4. **Баулин Н. Н., Сунцов Г. Н., Чернявский С. Ю.** Баллистическая установка для исследования горения и детонации.— В кн.: Гиперзвуковые течения при обтекании тел и в следах. М.: Изд-во МГУ, 1983.
5. **Пыж В. А.** Об ударных волнах в бентонитовой суспензии.— Коллоид. журн., 1985, № 5.

Поступила 20/II 1985 г.

УДК 532.135

ОПРЕДЕЛЯЮЩЕЕ УРАВНЕНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИНАМИКИ НЕВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ РЕЛАКСАТОРОВ

Ю. А. Алтухов

(Барнаул)

В настоящее время в связи с различными приложениями особое внимание привлечено к изучению систем, образованных сравнительно большими молекулами (молекулярные жидкости, жидкие кристаллы, растворы полимеров и др.). Феноменологический подход оказывается в этих случаях недостаточным: нелинейные определяющие уравнения системы не устанавливаются однозначно и, что не менее важно, остается неясной связь макроскопических эффектов с внутренними характеристиками системы. При изучении этих вопросов используется также иной подход, в котором структурные единицы системы заменяются той или иной подходящей моделью.

Простейшей моделью деформируемой макромолекулы, как известно, является гантель — релаксатор с двумя центрами трения, которые связаны упругой силой. Такая модель уже позволяет описать основные особенности нелинейного поведения растворов полимеров [1, 2]. Цель настоящей работы — вывод определяющих уравнений с учетом гидродинамического взаимодействия центров трения релаксатора. Это приводит к наиболее общей форме определяющего уравнения разбавленного раствора полимера, а учет гидродинамического взаимодействия — к появлению новых эффектов уже при рассмотрении простого сдвигового течения. Например, вторая разность нормальных напряжений отлична от нуля.

1. Динамика релаксатора в потоке. Рассмотрим поведение макромолекулы, схематизируемой гантелью — двумя броуновскими частицами с координатами $\mathbf{r}'$, $\mathbf{r}''$ и скоростями $\mathbf{w}'$, $\mathbf{w}''$, которые связаны упругими силами и находятся в потоке вязкой жидкости с асимптотически заданным градиентом скорости v_{ij}.

На первую частицу с радиусом-вектором $\mathbf{r}'$ действует упругая сила

$$-2T\mu(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \tag{1.1}$$

(T — температура), сила гидродинамического сопротивления

$$B_{ki}^{11}(v_{ij}r_j' - w_i') + B_{ki}^{12}(v_{kj}r_j'' - w_i''), \tag{1.2}$$

сила внутренней вязкости, которая по Куну [1] имеет вид

$$\frac{1}{2}\lambda e_i e_j (w_j'' - w_j'), \quad e_i = \frac{r_i'' - r_i'}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|}, \tag{1.3}$$

случайная сила, выраженная через функцию распределения $W(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', t)$,

$$-T\frac{\partial \ln W}{\partial r_i'}. \tag{1.4}$$

Если в приведенных выражениях поменяем местами индексы $'$ и $''$, то получим выражения для сил, действующих на вторую частицу.

При слабом взаимном влиянии бусинок гантели матрица гидродинамического сопротивления $B_{ij}^{\alpha\beta}$ может быть записана [3] в приближении Озеена

$$B_{ij}^{11} = B_{ij}^{22} = \frac{\zeta}{1 - L^2}\delta_{ij} + \frac{3\zeta L^2}{(1 - L^2)(1 - 4L^2)}e_i e_j \simeq \zeta(1 + L^2)\delta_{ij} + 3\zeta L^2 e_i e_j,$$

$$B_{ij}^{12} = B_{ij}^{21} = -\frac{\zeta L}{1 - L^2}\delta_{ij} - \frac{\zeta L(1 + 2L^2)}{(1 - L^2)(1 - 4L^2)}e_i e_j \simeq -\zeta L\delta_{ij} - \zeta L e_i e_j,$$

где $\zeta = 6\pi R\eta_0$ — коэффициент трения бусинки радиуса R в жидкости с коэффициентом сдвиговой вязкости η_0;

$$L = \frac{\zeta}{8\pi\eta_0\,|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|} = \frac{3R}{4\,|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|} = \frac{a}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|} \ll 1.$$

Силы (1.1)—(1.4) определяют движение гантели в потоке жидкости. Далее удобно ввести координаты и скорости

$$\rho_i^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(r_i'' + r_i'\right), \quad \rho_i = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(r_i'' - r_i'\right),$$

$$\psi_i^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(w_i'' + w_i'\right), \quad \psi_i = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(w_i'' - w_i'\right).$$

В новых координатах уравнения движения релаксатора (гантели) без учета сил инерции, которые в рассматриваемом случае малы, имеют вид

$$4T\mu\rho_i - B_{ij}^{11}\left[\psi_j^0 - \psi_j + \nu_{jl}\left(\rho_l - \rho_l^0\right)\right] - B_{ij}^{12}\left[\psi_j^0 + \psi_j - \nu_{jl}\left(\rho_l + \rho_l^0\right)\right] + \lambda e_i e_j \psi_j - T\left(\frac{\partial}{\partial\rho_i^0} - \frac{\partial}{\partial\rho_i}\right)\ln W = 0; \tag{1.5}$$

$$-4T\mu\rho_i - B_{ij}^{21}\left[\psi_j^0 - \psi_j + \nu_{jl}\left(\rho_l - \rho_l^0\right)\right] - B_{ij}^{22}\left[\psi_j^0 + \psi_j - \nu_{jl}\left(\rho_l + \rho_l^0\right)\right] - \lambda e_i e_j \psi_j - T\left(\frac{\partial}{\partial\rho_j^0} + \frac{\partial}{\partial\rho_j}\right)\ln W = 0. \tag{1.6}$$

Уравнения (1.5), (1.6) описывают скорость диффузии центра масс ψ^0 и скорость диффузии бусинок гантели относительно друг друга ψ.

Для ψ_i с точностью до членов второго порядка по L из уравнений (1.5), (1.6) получаем

$$\psi_i = \nu_{il}\rho_l - \frac{T}{\zeta}\nabla_i \ln W - \frac{\lambda}{\lambda + \zeta}\nu_{jl}e_l e_j\rho_i + \frac{T\lambda}{\zeta(\lambda + \zeta)}e_i e_j \nabla_j \ln W - \frac{4T\mu}{\lambda + \zeta}\rho_i + \frac{TL}{\zeta}\nabla_i \ln W + \frac{2\lambda\zeta L}{(\lambda + \zeta)^2}\nu_{jl}e_l e_j\rho_i + ALe_i e_j\nabla_j \ln W + \frac{8T\mu\zeta}{(\lambda + \zeta)^2}L\rho_i + \frac{4\zeta\lambda^2}{(\lambda + \zeta)^3}L^2\nu_{jl}e_l e_j\rho_i + \frac{4\zeta\lambda T}{(\lambda + \zeta)^3}L^2 e_i e_j\nabla_j \ln W + \frac{16T\mu\zeta\lambda}{(\lambda + \zeta)^3}L^2\rho_i. \tag{1.7}$$

Здесь $\nabla_i = \frac{\partial}{\partial\rho_i}$, $A = \frac{\zeta^2 \quad 2\lambda\zeta \quad \lambda^2}{\zeta(\lambda + \zeta)^2}T$.

Теперь уравнение для функции распределения $W(\boldsymbol{\rho}, t)$ [4] имеет вид

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \frac{\partial(\psi_j W)}{\partial\rho_j} = 0. \tag{1.8}$$

В стационарном случае с точностью до членов второго порядка по градиентам скорости и первого порядка по $\gamma^{-1} = \zeta/\lambda$ решение уравнения (1.8) — функция

$$W_0(\boldsymbol{\rho}) = \left(\frac{2\mu}{\pi}\right)^{3/2}\exp\left(-2\mu\rho^2\right)\left\{1 + \frac{\zeta}{T}\gamma_{lm}\rho_l\rho_m + \frac{1}{8}\left(\frac{\zeta}{T}\right)^2\gamma_{lm}\gamma_{sj}\rho_l\rho_m\rho_s\rho_j - \tau^2\gamma_{lm}\gamma_{lm} - \left[\frac{1}{6}\rho^2 + \frac{1}{9}\frac{\rho^2}{\gamma}\left(5 - 4\mu\rho^2\right)\right]\left(\frac{\zeta}{T}\right)^2\gamma_{sl}\omega_{sm}\rho_l\rho_m\right\},$$

где $\tau = \zeta/(8T\mu)$; γ_{lm}, ω_{lm} — симметризованный и антисимметризованный тензоры градиентов скоростей.

Далее нам будут необходимы моменты функции распределения, например моменты второго порядка

$$\langle\rho_i\rho_k\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} W(\rho, t)\,\rho_i\rho_k\,\{d\rho\},$$

через которые выражаются макроскопические свойства системы.

2. Определяющие уравнения. Тензор напряжений рассматриваемой суспензии броуновских частиц σ_{ik} через моменты функции распределения выражается [4] следующим образом:

$$\sigma_{ik} = -nT\delta_{ik} + n[-T\delta_{ik} + 4T\mu\langle\rho_i\rho_k\rangle + \lambda\langle e_i e_k \psi_j \rho_j\rangle] \tag{2.1}$$

(n — плотность числа макромолекул).

К этому выражению должен быть добавлен тензор напряжений несущей среды

$$\sigma_{ik}^0 = -p^0\delta_{ik} + 2\eta_{\text{н}}\gamma_{ik},$$

где p^0 — парциальное давление растворителя; $\eta_{\text{н}}$ — коэффициент вязкости несущего континуума.

Используя выражения для относительной скорости диффузии частиц релаксатора (1.7) и проводя необходимые преобразования, находим с точностью до членов второго порядка по a

$$\begin{aligned}
\sigma_{ik} = {} & -nT\delta_{ik} + \frac{1}{2}n\zeta\Big[\frac{1}{\tau'}\Big(\langle\rho_i\rho_k\rangle - \frac{3}{4\mu}\langle e_i e_k\rangle + \\
& + \frac{1}{\tau}\frac{3}{4\mu}\Big(\langle e_i e_k\rangle - \frac{1}{3}\delta_{ik}\Big) + \frac{2\lambda}{\lambda+\zeta}\langle\rho_i\rho_k e_j e_s\rangle\gamma_{js}\Big] + \\
& + na\lambda\Big[-\frac{1}{4\mu\tau}\Big(1 + \frac{A}{T}\Big)\Big\langle\frac{e_i e_k}{\rho}\Big\rangle + \frac{1}{\tau'}\frac{\zeta}{\lambda+\zeta}\Big\langle\frac{\rho_i\rho_k}{\rho}\Big\rangle + \\
& + \frac{2\lambda\zeta}{(\lambda+\zeta)^2}\gamma_{ml}\langle e_l e_m e_i \rho_k\rangle\Big] + na^2\Big[\frac{4\zeta\lambda^3}{(\lambda+\zeta)^3}\nu_{ml}\langle e_i e_k e_m e_l\rangle - \\
& - \frac{4\zeta\lambda^2 T}{(\lambda+\zeta)^3}\Big\langle\frac{e_i e_k}{\rho^2}\Big\rangle + \frac{16T\mu\zeta\lambda}{(\lambda+\zeta)^3}\langle e_i e_k\rangle\Big].
\end{aligned} \tag{2.2}$$

Здесь τ и $\tau' = \dfrac{\lambda+\zeta}{\zeta}\tau$ — характерные времена релаксационных процессов.

Чтобы найти уравнения для моментов, умножаем (1.8) на $\rho_i\rho_k$ и, интегрируя по всем переменным с учетом (1.7), получаем

$$\begin{aligned}
\frac{d\langle\rho_i\rho_k\rangle}{dt} = {} & -\frac{1}{\tau}\frac{3}{4\mu}\Big(\langle e_i e_k\rangle - \frac{1}{3}\delta_{ik}\Big) - \frac{1}{\tau'}\Big(\langle\rho_i\rho_k\rangle - \frac{3}{4\mu}\langle e_i e_k\rangle\Big) + \\
& + \nu_{ij}\langle\rho_j\rho_k\rangle + \nu_{kj}\langle\rho_j\rho_i\rangle - \frac{2\gamma}{1+\gamma}\langle\rho_i\rho_k e_l e_m\rangle\gamma_{lm} - \\
& - \frac{a}{4\mu\tau}\Big(\delta_{ik}\Big\langle\frac{1}{\rho}\Big\rangle - \Big\langle\frac{e_i e_k}{\rho}\Big\rangle\Big) + \frac{a}{2\mu\tau}\Big(1 - \frac{2}{(1+\gamma)^2}\Big)\Big\langle\frac{e_i e_k}{\rho}\Big\rangle + \\
& + \frac{4a\gamma}{(1+\gamma)^2}\langle\rho_i e_k e_l e_m\rangle\gamma_{lm} + \frac{2a}{\tau(1+\gamma)^2}\Big\langle\frac{\rho_i\rho_k}{\rho}\Big\rangle + \frac{8a^2\gamma^2}{(1+\gamma)^3}\langle e_i e_k e_l e_m\rangle\gamma_{lm} - \\
& - \frac{a^2\gamma}{\mu\tau(1+\gamma)^3}\Big\langle\frac{e_i e_k}{\rho^2}\Big\rangle + \frac{4a^2}{\tau\zeta(1+\gamma)^2}\langle e_i e_k\rangle.
\end{aligned} \tag{2.3}$$

Когда характерные времена движения значительно превышают времена релаксации, тензор напряжений (2.2) с учетом (2.3) принимает вид

$$\begin{aligned}
\sigma_{ik} = {} & -nT\delta_{ik} + \frac{1}{2}n\zeta[\nu_{ij}\langle\rho_j\rho_k\rangle + \nu_{kj}\langle\rho_j\rho_i\rangle] + \\
& + an\zeta\Big[-\frac{\delta_{ik}}{8\mu\tau}\Big\langle\frac{1}{\rho}\Big\rangle + \frac{1}{\tau'}\Big\langle\frac{\rho_i\rho_k}{\rho}\Big\rangle + \frac{1}{4\mu\tau}\Big(\frac{1}{2} + \frac{\gamma-1}{\gamma+1}\Big)\Big\langle\frac{e_i e_k}{\rho}\Big\rangle + \\
& + \frac{2\gamma}{1+\gamma}\langle\rho_i e_k e_l e_m\rangle\gamma_{lm}\Big] + n\zeta a^2\Big\{4\frac{\gamma^2}{(1+\gamma)^3}\gamma_{ml}\langle e_i e_k e_l e_m\rangle + \\
& + 4\frac{\gamma^3}{(1+\gamma)^3}\nu_{ml}\langle e_k e_i e_l e_m\rangle - \frac{1}{2\mu\tau}\frac{\gamma(1+\gamma^2)}{(1+\gamma)^3}\Big\langle\frac{e_i e_k}{\rho^2}\Big\rangle + \frac{2}{\zeta(1+\gamma)^2}\langle e_i e_k\rangle\Big\}.
\end{aligned} \tag{2.4}$$

Вычисляя входящие в выражение (2.4) моменты с необходимой точностью, используя указанный выше вид функции $W_0(\rho)$, находим тензор напряжений с точностью до членов второго порядка по градиентам скорости и также второго порядка по a:

$$\begin{aligned}(2.5)\qquad \sigma_{ik} = &-nT\delta_{ik} + \frac{1}{2}n\zeta\left\{\frac{1}{2\lambda}\gamma_{ik} + \tau\left(\nu_{ij}\gamma_{jk} + \nu_{kj}\gamma_{ji}\right)\left[\frac{1}{2\mu} + \right.\right.\\ &+\left.\left.\left(\frac{16a^2\gamma}{15(1+\gamma)} - \frac{1}{5\mu\gamma}\right)\right]\right\} + na^2\zeta\left\{\frac{4\gamma^3}{(1+\gamma)^3}\left[\frac{2}{15}\left(\nu_{ik} + \gamma^{-1}\gamma_{ik}\right) + \right.\right.\\ &+\frac{2\tau}{35}(\gamma^{-1}\delta_{ik}\gamma_{ml}\gamma_{ml} + 4\gamma^{-1}\gamma_{il}\gamma_{lk} + \delta_{ik}\nu_{ml}\gamma_{ml} + \gamma_{km}\nu_{mi} + \gamma_{im}\nu_{mk} + \nu_{kl}\gamma_{li} + \\ &+\left.\nu_{il}\gamma_{lk})\right] - \frac{1}{2\mu\tau}\frac{\gamma^3}{(1+\gamma)^3}\left[\frac{4}{3}\mu\delta_{ik} + \frac{8}{15}\mu\tau\gamma_{ik} - \frac{128}{105}\mu\tau^2\delta_{ik}\gamma_{lm}\gamma_{lm} + \right.\\ &+\left.\left.\frac{16}{35}\mu\tau^2\gamma_{is}\gamma_{sk} + \frac{8}{15}\mu\tau^2\left(\omega_{ks}\gamma_{si} + \omega_{is}\gamma_{sk}\right)\right]\right\}.\end{aligned}$$

Тензор напряжений определяется, кроме симметризованного, также антисимметризованным тензором градиентов скоростей как следствие присутствия внутренних параметров — моментов.

3. Заключение. Таким образом, определяющие уравнения разбавленного раствора полимера состоят из тензора напряжений (2.1) и системы уравнений для моментов. Обратим внимание, что с учетом внутренней вязкости макромолекулы и внутримолекулярного гидродинамического взаимного влияния определяющие уравнения не представляют в случае произвольного течения замкнутую систему уравнений: моменты низших порядков выражаются через моменты более высокого порядка. Однако в зависимости от рассматриваемой задачи оказывается возможной та или иная аппроксимация, на основе которой замыкается система уравнений для моментов. В этом объективная основа существования различных определяющих уравнений для растворов полимеров.

Рассмотрим простое сдвиговое стационарное течение $\nu_{12} \neq 0$. В отличие от изученного случая [4] учет гидродинамического взаимодействия и внутренней вязкости приводит к качественно новому эффекту. Действительно, из соотношений (2.1), (2.5) сдвиговое напряжение и разности нормальных напряжений запишем как

$$\sigma_{11} - \sigma_{33} = 2nT(\tau\nu_{12})^2\left(1 + \frac{32}{15}\frac{a^2\mu\gamma}{(1+\gamma)^2} - \frac{2}{5}\gamma^{-1}\right) + $$

$$+ \frac{na^2\zeta}{\tau}(\tau\nu_{12})^2\frac{\gamma^3}{(1+\gamma)^3}\left(\frac{4}{105} + \frac{8}{35}\gamma^{-1}\right),$$

$$\sigma_{22} - \sigma_{33} = \frac{na^2\zeta}{\tau}\frac{\gamma^3(\tau\nu_{12})^2}{(1+\gamma)^3}\left(-\frac{41}{105} + \frac{8}{35}\gamma^{-1}\right),$$

$$\sigma_{12} = \eta\nu_{12}, \quad \eta = \eta_н + nT\tau + 8a^2\mu T\tau\frac{\gamma^3}{(1+\gamma)^3}\left(\frac{2}{5} + \frac{4}{15}\gamma^{-1}\right),$$

откуда видно, что дополнительные члены в выражениях для напряжений в суспензии определяются параметрами внутренней вязкости γ и гидродинамического взаимодействия $a^2\mu$. Особый интерес представляет выражение для второй разности нормальных напряжений. Эта величина отлична от нуля только тогда, если и внутренняя вязкость, и анизотропия гидродинамического взаимодействия отличны от нуля. Измерение ее позволит сделать количественную оценку анизотропии гидродинамического взаимодействия. Использование более совершенной модели макромолекулы — модели субцепей, в которой макромолекула моделируется цепочкой из многих броуновских частиц [5], не изменит сделанных выводов, так как каждая из нормальных координат модели субцепей эквивалентна гантели, параметры которой зависят от номера нормальной координаты.

Таким образом, можно полагать, что представленная здесь форма определяющих уравнений — наиболее общий вид определяющих уравнений для разбавленных растворов полимеров. Для концентрированных растворов полимеров имеется еще один важный фактор, который необходимо учитывать при формулировке определяющих уравнений: взаимодействие макромолекул в рамках модели релаксаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я.** Структура макромолекул в растворах.— М.: Наука, 1964.
2. **Bird R. B., Hassager O., Armstrong R. C., Curtiss C. C.** Dynamics of polymeric liquids. V. II. Kinetic theory.— Wiley, 1977.
3. **Хаппель Дж., Бреннер Г.** Гидродинамика при малых числах Рейнольдса.— М.: Мир, 1976.
4. **Покровский В. Н.** Статистическая механика разбавленных суспензий.— М.: Наука, 1978.
5. **Покровский В. Н., Волков В. С.** Вычисление времен релаксации и динамического модуля линейных полимеров на основе одномолекулярного приближения с самосогласованием (новый подход в теории вязкоупругости линейных полимеров).— Высокомолек. соединения, 1978, т. А20, № 12.

Поступила 18/II 1985 г.

УДК 532.51 : 532.522

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМОВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ПРОЦЕССА ВЫТЯЖКИ ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА

В. Л. Колпащиков, Ю. И. Ланин, О. Г. Мартыненко, А. И. Шнип

(Минск)

1. Вытяжка волокон из расплавов (или растворов) с последующим их отвердением — широко распространенный технологический процесс. Однако лишь с появлением оптических волокон потребовалось проведение этого процесса с высокой степенью стабильности его параметров, когда при диаметре выходного сечения волокна порядка 100 мкм его флуктуации не должны превышать величины порядка 1 мкм. Это значит, что надо не только устранить свойственные процессу вытяжки внутренние неустойчивости [1—5], но и свести к минимуму влияние неизбежных флуктуаций режимных параметров процесса на величину диаметра вытягиваемого волокна. Поэтому очевидна актуальность теоретического анализа устойчивости процесса вытяжки и его реакции на внешние возмущения.

Эти вопросы рассматривались рядом авторов для изотермического случая вытяжки. Установлено, что при изотермической вытяжке существует значение коэффициента перетяжки $W = \ln (v_в/v_п) \approx 3$ ($v_в$ и $v_п$ — скорости вытяжки и подачи заготовки), при превышении которого внутренние неустойчивости процесса нарастают, что приводит к переходу стационарного режима в режим нелинейных автоколебаний [1]. Тем не менее реальные технологические процессы вытяжки, в частности вытяжка оптического волокна, успешно функционируют с высокой степенью устойчивости при значениях коэффициента перетяжки порядка 10—11. Очевидно, причина такого несоответствия заключается в том, что условия вытяжки оптического волокна существенно отличаются от принятых в упомянутых работах. В первую очередь это касается неизотермичности процесса при наличии сильной зависимости вязкости расплава от температуры. Исследование устойчивости процесса вытяжки с учетом дополнительных факторов и, в частности, непостоянной вязкости предпринято в [5, 6], однако влияние на устойчивость неизотермичности, характерной для вытяжки именно оптического волокна, а также зависимость устойчивости процесса и его реакции на возмущения от температурных режимов практически не изучены.

Цель настоящей работы — анализ зависимости устойчивости процесса вытяжки и его реакции на внешние возмущения от температурных режимов в зоне деформации в условиях сильной неизотермичности, характерной для вытяжки оптического волокна, при учете реальной зависимости вязкости кварцевого стекла от температуры. Эта зависимость обычно аппроксимируется формулой Тамана — Фелчера [7]. Используя величину, обратную трутоновской * вязкости,— текучесть μ^{-1}, из этой формулы получаем

---

* Трутоновская вязкость превосходит в 3 раза сдвиговую вязкость жидкости и численно равна удельному растягивающему усилию при осевом растяжении цилиндрического элемента жидкости с единичной скоростью относительного удлинения.