этой системы уравнений теперь будут  $B\tau^*$ ,  $\beta$  и  $\alpha$ .

Параметр  $B\tau^*$  можно определить по начальной сдвиговой вязкости  $\eta_0 = \frac{\pi^2}{15} nTB\tau^*$ , и, таким образом, появляется возможность исследовать влияние введенных в (2) параметров микроанизотропии  $\beta$ ,  $\alpha$  на решения системы уравнений (5). При рассмотрении стационарного сдвигового течения, когда только одна компонента тензора градиентов скорости  $\nu_{12}$  отлична от нуля, из (5) получаем следующее выражение для ненулевых компонент тензора напряжений  $\sigma_{ik}$  с точностью до членов третьего порядка по  $\nu_{12}$ :

$$\begin{aligned}\sigma_{11} + p &= \frac{\pi^4}{45} \left( 1 - \frac{\beta}{2} \right) nT (B\tau^* \nu_{12})^2, \quad \sigma_{22} + p = -\frac{\pi^4}{90} \beta nT (B\tau^* \nu_{12})^2, \\ \sigma_{12} &= \frac{\pi^2}{6} nT \left[ B\tau^* \nu_{12} - \left( \frac{24\pi^4}{1575} \beta + \frac{4\pi^4}{945} (\alpha - \beta) (B\tau^* \nu_{12})^3 \right) \right].\end{aligned}\tag{6}$$

Таким образом, параметры  $\alpha$  и  $\beta$  отвечают за нелинейные свойства системы (4),

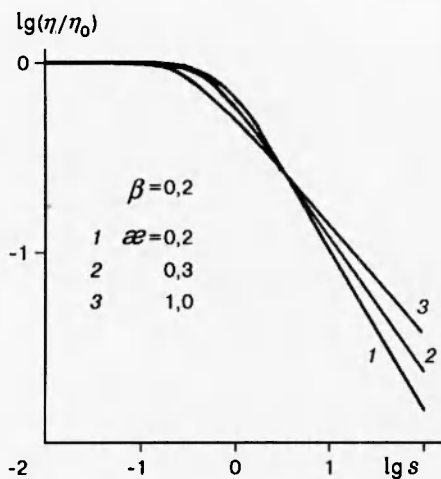


Рис. 1

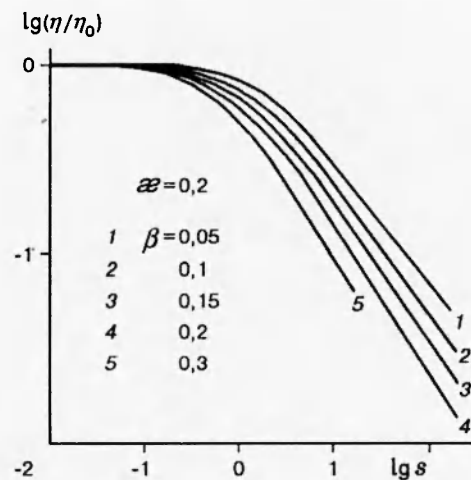


Рис. 2

причем в случае простого сдвига параметр  $\beta$  сказывается уже во втором порядке по градиентам скорости, а  $\alpha$  — лишь в третьем.

Из (6) для вискозиметрических функций находим выражения

$$\Psi_1 = \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{(\nu_{12})^2} = \frac{\pi^4}{45} nT, \quad \Psi_2 = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{33}}{(\nu_{12})^2} = -\frac{\pi^4}{90} \beta nT,$$

$$\eta = \frac{\sigma_{12}}{\nu_{12}} = \eta_0 \left[ 1 - \frac{4\pi^4}{105} \left( \frac{2}{5} \beta + \frac{\alpha - \beta}{9} \right) (B\tau^*)^2 \right].$$

Полученные здесь результаты отличаются при  $\alpha = 0$  от результатов работы [9] из-за допущенной в ней по вине авторов опечатки.

В случае модели гантели ( $N = 1$ ) система уравнений (5) имеет вид

$$\sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + \frac{3\eta_0}{\tau_0} a_{ik},$$

$$\frac{d}{dt} a_{ik} - \nu_{ij} a_{jk} - \nu_{kj} a_{ji} + \frac{1 + (\alpha - \beta)I}{\tau_0} a_{ik} = \frac{2}{3} \gamma_{ik} - \frac{3\beta}{\tau_0} a_{ij} a_{jk}. \quad (7)$$

Здесь  $\eta_0$  и  $\tau_0$  — начальная сдвиговая вязкость и время релаксации;  $I = a_{ss}$ . Отсюда в предположении изотропной релаксации ( $\beta = 0$ ) получается известная [11] структурно-феноменологическая модель Покровского. Когда  $\beta = \alpha$ , коэффициенты в уравнении (7) не зависят от первого инварианта тензора  $a_{ik}$ , что соответствует случаю, рассмотренному в [12, 13].

**Нелинейные стационарные эффекты при простом сдвиге и одноосном растяжении.** При рассмотрении нелинейных эффектов в стационарном сдвиговом течении система уравнений (7) принимает вид

$$a_{11} = 2\tau_N s a_{12} - 3\beta\tau_N (a_{11}^2 + a_{12}^2), \quad a_{22} = -3\beta\tau_N (a_{22}^2 + a_{12}^2),$$

$$a_{12} = \frac{\tau_N}{3} s + \tau_N s a_{22} - 3\beta\tau_N a_{12} (a_{11} + a_{22}), \quad (8)$$

где  $\tau_N = 1/(1 + (\alpha - \beta)I)$ ;  $I = a_{11} + a_{22}$ ;  $s = \tau_0 \nu_{12}$ .

Результаты расчетов вискозиметрических функций из системы уравнений (8) приведены на рис. 1–5. На рис. 1, 2 представлена зависимость стационарной сдвиговой вязкости

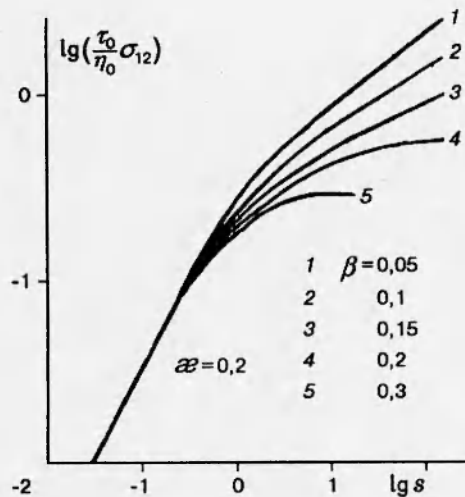


Рис. 3

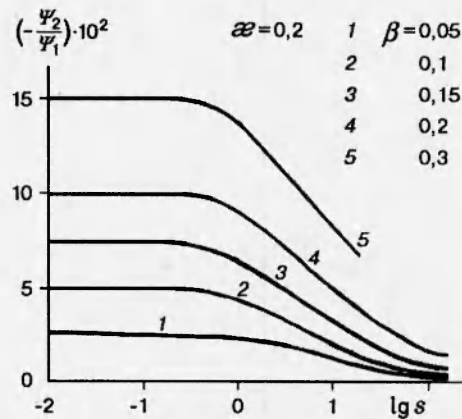


Рис. 4

$\eta$  от безразмерной скорости сдвига  $s$ . Видно, что увеличение  $\beta$  приводит к уменьшению  $\eta$ , а рост  $\alpha$  (при фиксированном  $\beta$ ) — к увеличению  $\eta$ . При этом влияние  $\beta$  оказывается более значительным (изменение  $\beta$  от 0,1 до 0,15 «компенсируется» изменением  $\alpha$  от 0,3 до 1).

На рис. 3 показана кривая течения — зависимость сдвигового напряжения  $\sigma_{12}$  от скорости сдвига. При  $\alpha > \beta$   $\sigma_{12}$  является возрастающей функцией скорости сдвига  $\nu_{12}$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными [14].

На рис. 4 приведено отношение второй разности нормальных напряжений к первой:  $(\sigma_{22} - \sigma_{33})/(\sigma_{11} - \sigma_{22}) = \Psi_2/\Psi_1$ . Это отношение меньше нуля и мало по абсолютной величине. Параметр  $\beta$  существенно влияет на это отношение, тогда как  $\alpha$  — незначительно. Также  $\alpha$  не влияет на коэффициент первой разности нормальных напряжений  $\Psi_1$ , представленный на рис. 5.

При стационарном одноосном растяжении система уравнений (7) имеет вид

$$3\beta\tau_N s b_{11}^2 + (1 - 2\tau_N s)b_{11} = \frac{2}{3}\tau_N, \quad 3\beta\tau_N s b_{22}^2 + (1 + \tau_N s)b_{22} = -\frac{1}{3}\tau_N$$

$$(I = (b_{11} + 2b_{22})s, \quad s = \tau_0 \nu_{11}, \quad b_{ii} = a_{ii}/s).$$

В этом случае поведение полимерной жидкости характеризуется стационарной вязкостью при растяжении  $\lambda = (\sigma_{11} - \sigma_{22})/\nu_{11}$ , зависимости которой от безразмерной скорости удлинения  $s$  при различных значениях параметра  $\beta = \alpha$  приведены на рис. 6. Видно, что при больших скоростях растяжения  $s$  коэффициент вязкости  $\lambda$  выходит на стационарное значение, что соответствует расчетам в [3, 12].

На рис. 7 проведено сравнение экспериментальных данных для кривой течения 12 %-го раствора полиизобутилена в декалине, полученной в [14], с расчетами по системе уравнений (8) (сплошная линия) и с расчетами по системе уравнений первого приближения из [7] (штриховая).

Из представленных результатов можно сделать вывод о применимости моделей (5) и (7) для описания стационарных нелинейных эффектов в линейных полимерах при простом сдвиге и одноосном растяжении. Таким образом, можно рекомендовать эти модели в качестве начального приближения при построении последовательности реологических определяющих соотношений. В то же время при переходе к первому приближению исхо-

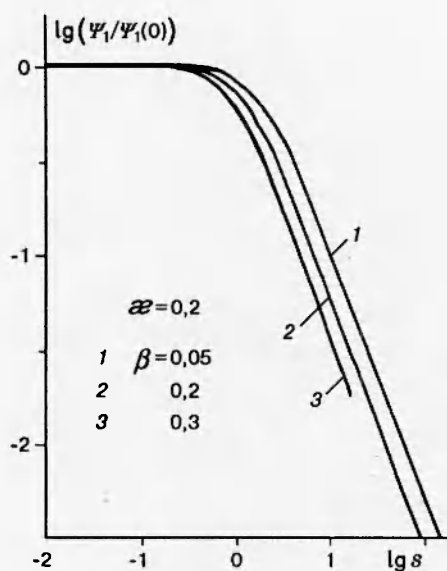


Рис. 5

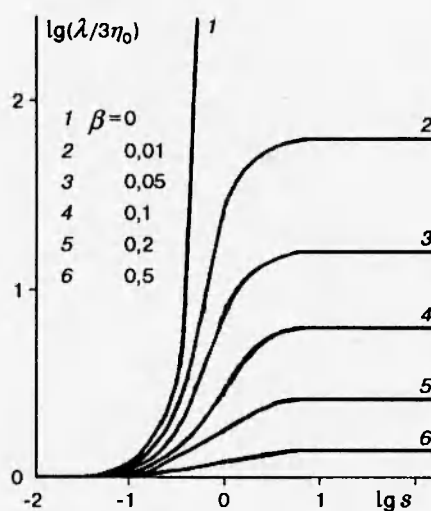


Рис. 6

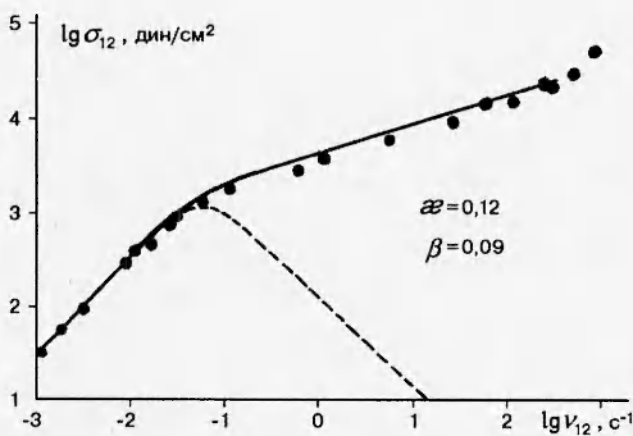


Рис. 7

для из общей системы (2), (4) возможно, как видно из рис. 7, ухудшение свойств модели. Поэтому формулировка модели первого приближения, по-видимому, требует уточнения исходных уравнений динамики макромолекулы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Астарита Дж., Маруччи Дж. Основы гидромеханики неньютоновских жидкостей. М.: Мир, 1978.
2. Doi M., Edwards S. F. Dynamics of concentrated polymer systems // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V. 74. P. 1789–1832.
3. Curtiss C. F., Bird R. B. A kinetic theory for polymer melts // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 2016–2033.
4. Schweizer K. S. Microscopic theory of the dynamics of polymer liquids: General formulation of a mode-mode-coupling approach // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 5802–5821.

5. Покровский В. Н. Динамика слабосвязанных линейных макромолекул // Успехи физ. наук. 1992. Т. 162, № 5. С. 87–121.
6. Пышнограй Г. В., Покровский В. Н. Нелинейные эффекты в динамике концентрированных растворов и расплавов полимеров // Изв. АН СССР. МЖГ. 1990. № 4. С. 88–96.
7. Покровский В. Н., Пышнограй Г. В. Простые формы определяющего уравнения концентрированных растворов и расплавов полимеров как следствие молекулярной теории вязкоупругости // Изв. АН СССР. МЖГ. 1991. № 1. С. 71–77.
8. Пышнограй Г. В. Влияние анизотропии макромолекулярных клубков на нелинейные свойства полимерных жидкостей при стационарном одноосном растяжении // ПМТФ. 1994. Т. 35, № 4. С. 147–152.
9. Пышнограй Г. В., Покровский В. Н. Зависимость стационарной сдвиговой вязкости линейных полимеров от напряжений в теории молекулярного поля // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 1988. Т. 30, № 11. С. 2447–2452.
10. Алтухов Ю. А., Пышнограй Г. В. Анизотропия подвижности и нелинейные эффекты в молекулярной теории вязкоупругости линейных полимеров // Изв. РАН. МЖГ. 1995. № 4.
11. Покровский В. П., Кручинин Н. П. О нелинейных эффектах при течении линейных полимеров // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 1980. Т. 22, № 5. С. 335–338.
12. Volkov V. S., Vinogradov G. V. Molecular theories of nonlinear viscoelasticity of polymers // Rheol. Acta. 1984. V. 23. P. 231–237.
13. Giesekus H. A simple constitutive equation for polymer fluids based on the concept of deformation-dependent tensorial mobility // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1982. V. 11, N 1/2. P. 69–109.
14. Трапезников А. А., Пылаева А. Т. Исследование структурных превращений в концентрированных растворах полиизобутилена // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 1970. Т. 12, № 6. С. 1294–1307.

Поступила в редакцию 31/X 1994 г.

---