

СТРУКТУРНО-КИНЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД В ТЕОРИИ ТЕЧЕНИЯ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

УДК 535.529:541.64

Г. В. Пышнограй

Алтайский государственный технический университет, 656099 Барнаул

Формулировка реологического уравнения состояния (РУС), устанавливающего связь между тензором напряжений, кинетическими характеристиками и внутренними термодинамическими параметрами, является основной задачей динамики растворов и расплавов линейных полимеров. В настоящее время известно большое число таких уравнений [1, 2] различной сложности, однако последовательная теория линейных и нелинейных релаксационных явлений в полимерных системах еще далека от завершения. Это связано как со сложной топологией таких систем, образованных перепутанными макромолекулами, так и с известными математическими трудностями [3].

Для записи РУС используются феноменологический и микроструктурный подходы. Полученные феноменологическим путем РУС представляют собой некоторую интерполяцию экспериментальных данных. Для описания в рамках одной модели различных типов течений РУС получают в наиболее общей форме [2]. В этом случае применение РУС к реальной полимерной системе может превратиться в неразрешимую проблему.

При микроструктурном подходе используются методы статистической механики. Однако для получения замкнутых систем уравнений часто приходится делать дополнительные предположения. Это, в свою очередь, создает не всегда преодолимые трудности при попытках обобщения той или иной теории. В то же время достоинством микроструктурного подхода является возможность проследить связь между микрохарактеристиками полимерной системы (концентрация, молекулярный вес полимера) и макроскопически наблюдаемыми величинами (вязкость, сдвиговые и нормальные напряжения и др.). В связи с этим интересна задача построения на основе микроструктурных представлений последовательности РУС, в которой на каждом шаге учитываются новые молекулярные эффекты. В [4–6] была получена и исследована простая реологическая модель, которая может быть выбрана в качестве начального приближения при построении такой последовательности РУС.

В настоящей работе предложено обобщение РУС [4–6] на случай учета дополнительных поправок, связанных с внутренней вязкостью и запаздывающим характером взаимодействия макромолекулы и ее окружения. Полученные при этом уравнения могут быть рекомендованы в качестве первого приближения при построении последовательности РУС.

Динамика макромолекулы в потоке. Основу микроструктурного подхода при описании динамики полимерных систем составляют модельные представления о движении полимерных цепей. При этом его реализация включает последовательное решение двух задач: формулировку уравнений динамики макромолекулы и переход от сформулированных уравнений к РУС. Из-за сложности учета подробностей химической структуры полимера 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 линейного полимера отождествить медленные тепловые движения выбранной макромолекулы с движением N центров трения

(бусинок), соединенных последовательно упругими энтропийными силами (пружинками). Эти предположения, носящие характер гипотез, приводят к уравнениям динамики макромолекулы [5–8]:

$$m \frac{d}{dt} \psi_i^\alpha = \Gamma_i^\alpha + T_i^\alpha - 2T\mu\lambda_\alpha \rho_i^\alpha + \Phi_i^\alpha, \quad (1)$$

где ρ_i^α , ψ_i^α — i -е компоненты обобщенных координаты и скорости; 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.

Задание сил Γ_i^α и T_i^α позволяет конкретизировать полимерную систему. Разные модели для этих сил соответствуют различным физическим случаям. Сила Γ_i^α описывает взаимодействие через растворитель полимерной цепи со своим окружением. Для разбавленных полимерных систем, когда макромолекулы полимера можно считать невзаимодействующими, сила Γ_i^α может быть найдена из решения задачи о движении частицы в вязкой жидкости в стоковом приближении:

$$\Gamma_i^\alpha = -\zeta(\psi_i^\alpha - \nu_{ij}\rho_j^\alpha). \quad (2)$$

Здесь ζ — коэффициент трения бусинки в мономерной жидкости; ν_{ij} — тензор градиентов скорости, который в дальнейшем удобно представить в виде суммы симметризованной γ_{ij} и антисимметризованной ω_{ij} частей; выражение в скобках — разность между скоростью частицы, находящейся в данной точке пространства, и скоростью невозмущенного потока в этой точке. Выражение (2) является основой описания динамики разбавленных полимерных систем [8].

При моделировании концентрированных полимерных систем, когда макромолекулы нельзя считать невзаимодействующими, выражение (2) нуждается в обобщении. Это связано с необходимостью учета последствия окружения и усиления коэффициента трения; первый фактор обусловлен тем, что взаимодействие макромолекулы со своим окружением носит запаздывающий характер, второй — тем, что выбранная бусинка испытывает сопротивление не только со стороны мономерного растворителя, но и со стороны других макромолекул. Также необходимо учесть тот факт, что в потоке с ненулевыми градиентами скорости макромолекулярный клубок вытягивается вдоль потока, и среда, образованная вытянутыми клубками, становится анизотропной. Такая анизотропия подвижности бусинок называется наведенной и определяется формой и ориентацией макромолекулярных клубков [9, 10]. Учет всех этих факторов приводит к уравнению для силы гидродинамического увлечения

$$\tau \left(\frac{d}{dt} \Gamma_i^\alpha - \omega_{ij} \Gamma_j^\alpha - p \gamma_{ij} \Gamma_j^\alpha \right) + \Gamma_i^\alpha = -\zeta B \beta_{ij}^0 (\psi_j^\alpha - \nu_{jn} \rho_n^\alpha), \quad (3)$$

где τ — время релаксации окружения; β_{ij}^0 — безразмерный тензорный коэффициент трения бусинки; B — мера усиления коэффициента трения ζ ; p — параметр.

Выражение в скобках в левой части (3) является материальной производной векторной величины Γ_i^α [1]. Наличие этой производной позволяет удовлетворить в уравнении (3) принципу материальной объективности [1, 2]. Входящий в определение материальной производной числовой параметр p может принимать различные значения. При $p = 0$ материальная производная переходит в ямановскую производную, имеющую наиболее простой вид, при $p = 1$ и -1 — соответственно в верхнюю и нижнюю конвективные производные. Конкретное значение p , отвечающее выбору в (3) одной из перечисленных производных, определено ниже.

Когда макромолекулы образуют перепутанную систему, помимо силы гидродинамического увлечения Γ_i^α , необходимо, как показано в [7, 8], учитывать силу внутренней вязкости T_i^α . Специфическим требованием, накладываемым на силу T_i^α , является исчезновение

этой силы при вращении макромолекулярного клубка как целого [7, 8]. Это дает вместо (2) выражение

$$T_i^\alpha \sim (\psi_i^\alpha - \omega_{ij} \rho_j^\alpha).$$

Сила внутренней вязкости T_i^α , так же как и Γ_i^α , носит релаксационный характер и зависит от анизотропных свойств окружения. Поэтому окончательное выражение для нее может быть записано аналогично уравнению (3) в виде

$$\tau \left(\frac{d}{dt} T_i^\alpha - \omega_{ij} T_j^\alpha - p \gamma_{ij} T_j^\alpha \right) + T_i^\alpha = -\zeta E \varepsilon_{ij}^0 (\psi_j^\alpha - \omega_{jn} \rho_n^\alpha), \quad (4)$$

где ε_{ij}^0 — безразмерный тензорный коэффициент трения; E — мера усиления коэффициента трения ζ для силы внутренней вязкости T_i^α .

Предположим, что анизотропия подвижности в рассматриваемой полимерной системе характеризуется симметричным тензором второго ранга a_{ik} . Тогда для коэффициентов β_{ij}^0 и ε_{ij}^0 запишем [9, 10]

$$\beta_{ik}^0 = \left(\delta_{ik} + 3\beta \left(a_{ik} - \frac{a_{jj}}{3} \delta_{ik} \right) + \alpha a_{jj} \delta_{ik} \right)^{-1}, \quad \varepsilon_{ik}^0 = \left(\delta_{ik} + 3\varepsilon \left(a_{ik} - \frac{a_{jj}}{3} \delta_{ik} \right) + \nu a_{jj} \delta_{ik} \right)^{-1}. \quad (5)$$

Таким образом, (1), (3)–(5) — система уравнений динамики макромолекулы. Входящая в (1) случайная сила $\Phi_i^\alpha(t)$ является гауссовым случайным процессом с нулевым средним. Ее корреляционный тензор удовлетворяет соответствующему флуктуационно-диссипативному соотношению [7, 10].

Тензор напряжений и реологическое уравнение состояния. Описание поведения полимерной системы на основе уравнений (1), (3), (4) является дискретным или микроскопическим. Переход к непрерывному случаю, т. е. к описанию течений полимерной системы в рамках механики сплошных сред, требует введения макроскопических переменных: плотности $\rho(\mathbf{x}, t)$ и плотности импульса $\rho \mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$. Эти переменные вводятся стандартным образом [7, 8]:

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \sum m \langle \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^\alpha) \rangle, \quad \rho \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = \sum m \langle \mathbf{u}^\alpha \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}^\alpha) \rangle. \quad (6)$$

Здесь $\mathbf{r}^\alpha$, $\mathbf{u}^\alpha$ — радиус-вектор и вектор скорости бусинки с номером α ; $\mathbf{x}$ — радиус-вектор выбранной точки пространства; t — время; суммирование выполняется по всем частицам в единице объема, а усреднение — по ансамблю всевозможных реализаций случайной силы $\Phi_i^\alpha(t)$.

Дифференцируя (6) по времени, можно получить уравнение сохранения массы и, переходя к обобщенным координатам с учетом (1), — уравнение для плотности импульса. В последнем случае имеем выражение для тензора напряжений полимерной системы через статистические характеристики решений системы уравнений (1), (3), (4):

$$\sigma_{ik} = -p_0 \delta_{ik} + 3nT \sum_\alpha \left[x_{ik}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ik} - \frac{1}{2} (u_{ik}^\alpha + u_{ki}^\alpha) \right], \quad (7)$$

где p_0 — давление; n — число макромолекул в единице объема; T — температура в энергетических единицах; $x_{ik}^\alpha = 2\mu \lambda_\alpha \langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle / 3$, $u_{ik}^\alpha = \langle \rho_i^\alpha T_k^\alpha \rangle / (3T)$ — внутренние термодинамические параметры, описывающие отклонение макроскопически неравновесной системы от состояния равновесия [11].

Введенные в (7) термодинамические переменные x_{ik}^α характеризуют инерционные свойства макромолекулярного клубка и поэтому могут быть использованы при определении тензора анизотропии a_{ik} в (5). Следуя [10], запишем

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

Отсюда появляется возможность установить физический смысл введенных в (5) параметров микроанизотропии. Эти параметры учитывают в уравнениях динамики макромолекулы размеры (α, ν) и форму (β, ε) макромолекулярного клубка.

Выведем релаксационные уравнения для безразмерных моментов x_{ik}^α и u_{ik}^α . В безынерционном случае ($m = 0$) уравнения (1), (3), (4) можно представить в виде

$$\left[\frac{\tau}{2} \delta_{ij} + B\tau_\alpha^R (\beta_{ij}^0 + \psi \varepsilon_{ij}^0) \right] [\psi_j^\alpha - \omega_{jn} \rho_n^\alpha] = \left(p \frac{\tau}{2} \gamma_{ij} + B\tau_\alpha^R \beta_{in}^0 \gamma_{nj} - \frac{1}{2} \delta_{ij} \right) \rho_j^\alpha + \xi_i^\alpha(t). \quad (8)$$

Здесь

$$\xi_i^\alpha(t) = \frac{\tau}{4T\mu\lambda_\alpha} \left(\frac{d}{dt} \Phi_i^\alpha - (\omega_{ij} + p\gamma_{ij}) \Phi_j^\alpha + \frac{1}{\tau} \Phi_i^\alpha \right)$$

— новый случайный процесс, являющийся δ -коррелированным [10]; $\tau_\alpha^R = \zeta / (4T\mu\lambda_\alpha) = \tau^* / \alpha^2$ — набор времен релаксации Рауза; $\psi = E/B$ — мера внутренней вязкости. ✓

Используя (8), получим замкнутую систему уравнений для моментов $\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle$ и $\langle \rho_i^\alpha \psi_k^\alpha \rangle$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle &= \langle \rho_i^\alpha \psi_k^\alpha \rangle + \langle \rho_k^\alpha \psi_i^\alpha \rangle, \\ \left[\frac{\tau}{2} \delta_{kj} + B\tau_\alpha^R (\beta_{kj}^0 + \psi \varepsilon_{kj}^0) \right] [\langle \rho_i^\alpha \psi_j^\alpha \rangle - \omega_{jn} \langle \rho_i^\alpha \rho_n^\alpha \rangle] &= \\ = -\frac{1}{2} \langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle + \left(p \frac{\tau}{2} \delta_{kj} + B\tau_\alpha^R \beta_{kj}^0 \right) \gamma_{jn} \langle \rho_i^\alpha \rho_n^\alpha \rangle + \langle \rho_i^\alpha \xi_k^\alpha \rangle. \end{aligned} \quad (9)$$

Неизвестный в (9) момент $\langle \rho_i^\alpha \psi_k^\alpha \rangle$ можно найти из флуктуационно-диссипативной теоремы. Но можно поступить иначе. Равновесные значения моментов $\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle$ и $\langle \rho_i^\alpha \psi_k^\alpha \rangle$ были определены ранее [11]:

$$\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle_0 = \frac{1}{2\mu\lambda_\alpha} \delta_{ik}, \quad \langle \rho_i^\alpha \psi_k^\alpha \rangle_0 = 0. \quad (10)$$

Так как эти значения должны получаться из (9) при нулевых градиентах скорости и моменты $\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle$, $\langle \rho_i^\alpha \psi_k^\alpha \rangle$ входят в (9) линейно, то учет неизвестного момента $\langle \rho_i^\alpha \xi_k^\alpha \rangle$ приведет к тому, что там, где в (9) моменты $\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle$ и $\langle \rho_i^\alpha \psi_k^\alpha \rangle$ не имеют сомножителем тензора градиентов скорости, их нужно заменить на $\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle - \langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle_0$ и $\langle \rho_i^\alpha \psi_k^\alpha \rangle - \langle \rho_i^\alpha \psi_k^\alpha \rangle_0$ соответственно.

Переходя в (9) к безразмерным моментам x_{ik}^α , имеем

$$\frac{D}{Dt} x_{ik}^\alpha - x_{ij}^\alpha \gamma_{jn} c_{nk}^\alpha - x_{kn}^\alpha \gamma_{jn} c_{ni}^\alpha = -\frac{1}{2B\tau_\alpha^R} \left(\left(x_{ik}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right) b_{jk}^\alpha + \left(x_{kj}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{kj} \right) b_{ji}^\alpha \right), \quad (11)$$

где

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

$$\frac{D}{Dt} x_{ik}^\alpha = \frac{d}{dt} x_{ik}^\alpha - \omega_{ij} x_{jk}^\alpha - \omega_{kj} x_{ij}^\alpha$$

— производная Яумана тензорной величины x_{ik}^α .

Умножая (4) на ρ_i^α и усредняя полученное выражение, запишем уравнение для u_{ik}^α в виде

$$\tau \left(\frac{d}{dt} u_{ik}^\alpha - \omega_{kj} u_{ij}^\alpha - p \gamma_{kj} u_{ij}^\alpha \right) - \frac{\tau}{3T} \langle \psi_i^\alpha T_k^\alpha \rangle + u_{ik}^\alpha = -\frac{\zeta R \tau}{3T} \beta_{ij}^0 \left(\langle \rho_i^\alpha \psi_j^\alpha \rangle - \omega_{jn} \langle \rho_i^\alpha \rho_n^\alpha \rangle \right). \quad (12)$$

Входящий в (12) момент $\langle \psi_i^\alpha T_k^\alpha \rangle$ найдем, умножив (8) на $\overline{T_k^\alpha}$ и произведя усреднение. Используя (10), окончательно получим

$$\begin{aligned} \frac{D}{Dt} u_{ik}^\alpha - p \gamma_{kj} u_{ij}^\alpha - c_{iji}^\alpha \gamma_{jn} u_{kn}^\alpha + \frac{1}{2B\tau_\alpha^R} c_{ij}^\alpha u_{jk}^\alpha + \frac{1}{\tau} u_{ik}^\alpha = \\ = \frac{\psi}{\tau} \left(\left(x_{ij}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) f_{jk}^\alpha - 2B\tau_\alpha^R x_{ij}^\alpha \gamma_{jn} d_n^\alpha \right) \quad (f_{ik}^\alpha = b_{ij}^\alpha \varepsilon_{kj}^\alpha, \quad d_{ik}^\alpha = c_{ij}^\alpha \varepsilon_{kj}^\alpha). \end{aligned} \quad (13)$$

РУС (7), (11), (13) определяют нелинейную анизотропную вязкоупругую жидкость. Эти уравнения при $p = 0$ совпадают с полученными в работе [9], где в выражениях (3), (4) для сил Γ_i^α и T_i^α была использована производная Яумана. Поведение системы (7), (11), (13) определяется шестью безразмерными параметрами ($\chi = \tau/2B\tau^*$, ψ , β , ε , $\varkappa$, ν) и двумя размерными ($B\tau^*$, nT). Оценки параметра χ , характеризующего отношение времени релаксации окружения τ к максимальному времени релаксации $B\tau^*$, производились в работах [7–10, 12], где было показано, что для достаточно длинных полимерных цепей $\chi \ll 1$. Что касается параметра ψ , то здесь можно выделить два случая: $\psi \ll 1$ [4–8, 10] и $\psi \gg 1$ [7, 12], которые обсуждаются ниже. Как и в [10], удобно рассмотреть более простые формы этих уравнений, используя малость параметров χ и ψ .

Модели нулевого приближения. В нулевом приближении по χ и ψ переменная $u_{ik}^\alpha = 0$, и уравнения (7), (11) принимают вид

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} = -p_0 \delta_{ik} + 3nT \sum_\alpha \left(x_{ik}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right), \quad \frac{d}{dt} x_{ik}^\alpha - \nu_{ij} x_{jk}^\alpha - \nu_{kj} x_{ji}^\alpha = \\ = -\frac{1 + (\varkappa - \beta) a_{ss}}{B\tau_\alpha^R} \left(x_{ik}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right) - \frac{3\beta}{2B\tau_\alpha^R} \left(\left(x_{ij}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) a_{jk} + \left(x_{kj}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{kj} \right) a_{ji} \right). \end{aligned} \quad (14)$$

Параметрами этой системы уравнений являются $B\tau^*$, β и $\varkappa$. Решая уравнения (14) для простого сдвигового течения со скоростью сдвига ν_{12} с точностью до членов третьего порядка по ν_{12} , для вискозиметрических функций получим

$$\begin{aligned} \Psi_1 = \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{(\nu_{12})^2} = \frac{\pi^4}{45} nT, \quad \Psi_2 = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{33}}{(\nu_{12})^2} = -\frac{\pi^4}{90} \beta nT, \\ \eta = \frac{\sigma_{12}}{\nu_{12}} = \eta_0 \left[1 - \frac{4\pi^4}{105} \left(\frac{2}{5} \beta + \frac{\varkappa - \beta}{9} \right) (B\tau^* \nu_{12})^2 \right]. \end{aligned}$$

Таким образом, параметры $\varkappa$ и β отвечают за нелинейные свойства системы (14), причем для простого сдвига β появляется уже во втором порядке по градиентам скорости, а $\varkappa$ — лишь в третьем.

В случае модели гантели ($N = 1$) система уравнений (14) принимает вид

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} = -p_0 \delta_{ik} + 3 \frac{\eta_0}{\tau_0} a_{ik}, \\ \frac{d}{dt} a_{ik} - \nu_{ij} a_{jk} - \nu_{kj} a_{ji} + \frac{1 + (\varkappa - \beta) I}{\tau_0} a_{ik} = \frac{2}{3} \gamma_{ik} - \frac{3\beta}{\tau_0} a_{ij} a_{jk}, \end{aligned} \quad (15)$$

где $\eta_0 = nT\tau_0$ и τ_0 — начальная сдвиговая вязкость и время релаксации; $I = a_{jj}$. Отсюда в предположении изотропной релаксации ($\beta = 0$) получается известная структурно-феноменологическая модель Покровского [13].

Модель (15) подробно рассмотрена в работах [4–6], где было установлено ее хорошее соответствие стационарным течениям растворов и расплавов линейных полимеров различных молекулярных весов и концентраций при простом сдвиге [6] и одноосном растяжении [4].

Модель первого приближения. Наряду с достоинствами модели нулевого приближения (15) (простота и высокая точность при описании стационарных нелинейных эффектов) модель первого приближения не позволяет предсказать всех особенностей течения полимерной жидкости. В частности, это касается динамического модуля сдвига. В данном случае необходим учет вкладов, связанных с параметрами χ и ψ , учитывающими в уравнениях динамики макромолекулы релаксационный характер окружения и внутреннюю вязкость.

Интересуясь лишь эффектами первого порядка по χ и ψ , отметим, что уравнения (7) и (11) при этом не изменятся, а уравнение (13) примет вид

$$\begin{aligned} \frac{D}{Dt} u_{ik}^{\sim} - p\gamma_{kj} u_{ij}^{\sim} - \gamma_{ij} u_{jk}^{\sim} + \frac{1}{2B\tau_{\alpha}^R} (\beta_{ij}^0)^{-1} u_{jk}^{\sim} + \frac{1}{\tau} u_{ik}^{\sim} = \\ = \frac{\psi}{\tau} \left(\left(x_{ij}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) (\beta_{jn}^0)^{-1} \varepsilon_{nk}^0 - 2B\tau_{\alpha}^R x_{ij}^{\alpha} \gamma_{jn} \varepsilon_{nk}^0 \right). \end{aligned} \quad (16)$$

Для того чтобы получить соответствующее системе (7), (11), (16) выражение для динамического модуля сдвига, найдем решение этой системы в линейном по градиентам скорости приближении. В этом случае тензор анизотропии a_{ik} равен нулю, и слагаемые с ω_{ik} можно опустить. Тогда уравнения (11) и (16) запишем как

$$\begin{aligned} \tau_{\alpha} \frac{d}{dt} x_{ik}^{\alpha} + x_{ik}^{\alpha} &= \frac{1}{3} \delta_{ik} + \left(p \frac{\tau}{2} + B\tau_{\alpha}^R \right) (x_{ij}^{\alpha} \gamma_{jk} + x_{kj}^{\alpha} \gamma_{ji}), \\ \tau_{\alpha}^B \frac{d}{dt} u_{ik}^{\alpha} + u_{ik}^{\alpha} &= \psi \frac{\tau_{\alpha}^B}{\tau} \left(x_{ik}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{ik} - 2B\tau_{\alpha}^R x_{ij}^{\alpha} \gamma_{jk} \right) + \tau_{\alpha}^B (p u_{ij}^{\alpha} \gamma_{jk} + u_{kj}^{\alpha} \gamma_{ji}) \\ (\tau_{\alpha} &= \tau/2 + (1 + \psi)B\tau_{\alpha}^B, \quad \tau_{\alpha}^B = 2\tau\tau_{\alpha}/(\tau + 2\tau_{\alpha})). \end{aligned}$$

Последние уравнения можно представить в виде

$$\begin{aligned} x_{ik}^{\alpha} &= \frac{1}{3} \delta_{ik} + \frac{p\tau + 2B\tau_{\alpha}^R}{2\tau_{\alpha}} \int_0^{\infty} (x_{ij}^{\alpha} \gamma_{jk} + x_{kj}^{\alpha} \gamma_{ji}) \Big|_{t-s} \exp(-s/\tau_{\alpha}) ds, \\ u_{ik}^{\alpha} &= \int_0^{\infty} \left[x_{ij}^{\alpha} \gamma_{jk} + x_{kj}^{\alpha} \gamma_{ji} + \frac{\psi}{\tau} \left(x_{ik}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{ik} - 2B\tau_{\alpha}^R x_{ij}^{\alpha} \gamma_{jk} \right) \right] \Big|_{t-s} \exp(-s/\tau_{\alpha}^B) ds. \end{aligned} \quad (17)$$

Решая первое из уравнений (17) методом последовательных приближений с точностью до членов первого порядка по градиентам скорости, получим

$$x_{ik}^{\alpha} = \frac{1}{3} \delta_{ik} + \frac{p\tau + 2B\tau_{\alpha}^R}{3\tau_{\alpha}} \int_0^{\infty} \gamma_{ik}(t-s) \exp(-s/\tau_{\alpha}) ds.$$

Подставив это выражение во второе уравнение в (17), имеем

$$\begin{aligned} u_{ik}^{\alpha} &= -\frac{2\psi}{3\tau} B\tau_{\alpha}^R \int_0^{\infty} \gamma_{ik}(t-s) \exp(-s/\tau_{\alpha}^B) ds + \\ &+ \psi \frac{p\tau + 2B\tau_{\alpha}^R}{3\tau_{\alpha}\tau} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \gamma_{ik}(t-s-s') \exp(-s/\tau_{\alpha}) \exp(-s'/\tau_{\alpha}^B) ds ds'. \end{aligned}$$

Для простого осциллирующего сдвигового течения, когда $v_{12} \sim \exp(-i\omega t)$, последние два выражения совместно с (7) определяют комплексный модуль сдвига

$$G(\omega) = -i\omega\sigma_{12}(\omega, t)/\nu_{12}(\omega, t):$$

$$2 \frac{G(\omega)}{nT} = \sum_{\alpha} \left(1 - \psi \frac{\tau_{\alpha}}{\tau(\tau_{\alpha} - \tau_{\alpha}^B)} \right) \frac{-i\omega(\tau + 2B\tau_{\alpha}^R)}{1 - i\omega\tau_{\alpha}} + \psi \frac{(\tau\tau_{\alpha}^B + 2B\tau_{\alpha}^R\tau_{\alpha})}{\tau(\tau_{\alpha} - \tau_{\alpha}^B)} \frac{-i\omega\tau_{\alpha}^B}{1 - i\omega\tau_{\alpha}^B}. \quad (18)$$

Далее удобно выделить в $G(\omega)$ действительную и мнимую части: $G(\omega) = G'(\omega) - iG''(\omega)$.

При использовании выражений (18) необходимо различать три случая:

- а) высококонцентрированные ($c > 10\%$) растворы и расплавы полимеров;
- б) полуразбавленные растворы полимеров с концентрацией $c \sim 1 \div 10\%$, способные к устойчивым течениям в широкой области скоростей деформации;
- в) сильноразбавленные растворы ($c < 1\%$).

В двух первых случаях на зависимости $G'(\omega)$ имеется характерное плато, положение которого слабо зависит от молекулярного веса полимера [14, 15], в третьем такого плато нет [14]. Если искать значение модуля на плато из (18), то

$$G'_p(\omega) = \lim_{\omega \rightarrow \infty} G'(\omega) = nT \sum_{\alpha} \frac{(\tau\tau_{\alpha} + 2B\tau_{\alpha}^R)(\tau + \psi B\tau_{\alpha}^R)}{\tau(\tau/2 + (1 + \psi)B\tau_{\alpha}^R)}. \quad (19)$$

Этот ряд будет сходиться только при $p = 0$. Таким образом, случаям а и б соответствует производная Яумана в уравнениях динамики макромолекулы (3), (4).

Для сильноразбавленных растворов обычно $\tau = 0$ [8]. При этом независимо от типа конвективной производной плато на $G'(\omega)$ будет отсутствовать.

Вернемся к сделанным выше оценкам параметров χ и ψ , входящих в определения времен релаксации τ , τ_{α}^R , τ_{α} . Такие оценки приведены в [7–10, 12], где получено, что для достаточно длинных цепей всегда можно полагать $\chi \ll 1$. Что касается параметра внутренней вязкости ψ , то здесь выделяется два альтернативных случая: $\psi \ll 1$ и $\psi \gg 1$. При $\psi \gg 1$, что соответствует динамике расплавов и высококонцентрированных растворов, из (19) имеем $G'_p = (\pi^2/12)nT\chi^{-1}$.

Используя найденную в [12] оценку для $\chi \sim c^{-2}M^{-1}$, из последнего соотношения можно получить $G'_p \sim c^3M^0$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [14]. Подробный обзор работ, соответствующих $\psi \gg 1$, дан в [7]. Случай $\psi \ll 1$, который отвечает динамике растворов полимеров с концентрацией порядка 1%, рассмотрим более подробно. Рассчитанные по (18) зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ от безразмерной частоты $\omega^* = B\tau^*\omega$ приведены на рис. 1–4, из которых видно, что значения $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ в основном определяются параметром χ , а влияние параметра ψ (при $\psi \ll 1$) незначительно. Результаты расчетов показывают, что при $\psi \ll 1$ модуль на плато $G'_p \sim \chi^{-1/2}$. Поэтому

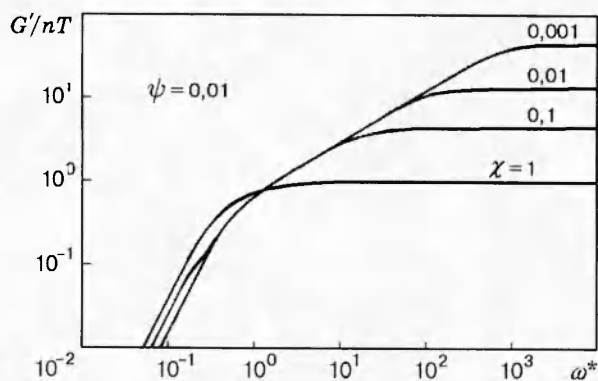


Рис. 1

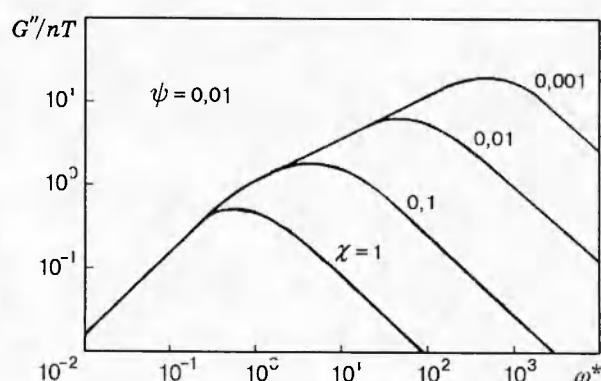


Рис. 2

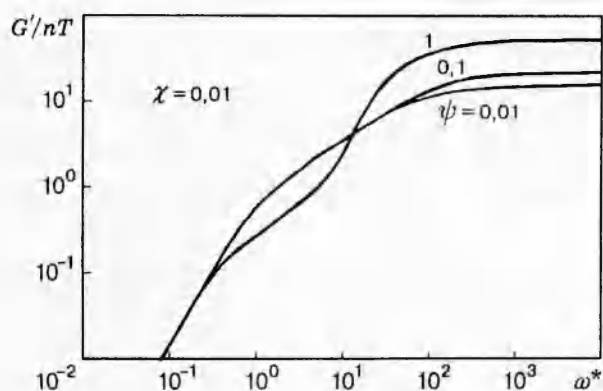


Рис. 3

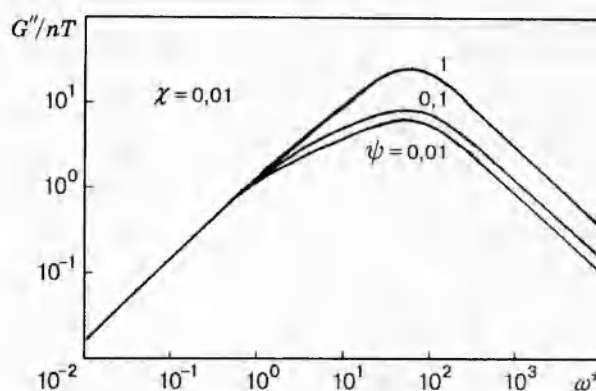


Рис. 4

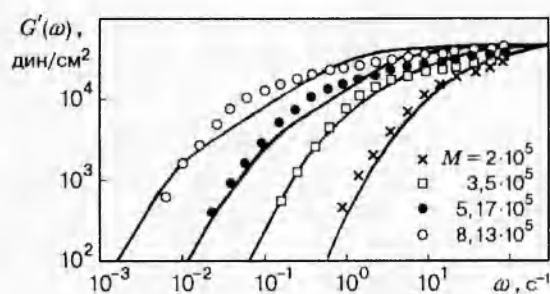


Рис. 5

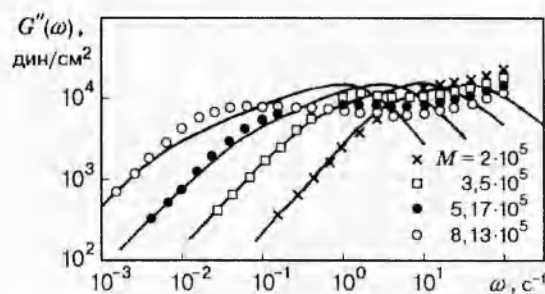


Рис. 6

условие независимости G'_p от молекулярного веса полимера приводит к тому, что

$$\chi \sim M^{-2}. \quad (20)$$

Для сопоставления расчетных результатов с экспериментальными обратимся к работе [15], где были измерены $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ растворов полибутадиена различных молекулярных весов с одинаковой концентрацией $c = 0,0676$ г/см. При этом параметр $B\tau^*$ оценивался по значению начальной сдвиговой вязкости η_0 , которая может быть найдена из (19) в виде

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega} = \frac{\pi^2}{6} nT B\tau^*.$$

Параметр $\chi = 0,025$ выбран для $M = 3,5 \cdot 10^5$, а для других значений M вычислялся с использованием (20). Сопоставление (18) и данных [15] проведено на рис. 5 и 6, откуда видно удовлетворительное соответствие теоретических и экспериментальных зависимостей для $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ при $\omega < 10$ с⁻¹.

Таким образом, предложенный микроструктурный подход к описанию динамики полимерных жидкостей не противоречит имеющимся экспериментальным данным по линейной вязкоупругости растворов и расплавов линейных полимеров и может служить основой для описания нелинейных эффектов в этих системах.

ЛИТЕРАТУРА

- ① Астарита Дж., Маруччи Дж. Основы гидромеханики неньютоновских жидкостей. М.: Мир, 1978.
- ② Чанг Дей Хан. Реология в процессах переработки полимеров. М.: Химия, 1979.
3. Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985.

4. **Пышнограй Г. В., Покровский В. Н., Яновский Ю. Г. и др.** Определяющее уравнение нелинейных вязкоупругих (полимерных) сред в нулевом приближении по параметрам молекулярной теории и следствия для сдвига и растяжения // Докл. РАН. 1994. Т. 339, № 5. С. 612–615.
5. **Пышнограй Г. В.** Начальное приближение в теории микровязкоупругости линейных полимеров и нелинейные эффекты на его основе // ПМТФ. 1996. Т. 37, № 1. С. 145–151.
6. **Алтухов Ю. А., Пышнограй Г. В.** Микроструктурный подход в теории течения линейных полимеров и нелинейные эффекты на его основе // Высокомолекуляр. соединения. 1996. № 9.
7. **Покровский В. Н.** Динамика слабосвязанных линейных макромолекул // Успехи физ. наук. 1992. Т. 162, № 5. С. 87–121.
8. **Покровский В. Н.** Низкочастотная динамика разбавленных растворов линейных полимеров // Успехи физ. наук. 1994. Т. 164, № 4. С. 397–414.
9. **Пышнограй Г. В., Покровский В. Н.** Нелинейные эффекты в динамике концентрированных растворов и расплавов полимеров // Изв. АН СССР. МЖГ. 1990. № 4. С. 88–96.
10. **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.
11. **Покровский В. Н.** Статистическая механика разбавленных суспензий. М.: Наука, 1978.
12. **Покровский В. Н., Пышнограй Г. В.** Зависимость вязкоупругости концентрированных растворов линейных полимеров от концентрации полимера и длины макромолекул // Высокомолекуляр. соединения. 1988. Т. 30Б, № 1. С. 35–40.
13. **Покровский В. Н., Кручинин Н. П.** О нелинейных эффектах при течении линейных полимеров // Высокомолекуляр. соединения. 1980. Т. 22Б, № 5. С. 335–338.
14. **Graessley W. W.** The entanglement concept in polymer rheology // Adv. Polym. Sci. 1974. V. 16. P. 1–179.
15. **Menezes E. V., Graessley W. W.** Nonlinear behavior of polymer systems for several shear-flow histories // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20, N 10. P. 1817–1833.

*Поступила в редакцию 29/XII 1995 г.,
в окончательном варианте — 7/II 1996 г.*
