

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи
УДК 535.529:541.64

Зинович Светлана Александровна

***ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ В МЕЗОСКОПИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВЯЗ-
КОУПРУГОСТИ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ***

Специальность 05.13.18 – Математическое моделирование,
численные методы и комплексы программ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико–математических наук

Научный руководитель:
доктор физико–математических наук,
профессор Пышнограй Г.В.

Барнаул – 2001

ВВЕДЕНИЕ.....	2
Глава 1. РЕОЛОГИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ.....	11
1.1. Уравнения сохранения для деформируемой сплошной среды.....	11
1.2. Микроструктурный подход. Модели линейных полимеров.....	15
1.3. Уравнения динамики макромолекулы.....	18
1.4. Корреляционные моменты функции распределения.....	24
1.5. Выражение для тензора напряжений.....	26
1.6. Реологическая модель.....	29
ГЛАВА 2. ТЕЧЕНИЕ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПРОСТОМ СДВИГЕ.....	32
2.1. Вискозиметрические течения.....	32
2.2. Зависимость компонент тензора анизотропии от скорости сдвига.....	34
2.3. Зависимость вискозиметрических функций от скорости сдвига.....	56
2.4. Зависимость нелинейных характеристик вязкоупругости линейных полимеров от молекулярной массы полимера.....	58
2.5. Сравнение с экспериментальными данными.....	62
ГЛАВА 3. ПОЛИДИСПЕРСНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ СВОЙСТВА.....	66
3.1. Понятия молекулярной массы полимера и молекулярно–массового распределения.....	66
3.2. Учет влияния полидисперсности в случае нелинейной вязкоупругой анизотропной жидкости.....	69
3.3. Влияния полидисперсности на реологические свойства полимерного образца при простом сдвиге.....	71
3.4. Сравнение с известными моделями и экспериментальными данными.....	74
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....ю.....	82
ЛИТЕРАТУРА.....	83

ВВЕДЕНИЕ

В течение минувшего столетия происходило усиление тенденции к замене естественных материалов синтетическими. При этом в последнее время заметную роль играет не только производство синтетических материалов, как заменителей природных, но и разработка методов синтеза принципиально новых высокомолекулярных соединений, мало похожих на природные. Особые свойства высокомолекулярных соединений обусловлены большой величиной их макромолекул, что дает основание выделить изучение их свойств в самостоятельную область науки. Такая необходимость вызвана еще и тем что для высокомолекулярных соединений, в отличие от низкомолекулярных, требуются другие методы исследования. Так как полимерные материалы подвергаются переработке в основном в вязкотекучем состоянии, то наиболее интересной с практической точки зрения является задача определения реологических свойств растворов и расплавов линейных полимеров.

Известно, что реологические характеристики материалов, такие как вязкость, упругость зависят от молекулярной структуры полимера, молекулярной массы, молекулярно–массового распределения и так далее. Поэтому для моделирования процессов переработки полимеров важно глубокое понимание взаимосвязей между реологическими свойствами и молекулярными характеристиками, а также между реологическими свойствами и условиями переработки. Знания реологических свойств полимеров служат критерием качества будущего продукта.

Описание реологических свойств полимерной жидкости с математической точки зрения требует построения адекватной математической модели, позволяющей рассматривать различные типы течений растворов и расплавов линейных полимеров. Математический аппарат, описы-

вающий течения вязкой жидкости в рамках ньютоновской механики оказывается не пригодным для описания полимерной жидкости, так как такие жидкости, как установлено [1], обладают эффектом "затухающей памяти", при прокачивании по круглой трубе проявляют "эффект отдачи", при вытекании из трубы или щели "разбухают" и так далее. То есть для растворов и расплавов полимеров характерно проявление как вязких свойств жидкости, так и упругих свойств тел, поэтому они являются неньютоновскими жидкостями. Основной проблемой при описании динамики таких жидкостей является замена закона Ньютона для вязкой жидкости соответствующим соотношением для тензора напряжений, которое называется реологическим уравнением состояния. Для построения реологического уравнения состояния существуют два подхода: феноменологический и микроструктурный. При феноменологическом подходе реологическое уравнение состояния получают основываясь на обобщении экспериментальных данных определенного типа [2–5]. Такой подход не конкретизирует какой внутренней структуре жидкости отвечает то или иное реологическое уравнение состояния и обладает малой прогностической способностью. Поэтому наряду с феноменологическим подходом в последние десятилетия успешно развивается подход, основанный на физических моделях микроструктуры полимерной жидкости [6–20]. В настоящее время известно много моделей полимерной макромолекулы: модель Слонимского–Каргина–Рауза, модель Кирквуда–Райзмана, модель Крамерса, модель Дой–Эдвардса, модель де Жена и так далее. При микроструктурном подходе формулируют уравнения динамики макромолекулы исходя из ее модельного представления. Таким образом, микроструктурный подход позволяет при построении реологического уравнения состояния учитывать на каждом шаге физическую и химическую структуры полимера. Отметим, что на практике часто сочетают оба подхода.

Полученная любым путем реологическая модель должна быть пригодной для описания реальных течений растворов и расплавов линейных полимеров, например, таких как течение в каналах с резко меняющейся площадью сечения, течение полимерной жидкости по наклонному желобу полукруглого сечения, истечение полимерной жидкости из круглой трубы и так далее. Поэтому любое реологическое уравнение состояния нуждается в проверке на соответствие такого рода течениям, посредством сравнения с другими моделями и с имеющимися экспериментальными данными.

В настоящее время получено реологическое уравнение состояния [21, 22] и проведены расчеты простого однородного сдвигового течения и одноосного растяжения [23], результаты которых согласуются с экспериментальными данными. Указанное уравнение получено как нулевое приближение более общего реологического уравнения состояния по малым параметрам, связанным с последствием окружения макромолекулярной цепи и внутренней вязкостью [12, 24] и в силу способа получения представляет собой модель монодисперсного полимера. Дальнейшее мезоскопическое обоснование модели позволяет включить в рассмотрение эффекты, связанные с полидисперсностью полимерных материалов.

Цель работы:

Мезоскопическое обоснование полученного ранее реологического уравнения состояния растворов и расплавов линейных полимеров. На его основе развитие теории учета влияния полидисперсности полимерных материалов на их реологические свойства и ее реализация на исследование поведения макро– и микрохарактеристик полимерной системы.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

1. Записать уравнение для конфигурационной функции распределения вероятности положения и ориентации частиц в потоке как следствие уравнений стохастического движения броуновских частиц.
2. Получить релаксационное уравнение для корреляционных моментов функции распределения, определяющее диффузию частиц в потоке и записать реологическое уравнение состояния для нелинейной полимерной жидкости – реологическую модель.
3. На ее основе исследовать влияние молекулярной массы на поведение макро– и микрохарактеристик полимерной системы для однородного сдвигового течения. Сравнить теоретические результаты с экспериментальными данными.
4. Разработать методику, позволяющую построить реологическую модель, учитывающую полидисперсность полимерного образца и исследовать влияние полидисперсности на его реологические свойства. Сопоставить полученные результаты с уже имеющимися в литературе.

Краткое содержание диссертации:

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы.

В первой главе записаны уравнения сохранения для деформируемой сплошной среды и реологические уравнения состояния, представляющие связь тензора напряжений с тензором градиентов скорости и внутренними термодинамическими параметрами. Рассмотрены различные подходы в моделировании динамики линейных полимеров. На основе модели Слонимского–Каргина–Рауза записаны уравнения движения макромолекулы, составляющие основу микроструктурного подхода, которые в безынерционном случае, для модели “гантели” – две частицы связанные упругой силой, сводятся к уравнениям баланса сил. Откуда найдены относительная скорость бусинок и скорость центра тя-

жести гантели. После чего записано уравнение для конфигурационной функции распределения как следствие уравнения Смолуховского и сформулированных уравнений динамики макромолекулы, откуда получены релаксационные уравнения для корреляционных моментов функции распределения. Эти уравнения позволяют установить физический смысл введенных термодинамических переменных, они оказываются корреляционными моментами и записать через них выражения для тензора напряжений, тензора анизотропии и тензорного коэффициента трения в законе Стокса, что согласуется с результатами полученными ранее. Далее на основе релаксационного уравнения записана реологическая модель нелинейной вязкоупругой анизотропной жидкости с некоторыми параметрами – это выражение для тензора напряжений и система уравнений для тензора анизотропии. Следует отметить, что размерными параметрами модели являются начальная сдвиговая вязкость и время релаксации, безразмерными – коэффициенты, характеризующие вклады связанные с анизотропией макромолекулярного клубка, его форму и размеры. Отметим, что из реологической модели в предположение изотропной релаксации получается известная структурно-феноменологическая модель Покровского–Виноградова.

Во второй главе для проверки полученной модели на адекватность рассмотрено стационарное сдвиговое течение. Получены скейлинговые соотношения для ненулевых компонент тензора анизотропии при произвольных значениях градиента скорости, которые использованы в дальнейших расчетах. Чтобы убедиться в их достоверности, проведено сравнение теоретических зависимостей ненулевых компонент тензора анизотропии как функций скорости сдвига, найденных из этих соотношений, с точным решением – ненулевые компоненты тензора анизотропии находились непосредственно из системы уравнений для тензора анизотропии. Получены также выражения для ненулевых компонент

тензора напряжений при малых градиентах скорости и приведены результаты расчетов для стационарных вискозиметрических функций при произвольных градиентах скорости. Далее, методами статистической механики, из экспериментально установленного факта: независимости асимптотического поведения стационарной сдвиговой вязкости от молекулярной массы полимера и концентрации при больших скоростях сдвига, установлена функциональная зависимость между параметрами анизотропии. Найденные при этом теоретические зависимости сдвиговой вязкости и первой разности нормальных напряжений от безразмерной скорости сдвига сопоставлены с экспериментальными данными для образцов полибутадиена различной молекулярной массы. Получено удовлетворительное совпадение. Это позволило сделать вывод о применимости реологической модели для описания стационарного сдвигового течения в достаточно широком диапазоне скоростей сдвига.

Следует отметить, что реологическая модель позволяет также описывать и более сложные типы течений полимерных жидкостей. Недостатком является то, что она не учитывает эффекты, связанные с полидисперсностью. Однако, применение микроструктурного подхода при получении реологической модели и достоверность проведенных исследований дают возможность включить эти эффекты, что было сделано в следующей главе.

В третьей главе обсуждаются основные характеристики полимера: понятия молекулярной массы и молекулярно–массового распределения. Далее от реологической модели монодисперсного полимера осуществлен переход к модели, в которой учтена полидисперсность полимерных жидкостей. Для этого усреднили ранее полученное выражение для тензора напряжений с использованием молекулярно–массового распределения. Это позволило получить зависимости стационарной сдвиговой вязкости и первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига

с учетом полидисперсности полимерного образца. Далее сопоставили теорию и эксперимент. Оказалось, что теоретические кривые достаточно точно описывают экспериментальные данные. Это позволяет сделать вывод, что на основе реологической модели удалось получить модель пригодную для описания полидисперсных систем при простом сдвиге. В дальнейшем на ее основе можно рассмотреть одноосное растяжение и другие режимы деформирования полимерных жидкостей.

В заключении кратко сформулированы основные результаты диссертации.

Научная новизна.

- получено уравнение для конфигурационной функции распределения, что дает возможность другим путем перейти к реологической модели;
- исходя из экспериментального факта: независимости сдвиговой вязкости от молекулярной массы полимера при больших скоростях сдвига, установлена линейная зависимость между параметрами анизотропии, что позволяет снизить число оцениваемых параметров модели;
- в случае стационарного сдвигового течения, методом последовательных приближений, рассчитаны сдвиговая вязкость и первая разность нормальных напряжений как функция скорости сдвига для различных значений молекулярной массы и параметров модели – коэффициентов анизотропии; проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных для образцов линейного полибутадиена различной молекулярной массы;
- получены скейлинговые соотношения для ненулевых компонент тензора анизотропии при произвольных значениях градиента скорости;
- разработана методика, позволяющая включать эффекты полидисперсности в мезоскопическую теорию вязкоупругости линейных полимеров;

– исследовано влияние полидисперсности на реологические свойства полимерного образца в случае стационарного однородного сдвигового течения; полученные теоретические зависимости сопоставлены с экспериментальными данными для образцов полиэтилена различной степени полидисперсности.

Практическая ценность.

На основании полученных в работе результатов можно сделать вывод о пригодности реологической модели для описания реальных течений полимерных сред при различных режимах их деформирования.

Найденные зависимости различных макроскопических величин от параметров модели могут быть полезны при проведении вискозиметрических опытов и при прогнозировании поведения конкретного материала.

Полученная на основе уравнения состояния модель, учитывающая эффекты полидисперсности, применима для описания реальных течений линейных полимеров различной степени полидисперсности. Она также может служить для предсказания влияния степени полидисперсности на реологические свойства полимерных материалов.

Апробация работы.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах [23, 25–36] и докладывались на Международной конференции “Математические модели и методы их исследования” (Красноярск, 1997 г.), III сибирском конгрессе по прикладной и индустриальной математике (ИНПРИМ – 98) (Новосибирск, 1998 г.), IXX Симпозиуме по реологии (Клайпеда, 1998 г.), Международной конференции “Математические модели и методы их исследования” (Красноярск, 1999 г.), Второй краевой конференции по математике (Барнаул, 1999 г.), XX Симпозиуме по реологии (Карачарово, 2000 г.), Первой краевой конференции “Математическое образование на Алтае” (МОНА – 2000) (Барнаул, 2000 г.),

IV сибирском конгрессе по прикладной и индустриальной математике (ИНПРИМ – 2000) (Новосибирск, 2000 г.), Третьей краевой конференции по математике (Барнаул, 2000 г.), Международной конференции “Симметрия и дифференциальные уравнения” (Красноярск, 2000 г.), Четвертой краевой конференции по математике (Барнаул, 2001 г.).

Работы [31, 32, 35, 36] выполнены без соавторов. В работах с соавторами, автор решал самостоятельно отдельную проблему в вышеперечисленных публикациях и принимал участие в обсуждении полученных общих результатов и формулировки окончательных выводов. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 99–15–9601.

Глава 1. РЕОЛОГИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

В этой главе на основе законов сохранения механики сплошных сред записано реологическое уравнение состояния. Далее, используя модельные представления о макромолекуле, рассмотрена ее динамика и определены релаксационные уравнения, что дает возможность выписать реологическую модель анизотропной полимерной жидкости.

1.1. Уравнения сохранения для деформируемой сплошной среды

Математическое описание состояния движущейся произвольной системы, в частности жидкости, в рамках механики сплошной среды осуществляется посредством задания функций: скорости жидкости \vec{v} , плотности ρ и энтропии s , которые являются функциями координат и времени и имеют смысл некоторых средних макроскопически наблюдаемых величин

$$\rho = \rho(\vec{x}, t); \vec{v} = \vec{v}(\vec{x}, t); s = s(\vec{x}, t).$$

Тогда уравнения движения жидкости с точностью до некоторых неопределенных функций для системы с произвольной структурой можно сформулировать на основе законов сохранения массы, импульса, момента импульса, энергии и плотности энтропии [37–41].

Закон сохранения массы в форме уравнения неразрывности имеет вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \vec{v} = 0, \quad (1.1)$$

где $\rho \vec{v}$ – плотность потока массы.

Закон сохранения импульса

$$\frac{\partial \rho v_i}{\partial t} + \frac{\partial P_{ik}}{\partial x_k} = \sigma_i, \quad (1.2)$$

где v_i – i -тая компонента \vec{v} , $P_{ik} = \rho v_i v_k - \sigma_{ik}$ – тензор плотности потока импульса; σ_{ik} – тензор напряжений; σ_i – плотность сторонних объемных сил, действующих на жидкость.

Закон сохранения полного количества движения

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (J_{ik} + S_{ik}) + \frac{\partial}{\partial x_m} ((J_{ik} + S_{ik})v_m + \\ + x_i \sigma_{km} - x_k \sigma_{im} + g_{ikm}) = N_{ik} - x_i \sigma_k + x_k \sigma_i, \end{aligned} \quad (1.3)$$

где $J_{ik} = \rho(x_k v_i - x_i v_k)$ – плотность внешнего момента количества движения, S_{ik} – плотность внутреннего момента количества движения, N_{ik} – плотность сторонних действующих на жидкость моментов сил, распространенных по объему; g_{ikm} – плотность неконвективного потока момента количества движения.

Закон изменения плотности внутреннего момента количества движения

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{ik} + \frac{\partial}{\partial x_m} (v_m S_{ik} + g_{ikm}) = N_{ik} + \sigma_{ik} - \sigma_{ki}. \quad (1.4)$$

Закон сохранения энергии

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{q} = 0, \quad (1.5)$$

где \vec{q} – плотность потока энергии.

Закон изменения плотности энтропии

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} + \operatorname{div}(\vec{v} \rho s + \vec{H}) = \Sigma, \quad (1.6)$$

где \vec{H} – плотность неконвективного потока энтропии, Σ – производство энтропии.

Выписанная система уравнений носит общий характер, т.е. не учитывает внутреннюю структуру какого-либо материала. Поэтому эти уравнения требуют дальнейшей конкретизации, которая связана с необходимостью определения неизвестных функций q_i , H_i , Σ , σ_{ik} и g_{ikm} . Для этого нужно выразить изменение энтропии в единицу времени и плотность потока энергии через тензор напряжения, используя соответствующее выражение для изменения энергии конкретной системы.

В случае термодинамического равновесия системы, когда градиенты скорости отсутствуют, ее состояние можно описать [42] следующими параметрами: температурой T , давлением P и плотностью ρ , связанными уравнением состояния $f(T, \rho, P) = 0$.

Если существуют градиенты скорости, то состояние системы уже не является равновесным даже локально. Тогда для описания состояния системы требуются введение [42, 43] дополнительных внутренних переменных ξ^α (α – номер переменной и ее тензорные индексы), которые полностью характеризуют отклонение системы от состояния равновесия. Тогда локальные термодинамические функции будут зависеть от этих переменных и уравнения замыкающие систему (1.1)–(1.6) можно записать следующим образом

$$\begin{aligned}
\sigma_{ik} + p \delta_{ik} &= f_{ik} \left(v_{js}, \nabla_m T, \xi^\ell \right), \\
H_i &= H_i \left(v_{js}, \nabla_m T, \xi^\ell \right), \\
\frac{d\xi^\alpha}{dt} &= g^\alpha \left(v_{js}, \nabla_m T, \xi^\ell \right).
\end{aligned} \tag{1.7}$$

Выражения (1.7) – называются реологическим уравнением состояния.

Для дальнейшего определения неизвестных функций f_{ik}, H_i, g^α используется принцип материальной объективности Олдройда [44], согласно которому все процессы, описываемые уравнением (1.7), должны быть инвариантны относительно преобразования координат

$$x_i = \alpha_{ik} x'_k + c_i, \tag{1.8}$$

где α_{ik} и c_i – соответственно, ортогональный тензор и вектор, зависящие от времени.

Тогда соотношения (1.7) можно переписать в виде, ковариантном по отношению к преобразованию координат (1.8):

$$\begin{aligned}
\sigma_{ik} + p \delta_{ik} &= f_{ik} \left(\gamma_{js}, \nabla_m T, \xi^\ell \right), \\
H_i &= H_i \left(\gamma_{js}, \nabla_m T, \xi^\ell \right), \\
\frac{D\xi^\alpha}{Dt} &= h^\alpha \left(\gamma_{js}, \nabla_m T, \xi^\ell \right),
\end{aligned} \tag{1.9}$$

где D/Dt – производная Яуманна, $\gamma_{ik} = (v_{ik} + v_{ki})/2$ – симметризованный тензор градиентов скорости $v_{ik} = \partial v_i / \partial x_k$.

Последние выражения определены через неизвестные функции f_{ik}, H_i, h^α – материальные функции, вид которых устанавливается при дополнительных предположениях. Соотношения (1.9) вместе с уравнениями движения задают в общем случае нелинейную вязкоупругую жидкость.

Так как в настоящей работе рассматриваются только изотемические движения ($T = const$), то с учетом этого, соотношения (1.9) примут вид

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} + p \delta_{ik} &= f_{ik}(\gamma_{js}, \xi^\ell), \\ \frac{D \xi^\alpha}{Dt} &= h^\alpha(\gamma_{js}, \xi^\ell). \end{aligned} \quad (1.10)$$

Для решения полученной системы уравнений (1.1), (1.3), (1.4), (1.5), (1.6), (1.9) необходимо задать соответствующие условия на границе и конкретизировать вид неизвестных функций f_{ik} и h^α исходя из физических свойств исследуемого материала, в рамках одного из двух существующих подходов: феноменологического или микроструктурного, что является целью дальнейшего изложения.

1.2. Микроструктурный подход. Модели линейных полимеров

Как уже говорилось во введении, основу микроструктурного подхода составляют модельные представления о движении полимерных цепей. На основе выбранной модели можно сформулировать уравнения динамики полимерных макромолекул, в которые должны входить как величины характеризующие выбранную макромолекулу так и ее окружение. Достоинством микроструктурного подхода является то, что он, во-первых, позволяет учитывать химическую и физическую структуры

полимера, а во-вторых, входящие в уравнения динамики переменные имеют четкий физический смысл. Однако, до сих пор не удалось сформулировать такие уравнения динамики (хотя попытки предпринимались [9, 45]) из-за сложности в установлении характера длинномасштабных взаимодействий между макромолекулами полимера [46]. Поэтому для формулировки уравнений динамики макромолекулы используют дополнительные предположения, носящие характер гипотез. Наиболее часто вместо всей совокупности макромолекул в некотором объеме изучается движение одной макромолекулы, то есть одномолекулярное приближение, в среде образованной другими макромолекулами и растворителем (если он имеется) [46–49]. При этом необходимо также выдвинуть гипотезу о характере движения макромолекулы или о свойствах ее окружения.

После формулировки уравнений динамики макромолекулы нужно перейти к реологическому уравнению состояния, которое позволяет установить связь между макро- и микрохарактеристиками рассматриваемой системы уравнений, а также конкретизировать внутренние термодинамические параметры этой системы.

После того, как изложены микроструктурные представления в динамике полимерной жидкости, рассмотрим более подробно некоторые модели макромолекулы, так как выбор модели, вообще говоря, определяет уравнения динамики.

Модель Флори [50] считается наиболее подробной, так как при изучении свойств полимерной макромолекулы в условиях равновесия учитываются длины химических связей, углы между связями, изометрические состояния при вращении. Однако на практике движение макромолекул в потоках оказывается намного сложнее, чем в равновесии. Поэтому обычно используют более простые модели.

В модели Киркворда–Райзмана [51] – макромолекула состоит из точечных масс (бусинок) последовательно связанных, причем каждая последующая связь должна лежать на поверхности конуса с заданным углом раствора.

В модели Крамерса [52] – молекула состоит из линейных жестких стержней соединенных бусинками, которые представляют конечные участки молекулярной структуры. Эта модель оказалась популярной среди исследователей [8, 53–58], так как при некоторых дополнительных предположениях, о взаимодействии частиц со своим окружением, позволяет описывать реальные течения полимерных жидкостей.

В модели Слонимского–Каргина–Рауза [59–61] макромолекула состоит из свободных друг относительно друга бусинок и пружинок. Предельным случаем такой цепи является модель упругой гантели: две бусинки, соединенные упругой силой–пружинкой. Эта модель также часто используется для описания динамики растворов и расплавов линейных полимеров [17, 19, 62–71].

В перечисленных выше моделях окружение макромолекулы – жидкость с различными свойствами. Дои и Эдвардсом [7, 72–75] был предложен другой подход к моделированию окружения макромолекулы. Ими введено представление о непроницаемой трубке, окружающей макромолекулу. Эта трубка моделирует топологические ограничения поперечному движению каждой макромолекулы, состоящей из нерастяжимых свободно сочлененных элементов, со стороны соседних макромолекул. То есть макромолекула в целом может совершать только продольные движения в трубке – рептационные движения, если скорости деформаций достаточно малы, а характерное время течения велико. В случае течений с интенсивными деформациями, когда нельзя пренебречь растяжимостью макромолекул в целом и их субцепей, вводятся различ-

ные механизмы обновления трубок. Полученные на основе этой модели реологические уравнения состояния для монодисперсных систем удовлетворительно описывают многочисленные экспериментальные данные [74, 76, 77]. Предпринимались также попытки включения в молекулярную теорию эффектов полидисперсности [78, 79].

1.3. Уравнения динамики макромолекулы

Рассмотрим в качестве модели полимерной макромолекулы модель Слонимского–Каргина–Рауза: молекула состоит из последовательно соединенных бусинок и пружинок. Бусинки или броуновские частицы моделируют движение достаточно больших участков полимерной цепи, а пружинки – энтропийную упругость этой цепи. Под действием сил, приложенных к бусинкам, модельная макромолекула, из-за присущей ей упругости, деформируется и одновременно релаксирует. Тогда уравнения динамики взаимодействующих гантелей относительно релаксирующей среды представляют собой уравнения движения броуновских частиц, связанных упругими силами

$$m \frac{d}{dt} u_i^\alpha = P_i^\alpha + F_i^\alpha + \Phi_i^\alpha, \quad \alpha = \overline{0, N}, \quad (1.11)$$

где u_i^α – скорость частицы с номером α .

Это уравнение утверждает, что произведение массы бусинки на ее ускорение равно сумме всех сил действующих на эту бусинку, а именно

P_i^α – силы гидродинамического трения, F_i^α – внутримолекулярной упругой силы, Φ_i^α – силы, связанной с броуновским движением (слу-

чайная сила). Входящие в правую часть уравнения силы P_i^α , F_i^α и Φ_i^α зависят от свойств среды.

В разбавленных растворах, где звенья полимерной цепи свободно двигаются в окружающей массе молекул растворителя, сила гидродинамического увлечения имеет вид закона трения Стокса

$$P_i^\alpha = -\zeta \left(u_i^\alpha - \nu_{ij} r_j^\alpha \right), \quad (1.12)$$

согласно которому сила пропорциональна разности скорости α -той бусинки и невозмущенной скорости растворителя в точке нахождения этой бусинки. Здесь r_j^α – j -тая компонента радиуса–вектора α -той бусинки. Считается, что коэффициент трения бусинки ζ – скаляр. Закон Стокса учитывает только внешнюю вязкость, связанную с трением бусинок об окружающую жидкость.

Кроме того, в теориях разбавленных растворов считается, что имеет место максвелловское распределение скоростей, то есть при тепловом равновесии не происходит в среднем изменения числа молекул, относительно скорости растворителя, взятой в центре масс полимерной молекулы. Если принять это, то выражение для броуновской силы сведется к известному выражению [80]:

$$\Phi_i^\alpha = -T \frac{\partial}{\partial x_i} \ln W, \quad (1.13)$$

где W – функция плотности вероятности, определяет плотность вероятности того, что отдельные молекулы в полимерной цепи находятся в заданной конфигурации; T – температура.

В концентрированной полимерной системе равновесное состояние также можно считать изотропным, но в случае ненулевых градиентов скорости макромолекулярные клубки вытягиваются вдоль потока и среда становится анизотропной. Возникающее при этом рептационное движение согласуется с наблюдаемым значительным отклонением от изотропного максвелловского распределения скоростей. Это приводит к тому, что броуновскую силу следует считать анизотропной, а коэффициент трения ζ в законе Стокса – тензорной величиной (обозначим ζ_{ij}), которая может быть задана, в зависимости от выбора модели макромолекулы, различными способами [8, 19, 53–58, 66, 67].

В случае, когда макромолекулу моделируют гантелью, выражение для ζ_{ij} имеет вид

$$\zeta_{ik}^{-1} = \frac{1}{\zeta} \left((1 - \alpha) \delta_{ik} + \alpha n_i n_k \right), \quad (1.14)$$

где n_i – составляющая единичного вектора, соединяющего две соседние бусинки. Аналогичный закон трения был использован Гизекусом [20], а также Волковым и Виноградовым [19, 67]. В случае учета наведенной анизотропии, анизотропию подвижности рассматриваемой макромолекулы можно задать с помощью тензорного коэффициента трения, для которого используется выражение, соответствующее, как показано [13, 54], условию самосогласования для тензора анизотропии a_{ik} :

$$\zeta_{ik}^{-1} = \frac{1}{\zeta} \left(\delta_{ik} + 3\beta \left(a_{ik} - \frac{a_{ll}}{3} \delta_{ik} \right) + \kappa a_{ll} \delta_{ik} \right), \quad (1.15)$$

где ζ – коэффициент трения (для сферических частиц $\zeta = 6\pi R\eta_p$, R – радиус частицы, η_p – вязкость растворителя); β и κ – скалярные коэффициенты анизотропии, учитывающие изотропный и анизотропный вклады в зависимость ζ_{ik}^{-1} от a_{ik} ; δ_{ik} – символ Кронекера; a_{ik} – симметричный тензор второго ранга, описывающий отклонение статистически неравновесной системы от состояния равновесия.

Таким образом, теории для разбавленных растворов и концентрированных растворов и расплавов можно сформулировать с единой позиции, учитывая в последнем случае тот факт, что силу гидродинамического трения (1.12) и броуновскую случайную силу (1.13) следует считать анизотропными. В дальнейшем изложении рассматриваются концентрированные растворы и расплавы линейных полимеров.

Выражение для упругой силы имеет вид [21]:

$$F_i^\alpha = -2T\mu A_{\alpha\gamma} r_i^\gamma, \quad (1.16)$$

то есть в первом приближении соседние частицы действуют друг на друга с силой пропорциональной расстоянию между ними. Здесь $2T\mu$ – коэффициент упругости модельной пружинки, μ – коэффициент пропорциональности; $A_{\alpha\gamma}$ – силовая матрица, которая имеет вид

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -1 & 1 \end{pmatrix}.$$

Учет большого числа бусинок в уравнениях динамики, как известно, приводит к появлению целого спектра времен релаксации у полимерной среды. Если ограничиться рассмотрением самого медленного релаксационного процесса, можно рассмотреть одну гантель, находящуюся в вязкой жидкости с постоянными градиентами скорости v_{ij} .

Пусть r' , r'' и u' , u'' – радиусы–векторы и скорости бусинок гантели, соответственно. Тогда в безынерционном случае ($m = 0$) уравнения движения (1.11) сводятся к уравнениям баланса сил, которые перепишутся

$$-2T \mu(r'' - r') + \zeta_{ij} (v_{jk} r''_k - w''_j) - T \frac{\partial}{\partial r''_i} \ln W = 0, \quad (1.17)$$

$$-2T \mu(r' - r'') + \zeta_{ij} (v_{jk} r'_k - w'_j) - T \frac{\partial}{\partial r'_i} \ln W = 0, \quad (1.18)$$

где $w_j^\alpha = \int u_j^\alpha f\{du\}$ – средняя скорость бусинки с номером α .

Для отыскания и исследования аналитического решения системы (1.17), (1.18) удобно перейти к новым координатам – нормальным, установление которых позволяет определить время релаксации полимерной системы и записать релаксационные уравнения для термодинамических внутренних переменных. Нормальные координаты задаются

$$\rho_i = \frac{1}{\sqrt{2}}(r'_i - r''_i), \quad \rho_i^\circ = \frac{1}{\sqrt{2}}(r'_i + r''_i), \quad (1.19)$$

где ρ_i – описывает относительное движение бусинок, ρ_i° – движение центра тяжести гантели. Тогда $\Psi_i^\alpha = \dot{\rho}_i^\alpha$ – скорость диффузии бусинки в введенной системе координат с учетом (1.19) принимает вид

$$\Psi_i = \frac{1}{\sqrt{2}}(w_i'' - w_i'), \quad \Psi_i^\circ = \frac{1}{\sqrt{2}}(w_i'' + w_i'), \quad (1.20)$$

где Ψ_i – относительная скорость диффузии бусинок, Ψ_i° – скорость диффузии центра тяжести гантели.

Если сложить и вычесть уравнения (1.17) и (1.18) получим следующие соотношения

$$\zeta_{ij} (v_{jk} \rho_k^\circ - \Psi_j^\circ) - T \frac{\partial}{\partial \rho_i} \ln W = 0,$$

$$4T\mu\rho_i + \zeta_{ij} (\Psi_j - v_{jk} \rho_k) + T \frac{\partial}{\partial \rho_i} \ln W = 0.$$

Из последних уравнений легко определяются Ψ_j и Ψ_j° :

$$\Psi_j = v_{jk} \rho_k - 4T\mu\zeta_{jk}^{-1} \rho_k - T\zeta_{jk}^{-1} \frac{\partial}{\partial \rho_k} \ln W, \quad (1.21)$$

$$\Psi_j^\circ = v_{jk} \rho_k^\circ - T\zeta_{jk}^{-1} \frac{\partial}{\partial \rho_k} \ln W, \quad (1.22)$$

где ζ_{jk}^{-1} – операция обращения тензора.

После того как найдены Ψ_j и Ψ_j° , можно перейти к описанию диффузии гантели в потоке.

1.4. Корреляционные моменты функции распределения

Согласно общей теории броуновского движения [81] функция плотности вероятности удовлетворяет уравнению Смолуховского, которое для частиц одной гантели запишем в форме уравнения неразрывности

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \frac{\partial (w'_j W)}{\partial r'_j} + \frac{\partial (w''_j W)}{\partial r''_j} = 0.$$

В нормальных координатах это уравнение принимает вид

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \frac{\partial (\Psi_j^\circ W)}{\partial \rho_j^\circ} + \frac{\partial (\Psi_j W)}{\partial \rho_j} = 0.$$

Последнее уравнение с учетом (1.21), (1.22) описывает диффузию гантели в потоке вязкой жидкости. Тогда диффузия бусинок друг относительно друга определяется

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \frac{\partial (\Psi_j W)}{\partial \rho_j} = 0.$$

Подставляя в это уравнение найденное ранее выражение (1.21) для Ψ_j , получим диффузионное уравнение для функции плотности вероятности

$$\frac{\partial W}{\partial t} + v_{jk} \rho_k \frac{\partial W}{\partial \rho_j} - 2T\mu \zeta_{jk}^{-1} \rho_k \frac{\partial W}{\partial \rho_j} - 4T\mu \zeta_{jj}^{-1} W - T\zeta_{jk}^{-1} \frac{\partial^2 W}{\partial \rho_j \partial \rho_k} = 0. \quad (1.23)$$

Уравнение такого типа использовано в ряде работ [82, 83].

Известно, что наблюдаемые в экспериментах физические величины можно выразить через корреляционные моменты функции распределения, например, моменты второго порядка, характеризующие в среднем ориентацию гантели

$$\langle \rho_i \rho_k \rangle = \int W \rho_i \rho_k \{d\rho\}.$$

Тогда форму и ориентацию гантелей в потоке можно охарактеризовать следующим тензором [13]:

$$a_{ik} = \frac{\langle \rho_i \rho_k \rangle}{\langle \rho^2 \rangle_0} - \frac{1}{3} \delta_{ik}, \quad (1.24)$$

где $\langle \rho^2 \rangle_0$ – равновесное значение выражения $\langle \rho_1^2 \rangle + \langle \rho_2^2 \rangle + \langle \rho_3^2 \rangle$.

В стационарном случае неизвестные корреляционные моменты определяются с помощью функции распределения W , которая может быть найдена в виде разложения по $\vec{\rho}$, v_{ik} , в нестационарном случае – из диффузионного уравнения (1.23). Рассмотрим более подробно последний случай. Для этого умножим уравнение (1.23) на $\rho_i \rho_k$ и проинтегрируем по всем переменным. После стандартных преобразований получим релаксационное уравнение для корреляционных моментов в виде

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} \langle \rho_i \rho_k \rangle - v_{il} \langle \rho_l \rho_k \rangle - v_{kl} \langle \rho_l \rho_i \rangle + \\ & + \frac{\zeta^{-1}}{2\tau} \langle \rho_l \rho_k \rangle + \frac{\zeta^{-1}}{2\tau} \langle \rho_l \rho_i \rangle - \frac{\zeta^{-1}}{4\mu\tau} = 0 \quad , \end{aligned} \quad (1.25)$$

где $\tau = \zeta / (8T\mu)$ – время релаксации ориентационного процесса.

В равновесии $a_{ik} = 0$, тогда корреляционные моменты определяем из (1.24) с учетом $\langle \rho^2 \rangle_o = 3/(4\mu)$ имеем

$$\langle \rho_i \rho_k \rangle_o = \frac{1}{4\mu} \delta_{ik} .$$

Уравнение (1.25) раскрывает физический смысл введенных в пункте 1.2. внутренних переменных. Они оказываются корреляционными моментами переменных, входящих в реологическое уравнение состояния. Отметим, что тензорный коэффициент трения в законе Стокса выражается через корреляционные моменты функции распределения. Через моменты функции распределения можно также определить тензор напряжений, что будет сделано в последующем изложении.

1.5. Выражение для тензора напряжений

Рассмотрим систему взаимодействующих броуновских частиц, движущуюся в потоке вязкой жидкости. Введем макроскопические переменные для этой системы: $\rho(\vec{x}, t)$ – плотность, $\rho\vec{v}(\vec{x}, t)$ – плотность импульса, обычным способом [38, 84–86]:

$$\rho(\vec{x}, t) = m \sum_{\alpha} \langle \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha}(t)) \rangle$$

$$\rho v_k(\vec{x}, t) = m \sum_{\alpha} \langle u_k^{\alpha} \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha}(t)) \rangle ,$$

где \vec{x} – радиус–вектор выбранной точки объема, \vec{r}^{α} и u_k^{α} – радиус–вектор и вектор скорости частицы с номером α , суммирование выполняется по всем частицам, усреднение – по ансамблю реализаций случайной силы.

Для определения тензора напряжений воспользуемся стандартными методами [87], рассмотрим изменение плотности импульса

$$\frac{\partial \rho v_k}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x_i} m \sum_{\alpha} \langle u_i^{\alpha} u_k^{\alpha} \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha}(t)) \rangle +$$

$$+ m \sum_{\alpha} \left\langle \frac{d}{dt} u_k^{\alpha} \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha}(t)) \right\rangle . \quad (1.26)$$

Запишем правую часть этого соотношения, а именно второе слагаемое, в дивергентной форме. Для этого обращаясь к уравнению движения (1.11) умножаем его на $\delta(\vec{x} - \vec{r}(t))$, суммируем по всем частицам в объеме и усредняем по всевозможным реализациям случайной силы. При этом учитываем, что средняя сила, действующая на систему частиц со стороны жидкости, равна нулю

$$\sum_{\alpha} \langle P_i^{\alpha} + \Phi_i^{\alpha} \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha}(t)) \rangle = 0 .$$

Тогда второе слагаемое в (1.26) преобразуется следующим образом

$$m \sum_{\alpha} \left\langle \frac{du_i^{\alpha}}{dt} \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha}(t)) \right\rangle = \sum_{\alpha} \left\langle F_i^{\alpha} \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha}(t)) \right\rangle. \quad (1.27)$$

Далее разлагаем формально δ -функцию в ряд Тейлора около центра масс α -той макромолекулы \vec{q}^{α} , ограничиваясь двумя первыми членами разложения

$$\delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha}) = \delta(\vec{x} - \vec{q}^{\alpha}) - \delta(r_i^{\alpha} - q_i^{\alpha}) \frac{\partial}{\partial x_i} \delta(\vec{x} - \vec{q}^{\alpha}). \quad (1.28)$$

Подставляя (1.28) в (1.27) и учитывая сделанные при этом предположения, приводим (1.26) к виду

$$\frac{\partial \rho v_k}{\partial t} = nm \sum_{\alpha} \left\langle (u_k^{\alpha} - v_k)(u_i^{\alpha} - v_i) \right\rangle + \rho v_i v_k + n \frac{\partial}{\partial x_i} \sum_{\alpha} \left\langle F_k r_i \right\rangle,$$

где $n = \sum_{\alpha} \langle \delta(\vec{x} - \vec{q}) \rangle$ – плотность числа макромолекул в объеме.

Вычитая из последнего соотношения конвективный перенос импульса $\partial(\rho v_i v_k)/\partial x_i$ находим выражение для тензора напряжений

$$\sigma_{ik} = -n \sum_{\alpha} \left\langle m(u_k^{\alpha} - v_k)(u_i^{\alpha} - v_i) + \left\langle F_k r_i \right\rangle \right\rangle.$$

Полагая, что выполняется локально-равновесное распределение по скоростям, получим

$$\sigma_{ik} = -2nT\delta_{ik} + n \sum_{\alpha} \langle F_k r_i \rangle.$$

Переходя к нормальным координатам, запишем полученное соотношение для σ_{ik} через корреляционные моменты системы в виде

$$\sigma_{ik} = -2nT\delta_{ik} + 4nT\mu \langle \rho_i \rho_k \rangle. \quad (1.29)$$

Таким образом, получили известное выражение для тензора напряжений [88].

1.6. Реологическая модель

Полученное релаксационное уравнение для корреляционных моментов (1.25) и выражение для тензора напряжений (1.29) образуют реологическое уравнение состояния для нелинейной анизотропной вязкоупругой жидкости. Эти уравнения, записанные в виде (1.25), (1.29), являются частным случаем уравнений, полученных ранее и исследованных в работах [12, 89–96].

В случае, когда выражение для тензорного коэффициента трения в законе Стокса (1.12) имеет вид (1.14), наличие члена $n_i n_k$ не позволяет записать реологическое уравнение состояния (1.25), (1.29) в замкнутой форме. Однако используются различные процедуры [19, 66, 67], посредством которых это можно сделать.

Для рассматриваемого в работе случая, когда ζ_{ij} определяется (1.15) с учетом (1.24), система уравнений (1.25), (1.29) оказывается замкнутой и ее можно записать в следующем виде

$$\sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + 3\frac{\eta_o}{\tau_o}a_{ik}, \quad (1.30)$$

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt}a_{ik} - v_{ij}a_{jk} - v_{kj}a_{ji} + \\ & + \frac{1 + (\kappa - \beta)I}{\tau_o}a_{ik} = \frac{2}{3}\gamma_{ik} - \frac{3\beta}{\tau_o}a_{ij}a_{jk}, \end{aligned} \quad (1.31)$$

где τ_o и $\eta_o = nT\tau_o$ – начальные время релаксации и значение сдвиговой вязкости, $I = a_{jj}$ – след тензора анизотропии.

Выражения (1.30), (1.31) образуют реологическое уравнение состояния нелинейной вязкоупругой анизотропной жидкости с параметрами η_o , τ_o , β и κ . Размерные параметры η_o , τ_o оценивались по формулам [23]:

$$\eta_o(c, M) = \eta_o(c^*, M^*) \left(\frac{c}{c^*} \right)^{4,5} \left(\frac{M}{M^*} \right)^{3,4}, \quad \tau_o = \frac{\eta_o}{nT}, \quad (1.32)$$

где c^* , M^* – некоторые постоянные.

Следует отметить, что эти уравнения получены ранее [23] как нулевое приближение молекулярной теории вязкоупругости по имеющимся малым параметрам на случай учета наведенной анизотропии и в случае изотропной релаксации ($\beta = 0$) из (1.30), (1.31) получается структурно–феноменологическая модель Покровского–Виноградова [17, 68–71]:

$$\sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + 3\frac{\eta}{\tau}\left(\zeta_{ik} - \frac{1}{3}\delta_{ik}\right),$$

$$\frac{d}{dt}\zeta_{ik} - v_{ij}\zeta_{jk} - v_{kj}\zeta_{ji} = \frac{1}{\tau}\left(\zeta_{ik} - \frac{1}{3}\delta_{ik}\right),$$

$$\tau = \frac{\tau_o}{1 + \kappa(\zeta_{ss} - 1)},$$

где время релаксации τ рассматривалось как функция первого инварианта тензора напряжений:

$$D = 3(\zeta_{ss} - 1) = \frac{\tau_o}{\eta_o}(\sigma_{ss} + 3p).$$

Коэффициент сдвиговой вязкости η зависит от первого инварианта тензора напряжений также как время релаксации

$$\frac{\eta}{\eta_o} = \frac{\tau}{\tau_o} = \left(1 + \frac{1}{3}D\right).$$

Приведенная модель использовалась для расчета вискозиметрических течений и пульсирующих течений в круглой трубе [71], а также при изучении сложных неоднородных течений полимерной жидкости [70]. Отметим, что эта модель в силу характера приближения не описывает всех особенностей течений линейных полимеров. Однако качество модели существенно улучшается в случае учета параметра наведенной анизотропии β [23], что будет показано в следующих главах.

ГЛАВА 2. ТЕЧЕНИЕ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПРОСТОМ СДВИГЕ

Цель этой главы состоит в проверке на адекватность полученной ранее реологической модели. Для этого рассмотрен случай стационарного однородного сдвигового течения. Получены зависимости различных макроскопически наблюдаемых величин от параметров модели. Проведено сопоставление расчетных и экспериментальных данных.

2.1. Вискозиметрические течения

Как уже отмечалось ранее реологическую модель (1.30), (1.31), замыкающую уравнения движения, можно использовать для численного исследования течений полимеров при различных режимах их деформирования. Для проверки любой модели на соответствие реальным течениям полимерной жидкости следует начинать с наиболее простых течений. Это приводит к изучению различного типа течений (однородные и неоднородные, стационарные и нестационарные, линейные и нелинейные), реализуемых в вискозиметрах различных конструкций [97], так называемых вискозиметрических течений. Эти течения являются стационарными (тензоры градиентов скорости – известные функции времени) и однородными.

Наиболее изученный случай вискозиметрического течения – простой сдвиг или течение Куэтта. Течение жидкости наблюдают между двумя параллельными плоскостями, причем одну из плоскостей перемещают с постоянной скоростью до тех пор, пока не установится постоянный градиент скорости. Это позволяет измерить три величины – первую и вторую разности нормальных напряжений и сдвиговое напряжение. Экспериментальные данные о стационарном однородном сдвиговом течении представляют в виде трех функций: коэффициенты первой и

второй разностей нормальных напряжений Ψ_1 , Ψ_2 и сдвиговой вязкости η , которые зависят от скорости сдвига $\dot{\nu}$:

$$\begin{aligned}\sigma_{12} &= \eta(\dot{\nu})\dot{\nu}, & N_1 &= \sigma_{11} - \sigma_{22} = \Psi_1(\dot{\nu})\dot{\nu}^2, \\ N_2 &= \sigma_{22} - \sigma_{33} = \Psi_2(\dot{\nu})\dot{\nu}^2.\end{aligned}\quad (2.1)$$

Многочисленные опытные данные по сдвиговому деформированию растворов и расплавов линейных полимеров [98–121] показывают что сдвиговая вязкость, коэффициенты первой и второй разностей нормальных напряжений являются убывающими функциями скорости сдвига, причем Ψ_1 – положительна, Ψ_2 – отрицательна, а по величине много меньше, чем Ψ_1 ; сдвиговое напряжение σ_{12} – возрастающей функцией скорости сдвига; Ψ_2/Ψ_1 является малой величиной, зависимость которой от скорости сдвига пока экспериментально мало изучена.

Функции η , Ψ_1 , Ψ_2 устанавливают связь между напряженным и деформированным состоянием системы. Они определяются природой жидкости и не зависят от режима течения. Величины коэффициентов первой и второй разностей нормальных напряжений характеризуют упругость жидкости. Точное математическое описание этих функций помогает определить основные реологические параметры, характеризующие свойства материала, а также установить корреляцию этих параметров с молекулярной массой, молекулярно–массовым распределением и молекулярной структурой полимера.

2.2. Зависимость компонент тензора анизотропии от скорости сдвига

Особенностью реологического уравнения состояния является анизотропия релаксационного процесса, когда различные компоненты тензора a_{ik} приближаются с различными скоростями к равновесным значениям. При простом сдвиге тензор градиентов скорости имеет вид

$$[v_{ik}] = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} v_{12}(t) \quad (2.2)$$

В стационарном случае, когда $v_{12} = const$, выражения для ненулевых компонент тензора анизотропии a_{ik} с точностью до членов третьего порядка по v_{12} можно получить из (1.31) методом последовательных приближений. Для этого перепишем (1.31) в следующем виде

$$a_{ik} = \frac{2}{3} \tau_o \gamma_{ik} + \tau_o (v_{ij} a_{jk} + v_{kj} a_{ji}) - (\kappa - \beta) I a_{ik} - 3\beta a_{ij} a_{jk}. \quad (2.3)$$

В первом приближении полагаем $I = 0$, тогда $a_{ik} = 2\tau_o \gamma_{ik} / 3$. Поставляя эти выражения в (2.3), получим соотношение для компонент a_{ik} во втором приближении

$$a_{ik} = \frac{2}{3} \tau_o \left(\gamma_{ik} + \tau_o (v_{ij} \gamma_{jk} + v_{kj} \gamma_{ji}) - 2\tau_o \beta \gamma_{ij} \gamma_{jk} \right), \quad I = \frac{4}{3} \tau_o^2 \gamma_{ij} \gamma_{ji}.$$

Применяя предыдущие рассуждения к последним выражениям, получим следующее разложение для a_{ik} :

$$a_{ik} = \frac{2}{3} \tau_o (\gamma_{ik} + \tau_o (v_{il} \gamma_{lk} + v_{kl} \gamma_{li} - 2\beta \gamma_{ij} \gamma_{jk})) + \tau_o^2 (v_{ij} (v_{jl} \gamma_{lk} + v_{kl} \gamma_{lj}) + v_{kj} (v_{jl} \gamma_{li} + v_{il} \gamma_{lj}) - 2\beta (v_{ij} \gamma_{jl} \gamma_{lk} + v_{kj} \gamma_{jl} \gamma_{li}) - 4(\kappa - \beta) v_{il} \gamma_{li} \gamma_{ik} - 2\beta \gamma_{ij} (v_{jl} \gamma_{lk} + v_{kl} \gamma_{lj}) - 2\beta (v_{il} \gamma_{lj} + v_{jl} \gamma_{li}) \gamma_{jk}).$$

Из последнего соотношения находим выражения для ненулевых компонент тензора a_{ik} :

$$a_{11} = \frac{(2 - \beta)}{3} (\tau_o v_{12})^2, \quad a_{12} = \frac{\tau_o v_{12}}{3} - \frac{(7\beta + 2\kappa)}{9} (\tau_o v_{12})^3, \\ a_{22} = -\frac{\beta}{3} (\tau_o v_{12})^2. \quad (2.4)$$

На основании (2.4) можно сделать вывод, что параметры β и κ отвечают за нелинейные свойства системы (1.30), (1.31), причем параметр β сказывается уже во втором порядке по градиентам скорости, а κ – лишь в третьем. Эти соотношения также могут служить для определения β и κ при малых значениях градиента скорости v_{12} . При больших значениях градиента скорости вычисление компонент тензора анизотропии по формулам (2.4) приводит к большим погрешностям. Поэтому далее рассмотрим поведение реологической модели (1.30), (1.31), при произвольных значениях градиента скорости. Тогда из (1.31) получаем систему нелинейных алгебраических уравнений

$$\begin{aligned}
a_{11} &= 2\tau_N s a_{12} - 3\beta\tau_N (a_{11}^2 + a_{12}^2), \\
a_{22} &= -3\beta\tau_N (a_{22}^2 + a_{12}^2), \\
a_{12} &= \frac{\tau_N}{3} s + \tau_N s a_{22} - 3\beta\tau_N a_{12} (a_{11} + a_{22}),
\end{aligned} \tag{2.5}$$

где $\tau_N = 1/(1 + (\kappa - \beta)I)$, $I = a_{11} + a_{22}$ – след тензора анизотропии, $s = \tau_o v_{12}$ – безразмерная скорость сдвига.

Компоненты a_{11} , a_{12} и $a_{11} - a_{22}$ можно определить из (2.5) методом последовательных приближений [122, 123]. Для реализации этого метода система (2.5) записывалась в виде операторного уравнения

$$\Phi(x) = 0,$$

$$\begin{aligned}
\text{где } x &= (\tau_N, a_{11}, a_{12}, a_{22})^T, \quad \Phi(x) = (f_1(x), f_2(x), f_3(x), f_4(x))^T, \\
f_1(x) &= \tau_N - 1/(1 + (\kappa - \beta)I), \quad f_2(x) = a_{11} - 2\tau_N s a_{12} - 3\beta\tau_N (a_{11}^2 + a_{12}^2), \\
f_3(x) &= a_{22} + 3\beta\tau_N (a_{22}^2 + a_{12}^2), \quad f_4(x) = a_{12} - \frac{\tau_N}{3} s - \tau_N s a_{22} + 3\beta\tau_N a_{12} (a_{11} + a_{22}).
\end{aligned}$$

Начальное приближение выбиралось из условия $I = 0$: $x^o = (1, 0, s/3, 0)^T$. Последующие приближения определялись по правилу

$$x^{i+1} = \tilde{\Phi}(x^i),$$

где $\tilde{\Phi}(x) = x - t\Phi(x)$; t – релаксационный параметр.

Вычисления проводились до тех пор, пока соблюдалось условие

$$\|x^{i+1} - x^i\| > \varepsilon,$$

$$\text{где } \|x\| = \left(\sum_{i=1}^4 |x_i|^2 \right)^{1/2}, \quad \varepsilon = 10^{-9}.$$

Для оценки погрешности метода производился повторный пересчет с $\varepsilon = 10^{-10}$ и проверялось условие

$$\frac{\|x^{i+1} - x^i\|}{\|x^{i+1}\|} < 10^{-2},$$

после выполнения которого счет прекращался.

Известно, что для сходимости метода достаточно выполнения условия

$$\|\tilde{\Phi}'(x^*)\| < 1,$$

которое обеспечивалось выбором релаксационного параметра. Здесь

$$x^* - \text{ решение операторного уравнения, } \|\tilde{\Phi}'(x)\| = \left(\sum_{i,j=1}^4 |\tilde{f}_{ij}|^2 \right)^{1/2},$$

$$\tilde{\Phi}'(x) = E - t\Phi'(x), \quad E - \text{ единичная матрица и}$$

$$\Phi'(x) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1(x)}{\partial \tau_N} & \frac{\partial f_1(x)}{\partial a_{11}} & \frac{\partial f_1(x)}{\partial a_{12}} & \frac{\partial f_1(x)}{\partial a_{22}} \\ \frac{\partial f_2(x)}{\partial \tau_N} & \frac{\partial f_2(x)}{\partial a_{11}} & \frac{\partial f_2(x)}{\partial a_{12}} & \frac{\partial f_2(x)}{\partial a_{22}} \\ \frac{\partial f_3(x)}{\partial \tau_N} & \frac{\partial f_3(x)}{\partial a_{11}} & \frac{\partial f_3(x)}{\partial a_{12}} & \frac{\partial f_3(x)}{\partial a_{22}} \\ \frac{\partial f_4(x)}{\partial \tau_N} & \frac{\partial f_4(x)}{\partial a_{11}} & \frac{\partial f_4(x)}{\partial a_{12}} & \frac{\partial f_4(x)}{\partial a_{22}} \end{bmatrix} =$$

$$= \begin{bmatrix} 1 & \frac{\kappa - \beta}{[1 + (\kappa - \beta)(a_{11} + a_{22})]^2} & 0 & \frac{\kappa - \beta}{[1 + (\kappa - \beta)(a_{11} + a_{22})]^2} \\ 3\beta(a_{11}^2 + a_{12}^2) - 2sa_{12} & 6\beta\tau_N a_{12} + 1 & 6\beta\tau_N a_{12} - 2s\tau_N & 0 \\ 3\beta(a_{12}^2 + a_{22}^2) & 0 & 6\beta\tau_N a_{22} & 6\beta\tau_N a_{22} + 1 \\ 3\beta a_{12}(a_{11} + a_{22}) - sa_{22} \frac{s}{3} & 3\beta\tau_N a_{12} & \beta a_{12}(a_{11} + a_{22}) + 1 & 3\beta\tau_N a_{12} - s\tau_N \end{bmatrix}$$

При проведении численных расчетов, по описанному алгоритму, значения концентрации, молекулярной массы M/M^* и начальной сдвиговой вязкости $\eta_o(c^*, M^*)$ принимались равными 1. Результаты для a_{11} , a_{12} и $a_{11} - a_{22}$ при различных значениях β и κ , показаны на рис. 2.1–2.3. На рисунках видно, что a_{11} , a_{12} , $a_{11} - a_{22}$ являются возрастающими функциями скорости сдвига, причем β и κ не влияют на наклоны кривых, однако с их увеличением значения a_{11} , a_{12} , $a_{11} - a_{22}$ уменьшаются.

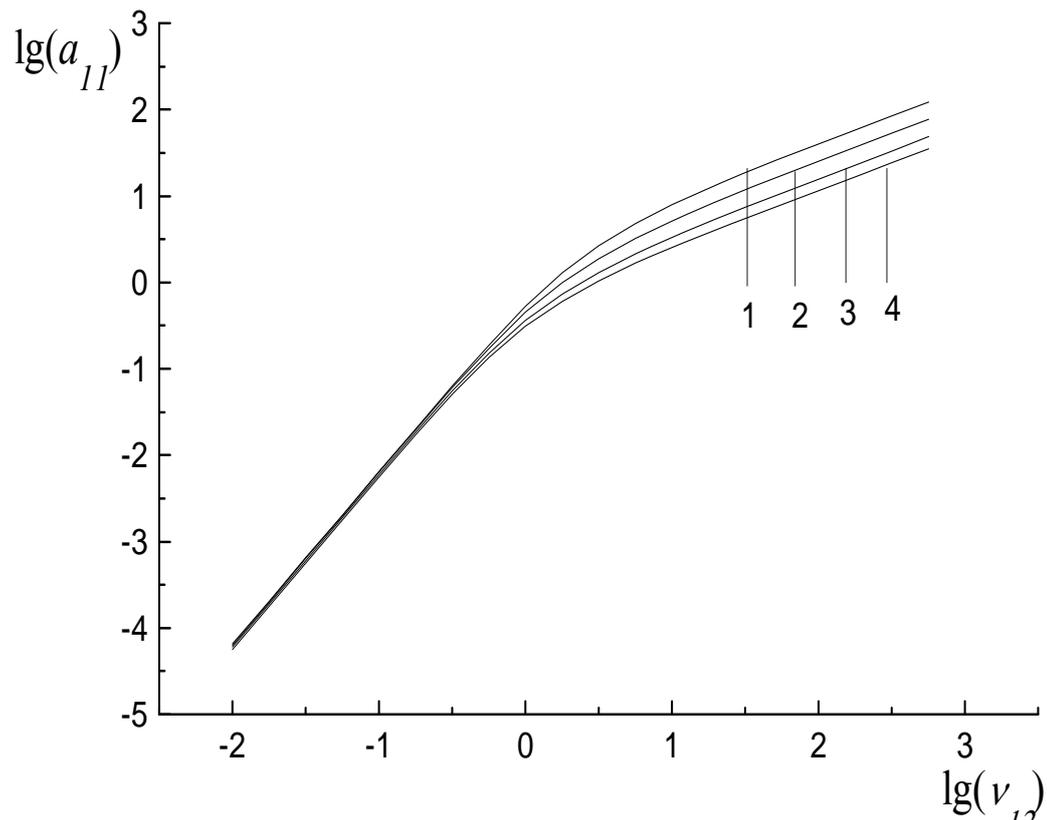


Рис. 2.1. Компонента a_{11} тензора анизотропии как функция скорости сдвига при $\kappa = 0,07$, $\beta = 0,05$ (1); $\kappa = 0,15$, $\beta = 0,1$ (2); $\kappa = 0,3$, $\beta = 0,2$ (3); $\kappa = 0,4$, $\beta = 0,3$ (4)

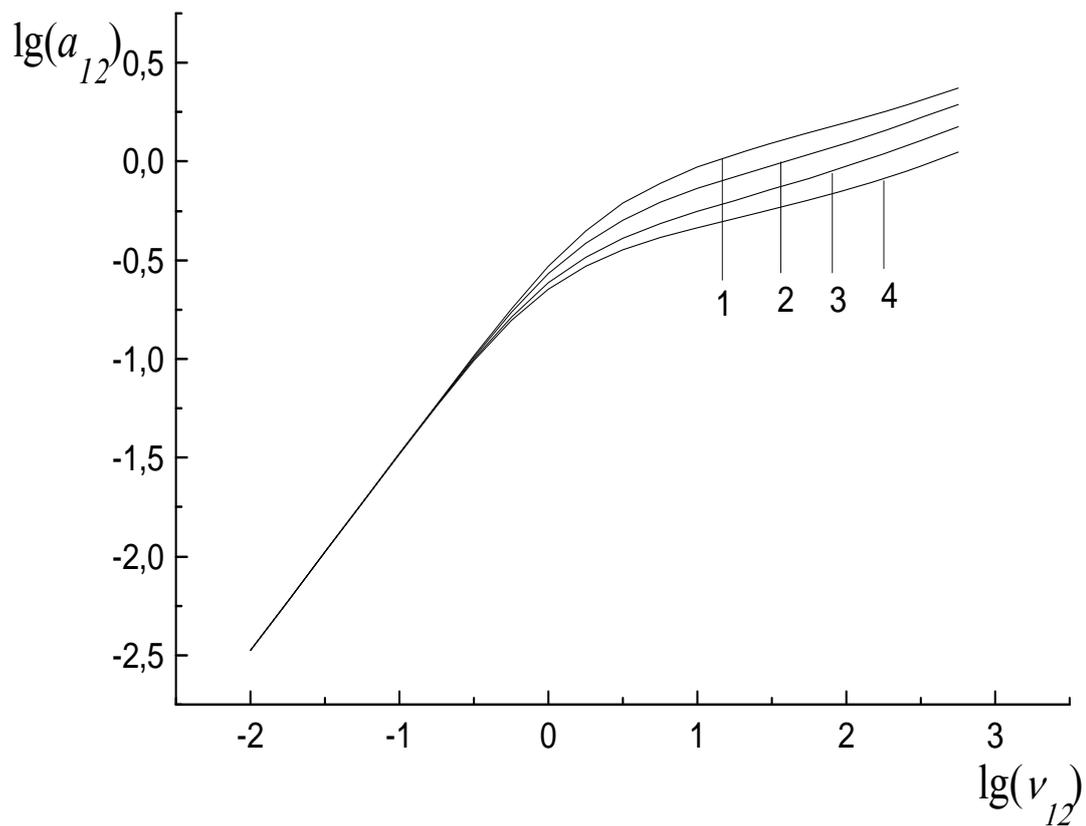


Рис. 2.2. Компонента a_{12} тензора анизотропии как функция скорости сдвига при $\kappa = 0,07$, $\beta = 0,05$ (1); $\kappa = 0,15$, $\beta = 0,1$ (2); $\kappa = 0,3$, $\beta = 0,2$ (3); $\kappa = 0,4$, $\beta = 0,3$ (4)

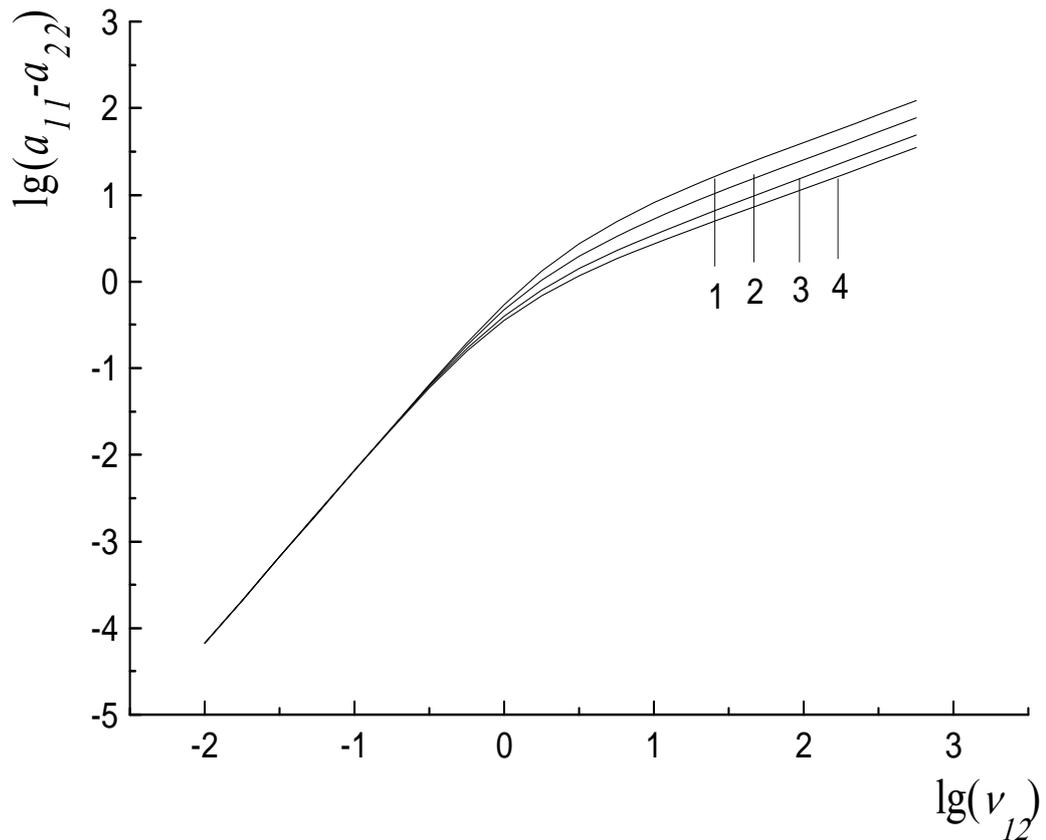


Рис. 2.3. Зависимость $a_{11} - a_{22}$ от скорости сдвига при $\kappa = 0,07$, $\beta = 0,05$ (1); $\kappa = 0,15$, $\beta = 0,1$ (2); $\kappa = 0,3$, $\beta = 0,2$ (3); $\kappa = 0,4$, $\beta = 0,3$ (4)

Как уже говорилось, компоненты тензора a_{ik} можно находить непосредственно из системы (2.5). Однако в дальнейших расчетах это оказывается неудобным. Поэтому без ущерба для точности проводимых вычислений можно оценить компоненты тензора a_{ik} так, чтобы при малых значениях v_{12} были справедливы соотношения (2.4), а при $v_{12} \gg 1$ выполнялось $a_{11} \sim v_{12}^{\lambda_{11}}$, $a_{12} \sim v_{12}^{\lambda_{12}}$, $a_{11} - a_{22} \sim v_{12}^{\lambda_{13}}$, где $\lambda_{li} = A_{li}\bar{\beta} + B_{li}\bar{\kappa} + C_{li}$, ($i = \overline{1,3}$). Тогда выражения для ненулевых компонент тензора анизотропии a_{11} , a_{12} и $a_{11} - a_{22}$ можно записать в следующем виде

$$\begin{aligned}
a_{11} &= \frac{(2-\beta)(\tau_o v_{12})^2}{3\left(1+g_1(\beta,\kappa)(\tau_o v_{12})^{2-\lambda_{11}}\right)}, \\
a_{12} &= \frac{\tau_o v_{12}}{3\left(1+g_2(\beta,\kappa)(\tau_o v_{12})^{1-\lambda_{12}}\right)}, \\
a_{11} - a_{22} &= \frac{2(\tau_o v_{12})^2}{3\left(1+g_3(\beta,\kappa)(\tau_o v_{12})^{2-\lambda_{13}}\right)},
\end{aligned} \tag{2.6}$$

где $g_i = A_i\beta + B_i\kappa + C_i$; $A_{li}, B_{li}, C_{li}, A_i, B_i, C_i, (i=\overline{1,3})$ – неопределенные коэффициенты, для определения которых использовался метод наименьших квадратов.

Процедура вычислений осуществлялась следующим образом:

1. находили λ_{li} :

- параметры β и κ варьировали от 0 до 1, учитывая $\beta < \kappa$;
- для соответствующих значений β и κ методом последовательных приближений решали систему (2.5) при $v_{12} \gg 1$, откуда находили компоненты тензора анизотропии;
- по стандартным формулам определяли A_{li}, B_{li}, C_{li} ;

2. вычисляли g_i по аналогии с λ_{li} .

Численные результаты расчетов таковы: $\lambda_{11} = 0,58$, $A_1 = 1,52$, $B_1 = 0,06$, $C_1 = 0,17$, $\lambda_{12} = 0,18$, $A_2 = 2,9$, $B_2 = -0,69$, $C_2 = 0,31$, $\lambda_{13} = 0,61$, $A_3 = 2,36$, $B_3 = 0,05$, $C_3 = 0,16$.

Чтобы убедиться в пригодности выражений (2.6) для описания зависимости ненулевых компонент тензора анизотропии от скорости сдвига, сравним результаты расчетов полученные из решения системы (2.5)

и по скейлинговым соотношениям (2.6) для различных значений β и κ . На рис. 2.4–2.15 показаны зависимости a_{ik} от V_{12} , откуда видно их удовлетворительное совпадение.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что в дальнейшем для определения ненулевых компонент тензора анизотропии вместо системы уравнений (2.5) можно использовать скейлинговые соотношения (2.6).

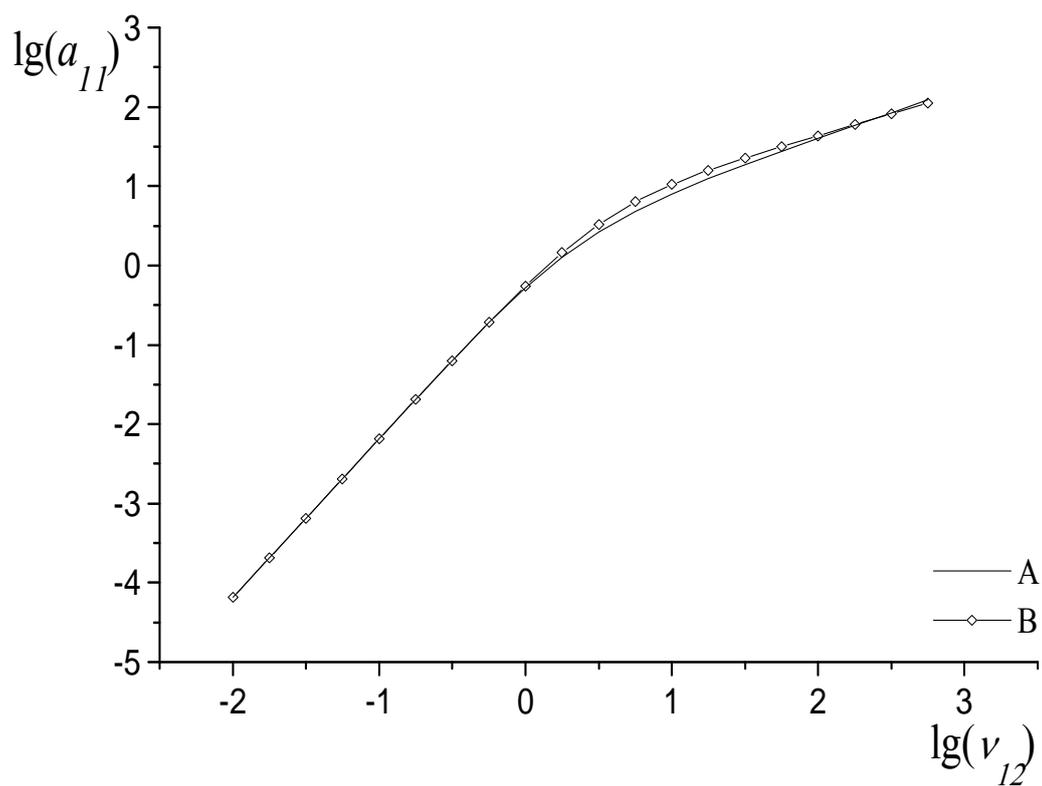


Рис. 2.4. Сравнение точной (кривая А) и приближенной (кривая В) зависимостей компоненты a_{11} тензора анизотропии от скорости сдвига при $\kappa = 0,07$, $\beta = 0,05$

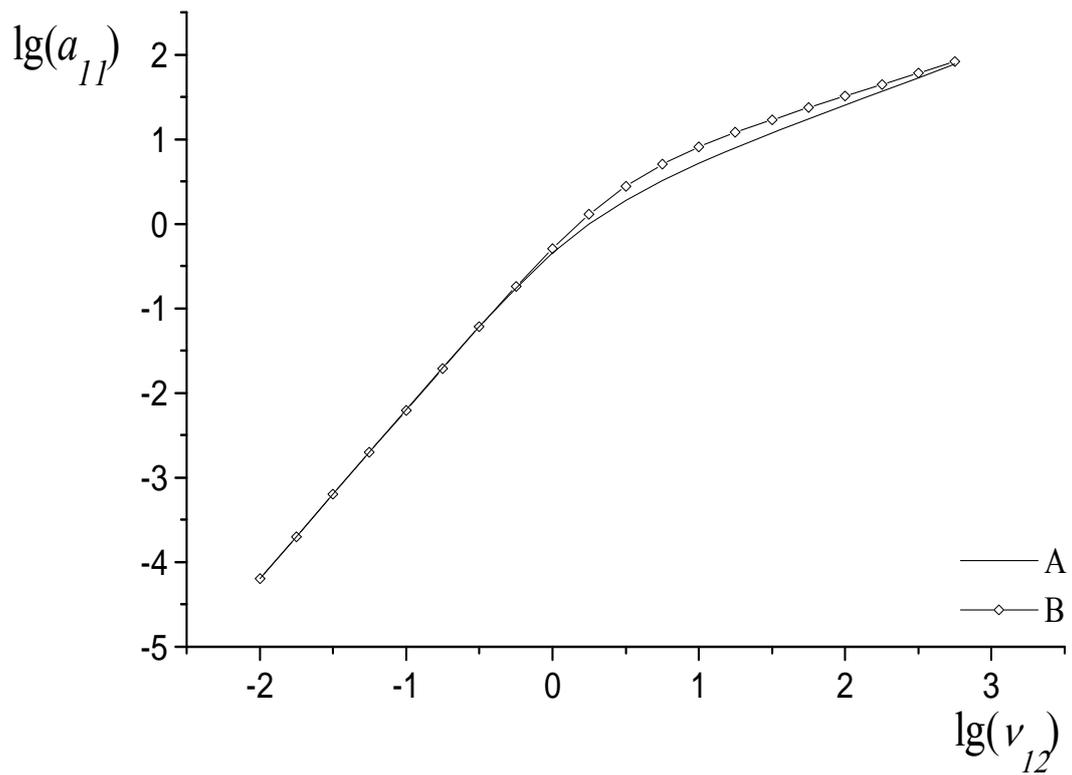


Рис. 2.5. Сравнение точной (кривая А) и приближенной (кривая В) зависимостей компоненты a_{11} тензора анизотропии от скорости сдвига при $\kappa = 0,15$, $\beta = 0,1$

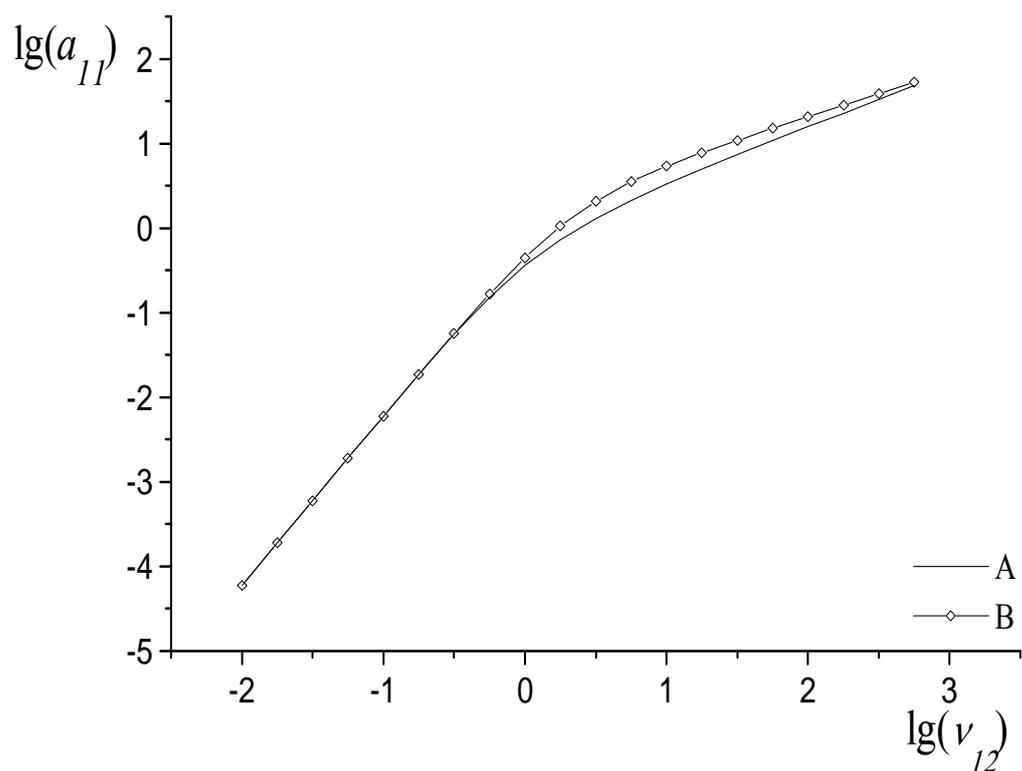


Рис. 2.6. Сравнение точной (кривая А) и приближенной (кривая В) зависимостей компоненты a_{11} тензора анизотропии от скорости сдвига при $\kappa = 0,3$, $\beta = 0,2$

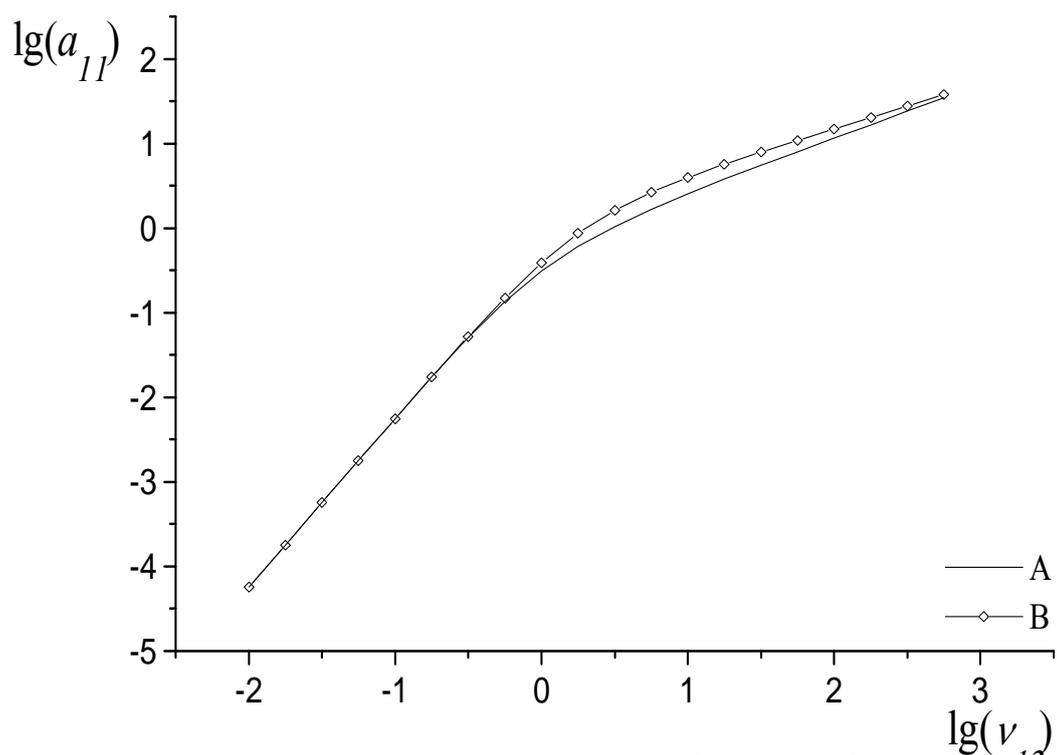


Рис. 2.7. Сравнение точной (кривая А) и приближенной (кривая В) зависимостей компоненты a_{11} тензора анизотропии от скорости сдвига при $\kappa = 0,4$, $\beta = 0,3$

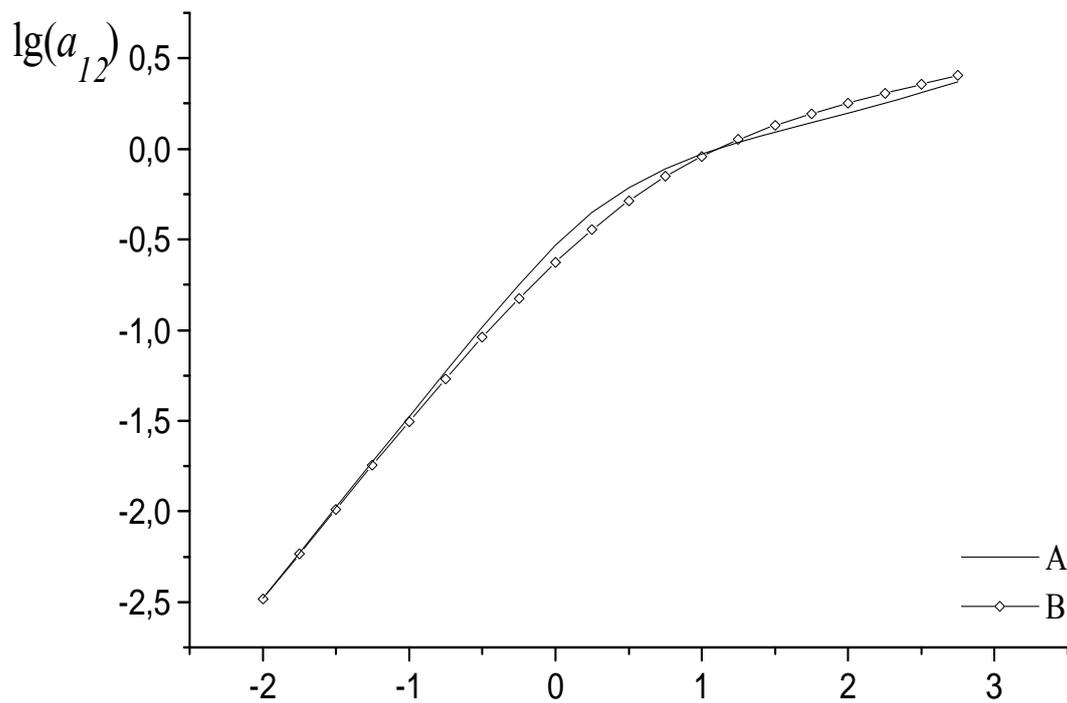


Рис. 2.8. Сравнение точной (кривая А) и приближенной (кривая В) зависимостей компоненты a_{12} тензора анизотропии от скорости сдвига при $\kappa = 0,07$, $\beta = 0,05$

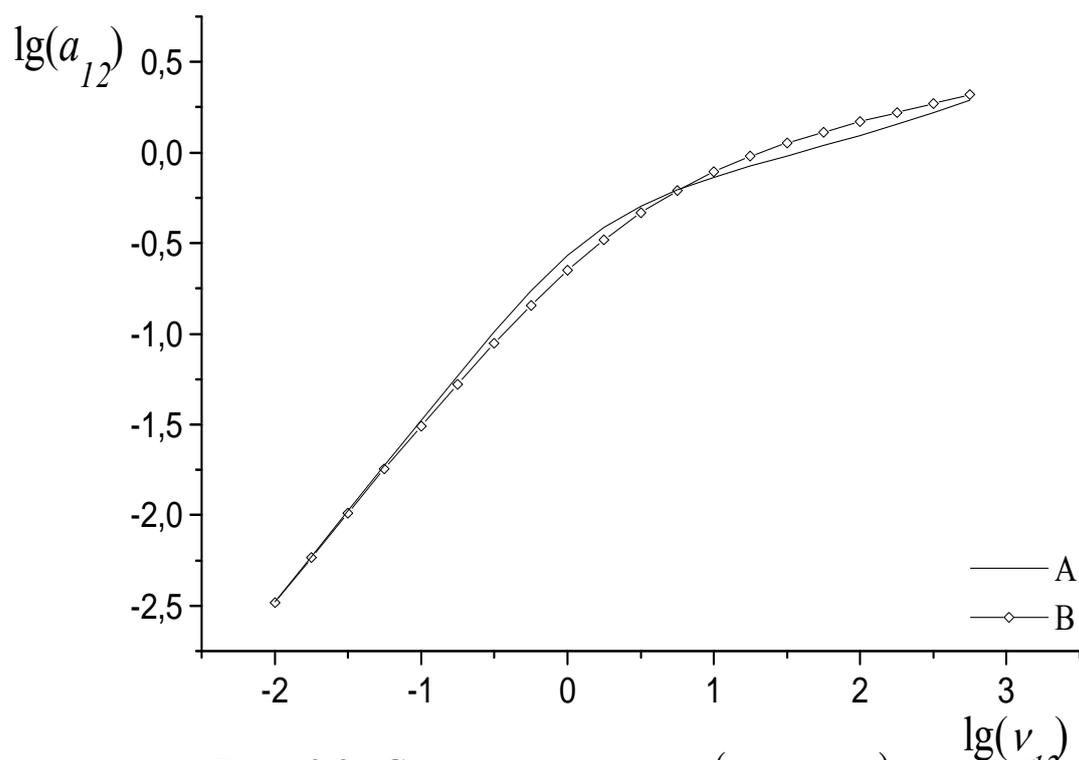


Рис. 2.9. Сравнение точной (кривая А) и приближенной (кривая В) зависимостей компоненты a_{12} тензора анизотропии от скорости сдвига при $\kappa = 0,15$, $\beta = 0,1$

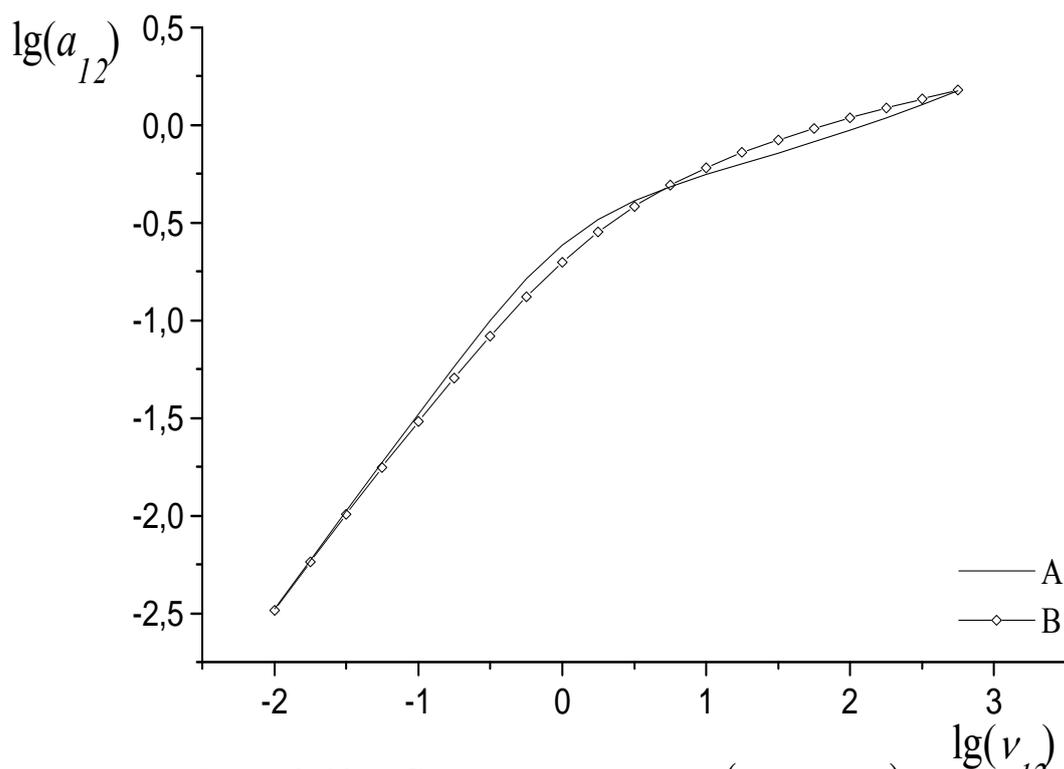


Рис. 2.10. Сравнение точной (кривая А) и приближенной (кривая В) зависимостей компоненты a_{12} тензора анизотропии от скорости сдвига при $\kappa = 0,3$, $\beta = 0,2$

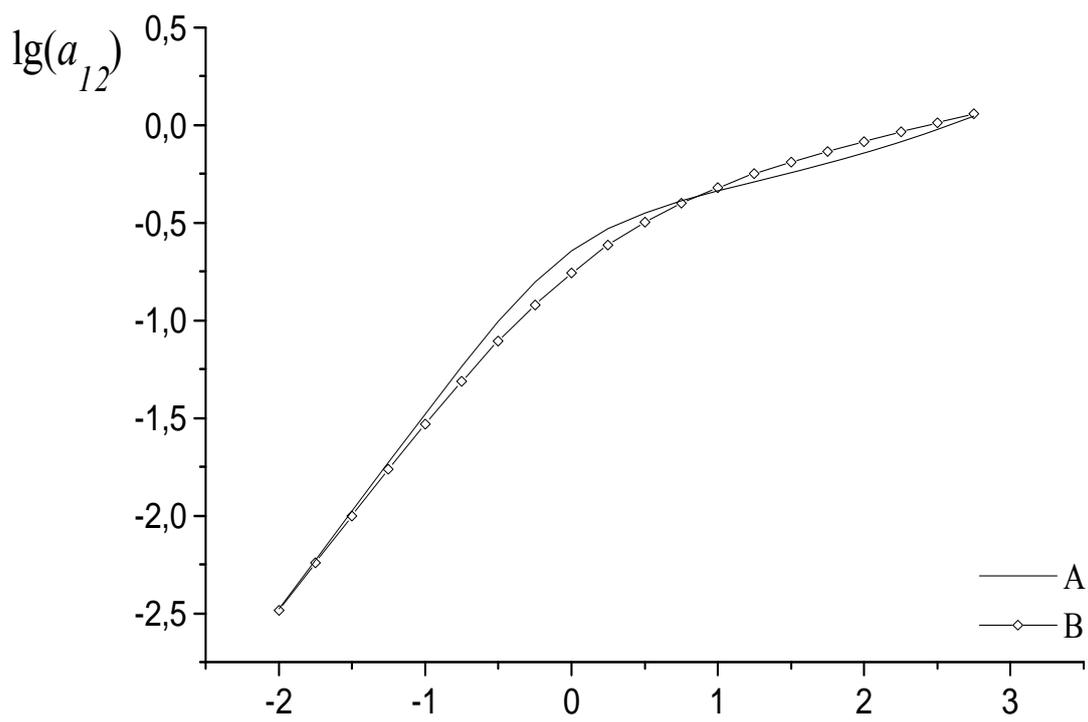


Рис. 2.11. Сравнение точной (кривая А) и приближенной (кривая В) зависимостей компоненты a_{12} тензора анизотропии от скорости сдвига при $\kappa = 0,4$, $\beta = 0,3$

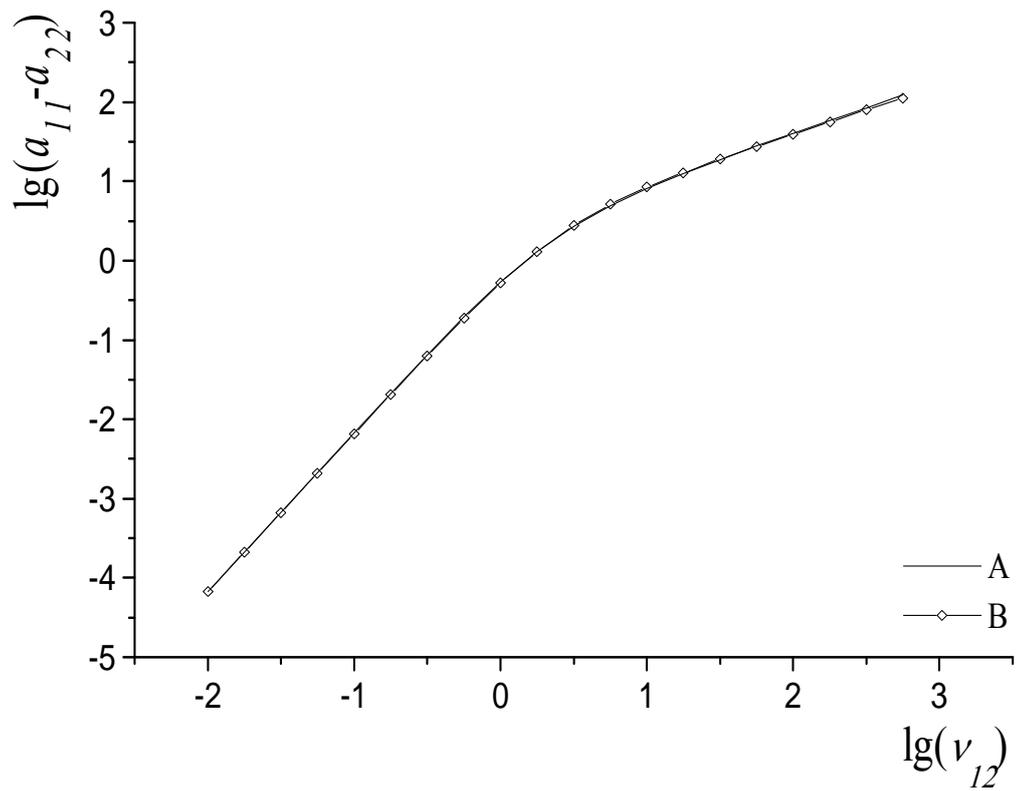


Рис. 2.12. Сравнение точной (кривая А) и приближенной (кривая В) зависимостей $a_{11} - a_{22}$ от скорости сдвига при $\kappa = 0,07$, $\beta = 0,05$

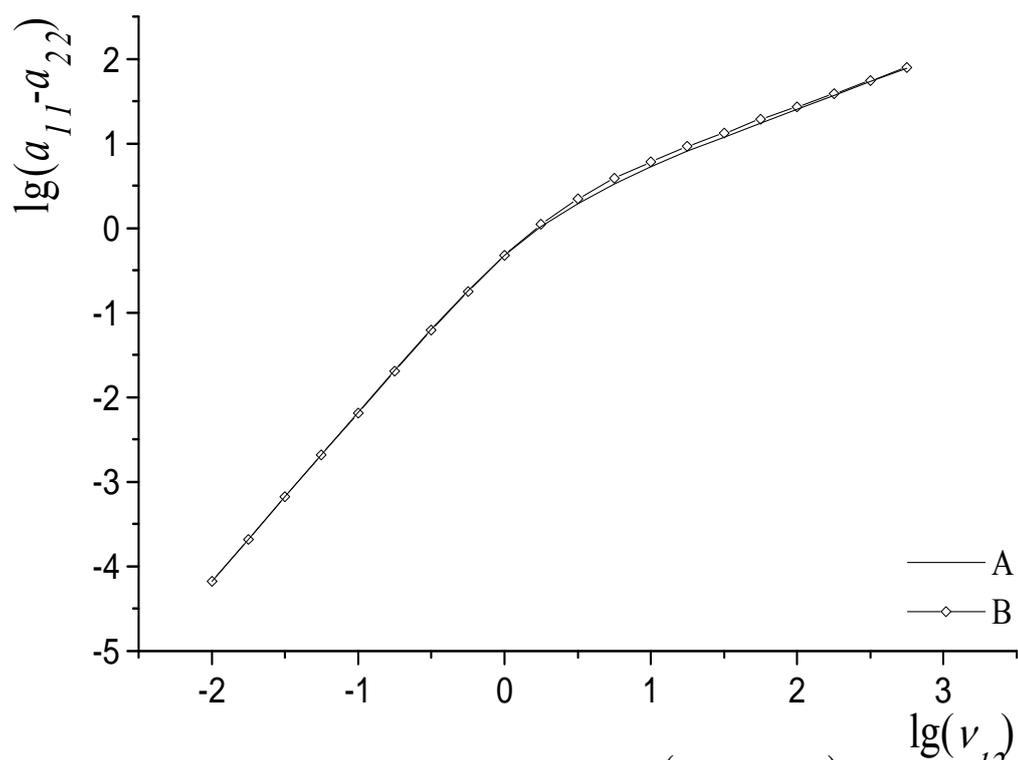


Рис. 2.13. Сравнение точной (кривая А) и приближенной (кривая В) зависимостей $a_{11} - a_{22}$ от скорости сдвига при $\kappa = 0,15$, $\beta = 0,1$

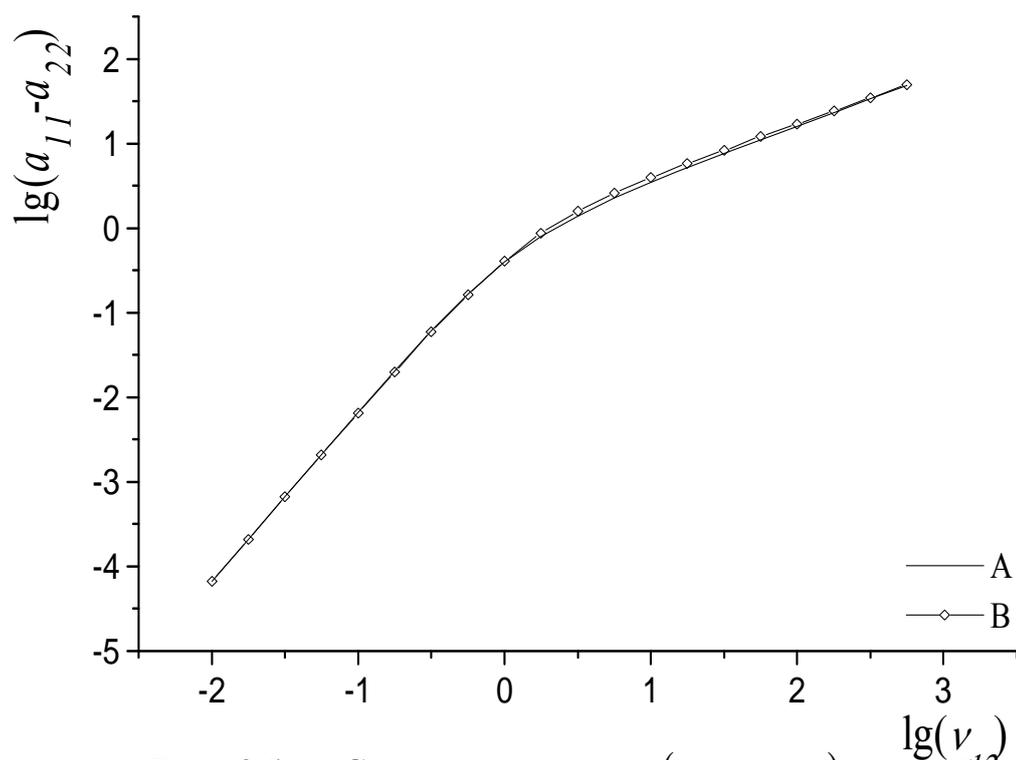


Рис. 2.14. Сравнение точной (кривая А) и приближенной (кривая В) зависимостей $a_{11} - a_{22}$ от скорости сдвига при $\kappa = 0,3$, $\beta = 0,2$

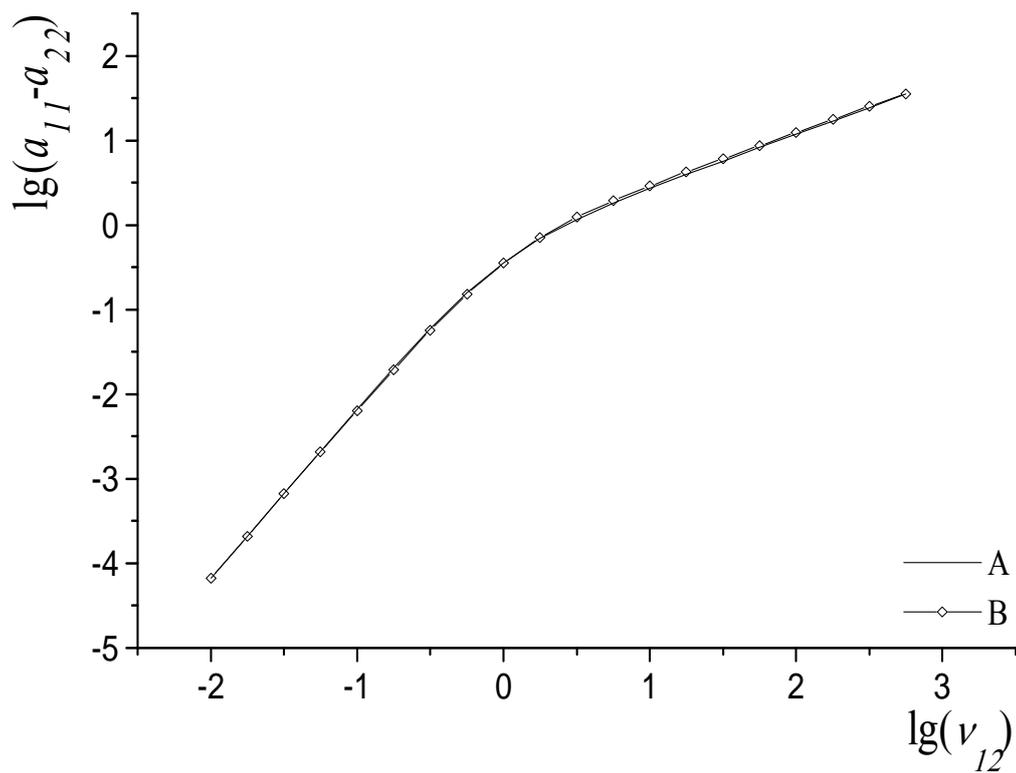


Рис. 2.15. Сравнение точной (кривая А) и приближенной (кривая В) зависимостей $a_{11} - a_{22}$ от скорости сдвига при $\kappa = 0,4$, $\beta = 0,3$

2.3. Зависимость вискозиметрических функций от скорости сдвига

Выражения для ненулевых компонент тензора напряжений при малых значениях градиента скорости V_{12} определяются из соотношения (1.30) с учетом (2.4) в следующем виде

$$\begin{aligned} \sigma_{11} + p &= \frac{\eta_o}{\tau_o} \left((2 - \beta)(\tau_o V_{12})^2 + (\tau_o V_{12})^3 \right), & \sigma_{22} + p &= -\frac{\eta_o}{\tau_o} \beta (\tau_o V_{12})^2, \\ \sigma_{12} &= \frac{\eta_o}{\tau_o} \left(\tau_o V_{12} - \frac{7\beta + 2\kappa}{3} (\tau_o V_{12})^3 \right). \end{aligned} \quad (2.7)$$

Тогда, в предположении изотропной релаксации ($\beta = 0$), выражения для стационарных вискозиметрических функций имеют вид

$$N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22} = 2\eta\tau V_{12}^2 = 2\tau_o \sigma_{12}^2 / \eta_o, \quad N_2 = \sigma_{22} - \sigma_{33} = 0.$$

Эти соотношения незначительно отклоняются от экспериментальных данных [99, 101, 102], например, вторая разность нормальных напряжений – мала, но отлична от нуля.

Однако качество модели (1.30), (1.31) существенно улучшается в случае $\beta \neq 0$. Тогда, с учетом (2.1) и (2.7), для стационарных вискозиметрических функций получим следующие соотношения

$$\Psi_1 = \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{V_{12}^2} = \eta_o \tau_o (2 + \tau_o V_{12}), \quad \Psi_2 = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{33}}{V_{12}^2} = -\eta_o \tau_o \beta,$$

$$\eta = \frac{\sigma_{12}}{v_{12}} = \eta_0 \left(1 - \frac{7\beta + 2\kappa}{3} (\tau_0 v_{12})^2 \right). \quad (2.8)$$

Эти выражения могут служить для оценки параметров β и κ на основании опытных данных. Соотношения (2.8) справедливы лишь при малых значениях градиента скорости. Поэтому при произвольных значениях градиента скорости значения вискозиметрических функций определяются из системы уравнений (2.5), которая была решена [23] методом последовательных приближений и для проверки полученных результатов, модифицированным методом Ньютона. Численные результаты расчетов вискозиметрических функций от безразмерной скорости сдвига, полученные при решении (1.30), (1.31) показывают, что сдвиговая вязкость увеличивается при увеличении β и η уменьшается при увеличении κ (β фиксировано), причем влияние β оказывается более значительным. Зависимость σ_{12} от скорости сдвига такова: при $\beta < \kappa$: σ_{12} возрастает, что согласуется с экспериментальными данными [119, 120]. На отношение второй разности нормальных напряжений к первой Ψ_2/Ψ_1 параметр β оказывает существенное влияние, а параметр κ – незначительное. Параметр κ также не влияет на коэффициент первой разности нормальных напряжений Ψ_1 .

Полученные в работе [23] зависимости вискозиметрических функций от скорости сдвига при различных значениях параметров β и κ демонстрируют качественное соответствие модели (1.30), (1.31) реальному поведению растворов и расплавов линейных полимеров при течении.

2.4. Зависимость нелинейных характеристик вязкоупругости линейных полимеров от молекулярной массы полимера

Наиболее часто в опытах исследуют стационарную сдвиговую вязкость η и первую разность нормальных напряжений N_1 . С помощью параметров модели β , κ и η_0 можно достаточно описать η и N_1 как функции скорости сдвига V_{12} при некоторых значениях молекулярной массы M и концентрации c . Поэтому дальнейшая задача состояла в исследовании зависимости параметров модели от молекулярной массы полимера и оценке этих параметров [31].

Для полимеров одного гомологического ряда экспериментально установлено, что при больших скоростях сдвига значения сдвиговой вязкости не зависят от молекулярной массы полимера

$$\eta(v_{12}) = kv_{12}^\lambda, \quad k \sim M^0, \quad \tau_0 v_{12} \gg 1, \quad (0 < \lambda < 1.5).$$

Оказалось, что этому условию можно удовлетворить подбирая соответствующие значения β и κ . При проведении расчетов система уравнений (2.5) решалась методом последовательных приближений при различных значениях градиента скорости. Значение концентрации принималось равным 1, значения молекулярной массы M/M^* равными $\sqrt{10}$, $\sqrt[4]{10}$, 1 и начальной сдвиговой вязкости $\eta_0(c^*, M^*)$ равным 1. Для фиксированного β , при варьировании κ от 0 до 1 получены зависимости стационарной сдвиговой вязкости η/η_0 от скорости сдвига и молекулярной массы, причем различным значениям β соответствуют различные κ (точки на рис. 2.17). На рис. 2.16 видно, что при больших

V_{12} в случае $\beta = 0,1, \kappa = 0,3$ (кривые В) значения η при различной молекулярной массе не совпадают, а в случае $\beta = 0,2, \kappa = 0,3$ (кривые А) — совпадают. Из условия независимости асимптотического поведения стационарной сдвиговой вязкости от молекулярной массы полимера удалось установить, методом наименьших квадратов, функциональную зависимость между параметрами κ и β (рис. 2.17), которая достаточно точно описывается линейной функцией

$$\kappa = 1,2\beta . \quad (2.9)$$

Для проверки соответствия модели (1.30), (1.31) реальным течениям полимерных жидкостей необходимо сравнить полученные теоретические кривые с экспериментальными данными.

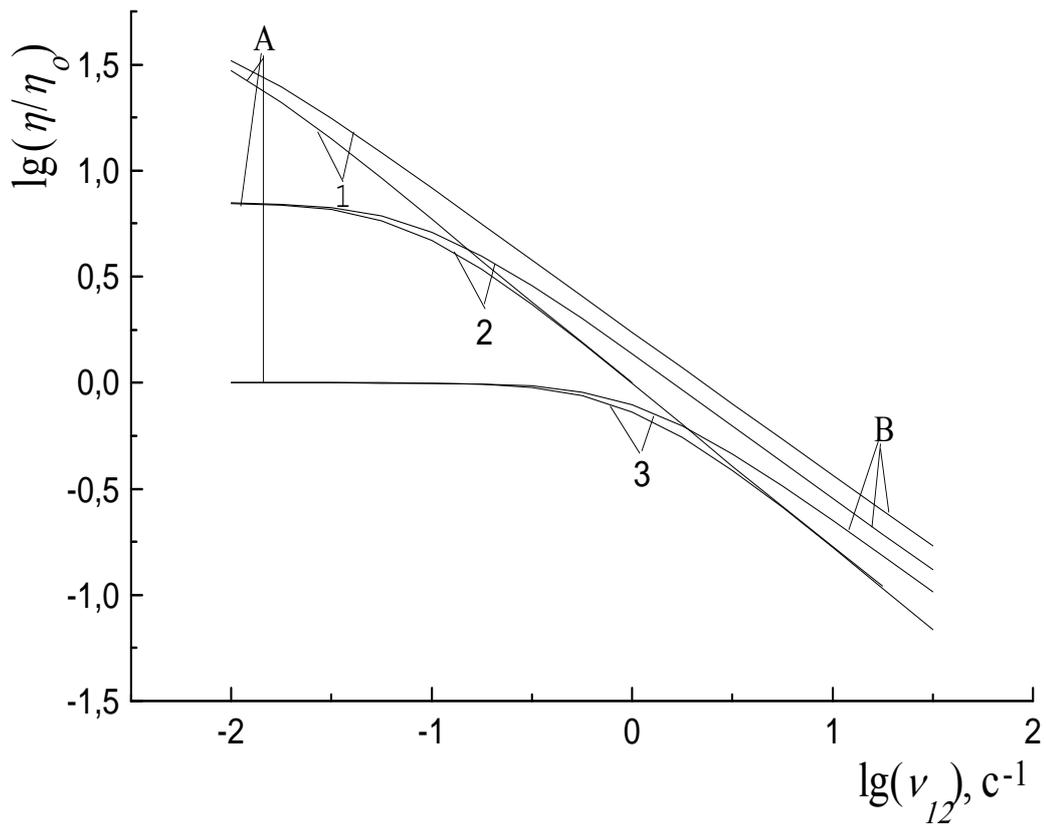


Рис. 2.16. Влияние параметров κ и β на зависимость стационарной сдвиговой вязкости от скорости сдвига и молекулярной массы ($\kappa = 0,3$, $\beta = 0,2$ (кривые А), $\kappa = 0,3$, $\beta = 0,1$ (кривые В); кривые 1 соответствуют $M/M^* = \sqrt{10}$, кривые 2 – $M/M^* = \sqrt[4]{10}$, кривые 3 – $M/M^* = 1$)

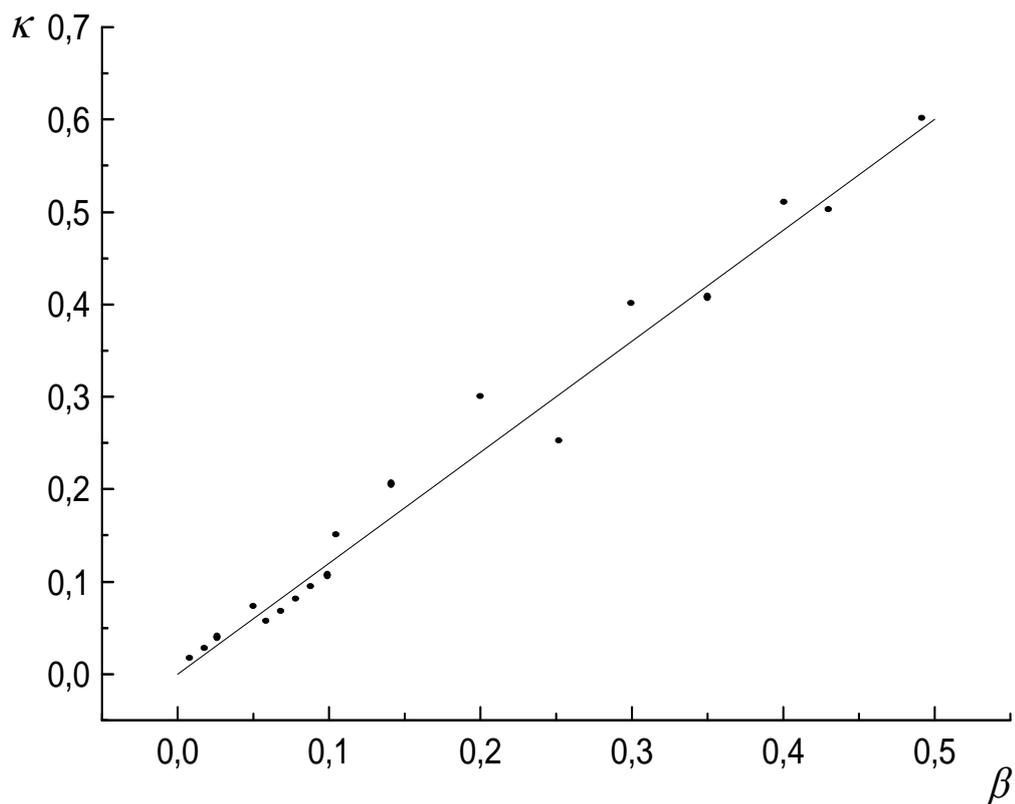


Рис. 2.17. Связь между параметрами κ от β , которая установлена из условия независимости асимптотического поведения стационарной сдвиговой вязкости от молекулярной массы полимера

2.5. Сравнение с экспериментальными данными

Для сравнения, полученных в п. 2.4. теоретических кривых, использовались экспериментальные данные работы [113], где приведены зависимости η , N_1 от v_{12} для растворов линейного полибутадиена различной молекулярной массы при $T = 298 \text{ K}$. Молекулярные характеристики и реологические параметры образцов, соответствующие рис. 2.18, 2.19, приведены в таблице:

Образец	$M \cdot 10^{-3}$	$\eta_0, \text{Па} \cdot \text{с}$	$\tau_0, \text{с}$
1	200	$2,8 \cdot 10^2$	0,33
2	350	$1,75 \cdot 10^3$	3,66
3	517	$8,2 \cdot 10^3$	25,32
4	813	$4,7 \cdot 10^4$	288,25

Концентрация образцов одинакова ($c = 6,79\%$). Значение параметра τ_0 определялось из соотношения (1.32). Численные результаты расчетов получены при решении системы уравнений (2.5) методом последовательных приближений. На рис. 2.18, 2.19 представлены зависимости сдвиговой вязкости и первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига при $\kappa = 0,07$, $\beta = 0,05$. На рис. 2.18 видно, что теоретические кривые стационарной сдвиговой вязкости как функции скорости сдвига совпадают с экспериментальными данными. Расхождение теоретических кривых первой разности нормальных напряжений как функции скорости сдвига и экспериментальных данных (рис. 2.19) – незначительное, в этом случае можно говорить лишь о качественном соответствии теории и эксперимента.

На основании проведенных исследований можно утверждать, что параметры β , κ не зависят от молекулярной массы полимера, а также полученная между параметрами функциональная зависимость позволяет снизить число оцениваемых параметров модели до двух η_o , κ . Удовлетворительное совпадение теоретических кривых и экспериментальных данных говорит о пригодности реологической модели (1.30), (1.31) для описания стационарного однородного сдвигового течения в достаточно широком диапазоне скоростей сдвига.

Следует отметить, что система уравнений позволяет также описывать одноосное растяжение, двухмерные и трехмерные течения растворов и расплавов линейных полимеров [24, 33]. Это является основой для постановки более сложных задач, а именно – об учете влияния полидисперсности полимерного образца на его реологические свойства, что будет сделано в следующей главе.

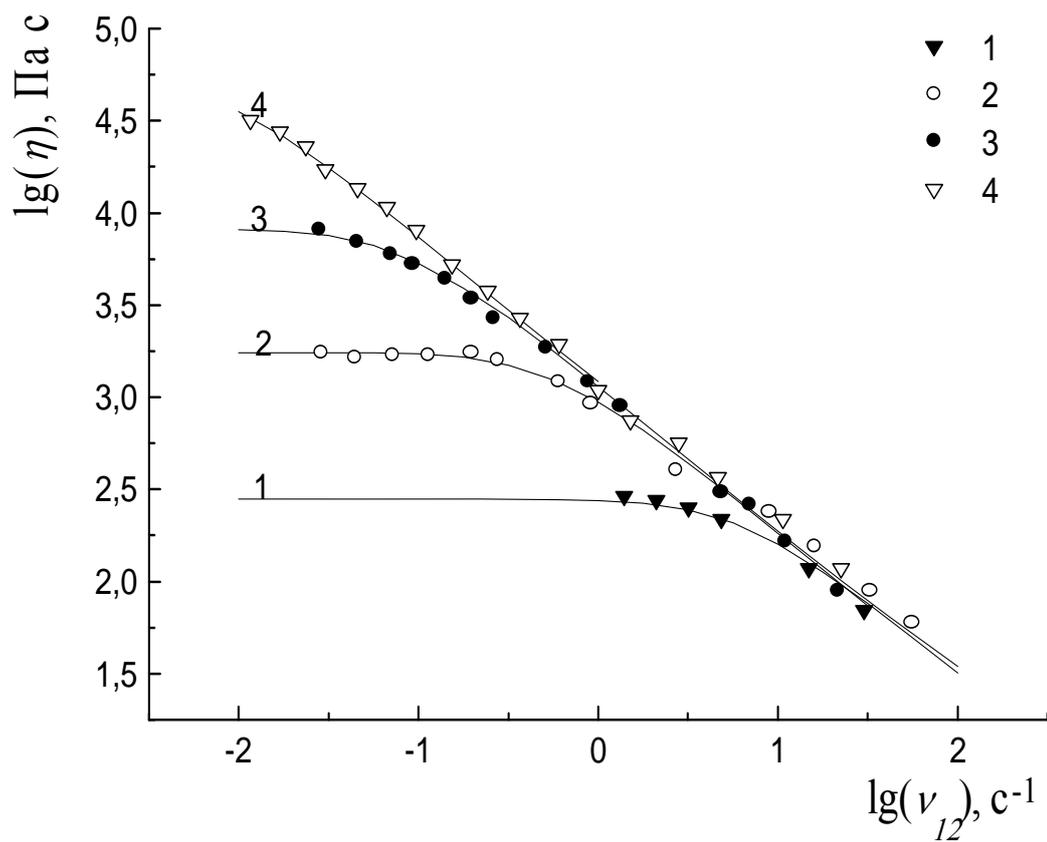


Рис. 2.18. Зависимость сдвиговой вязкости от скорости сдвига при $\kappa = 0,07$, $\beta = 0,05$. Молекулярные характеристики образцов полибутадиена приведены в таблице

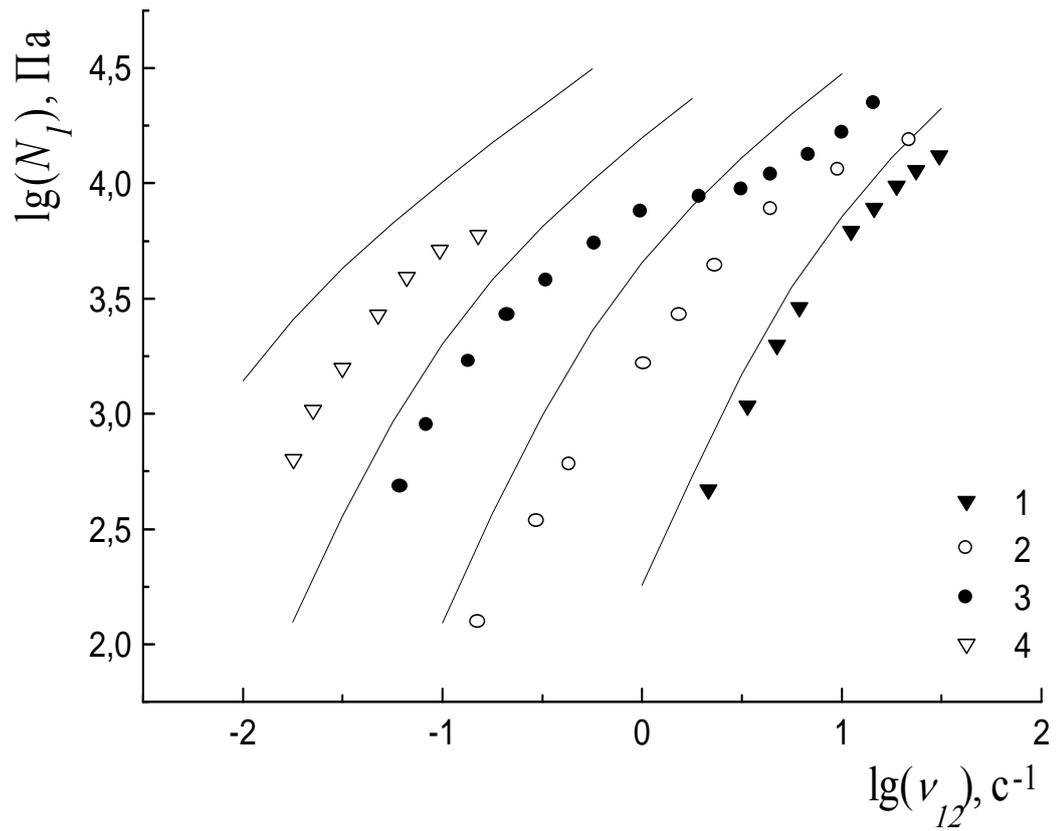


Рис. 2.19. Зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига при $\kappa = 0,07$, $\beta = 0,05$. Молекулярные характеристики образцов полибутадиена приведены в таблице

ГЛАВА 3. ПОЛИДИСПЕРСНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ СВОЙСТВА

Существенное влияние на механические, в частности реологические свойства полимеров оказывает их полидисперсность. Поэтому при получении реологической модели, которая была бы пригодна для решения разных задач, представляющих практический интерес, следует учитывать этот факт, что было сделано в этой главе.

3.1. Понятия молекулярной массы полимера и молекулярно–массового распределения

Важной характеристикой полимера является степень полимеризации, которая равна числу элементарных звеньев в макромолекуле. Между молекулярной массой полимера M и степенью полимеризации x существует следующее соотношение [124]: $x = M/M_o$, где M_o – масса мономерного звена.

Макромолекула полимера состоит из одинаковых элементарных звеньев, так как получают ее из значительного количества небольших мономерных молекул. При образовании большого числа макромолекул из мономерных единиц, количество последних неодинаково для всех макромолекул, т.е. полимеры полидисперсны (полимеры – смесь макромолекул разной степени полимеризации). Так как полимеры представляют собой смесь веществ, понятия молекулярной массы, степени полимеризации заменяют среднестатистическими величинами, причем способ усреднения определяется характером проводимых измерений, то есть применяемым методом определения молекулярной массы.

В зависимости от способа усреднения различают среднечисловую, среднемассовую молекулярные массы и т.д.. При определении средне-

числовой молекулярной массы \bar{M}_n , усреднение производится по числу фракций макромолекул

$$\bar{M}_n = \sum_{j=1}^N M_j \nu_j ,$$

где ν_j – числовая доля фракции макромолекул j -го вида с молекулярной массой, равной M_j ; N – число фракций.

При больших молекулярных массах суммирование можно заменить интегрированием. Тогда числовая доля макромолекул с молекулярной массой от M до $M + dM$, оказывается равной $f_n(M)dM$ ($f_n(M)$ – непрерывная дифференциальная числовая функция молекулярно–массового распределения). Тогда

$$\bar{M}_n = \int_0^{\infty} M f_n(M) dM .$$

Аналогично, вводится понятие среднемассовой молекулярной массы, только усреднение производится по массе фракций

$$\bar{M}_w = \int_0^{\infty} M f_w(M) dM = \int_0^{\infty} M^2 f_n(M) dM / \int_0^{\infty} M f_n(M) dM ,$$

где $f_{\omega}(M)$ – непрерывная дифференциальная массовая функция молекулярно–массового распределения, равная $\frac{M}{\bar{M}_n} f_n(M)$.

При иных способах усреднения получают другие виды средних молекулярных масс, например, средневязкостную, Z -среднюю и т.д..

Более полную характеристику полимера представляет собой кривая распределения по молекулярным массам или молекулярно–массовое распределение. О ширине этой кривой судят по величине \bar{M}_n / \bar{M}_w – степени полидисперсности. Монодисперсный полимер имеет одну молекулярную массу, и, следовательно, отношение \bar{M}_n / \bar{M}_w равно 1, для полидисперсных – больше 1.

Для теоретического анализа молекулярно–массового распределения удобно использовать аналитическое выражение функции молекулярно–массового распределения. Подбор модельной функции для описания экспериментальной кривой молекулярно–массового распределения осуществляют так, чтобы получить наилучшее согласование теоретических зависимостей и экспериментальных данных и при этом функция молекулярно–массового распределения должна иметь четкий кинетический смысл. В настоящее время существует довольно много модельных функций: Шульца, Гаусса, Пуассона, Флори и т.д. [97, 116], которые используют (или их линейные комбинации) для описания кривой молекулярно–массового распределения.

При одинаковой средней молекулярной массе полимера, соотношение между равными по величине молекулами полигомологов может быть различным, и, поскольку короткие цепи ведут себя иначе, чем длинные, полимеры с одинаковыми средними молекулярными массами иногда отличаются по свойствам даже при одной и той же структуре. Сужение молекулярно–массового распределения оказывает благоприят-

ное влияние на ударную и разрывную прочность полимеров, практически не отражаясь на их деформационных характеристиках.

3.2. Учет влияния полидисперсности в случае нелинейной вязкоупругой анизотропной жидкости

Как уже говорилось в первой главе соотношения (1.30), (1.31) образуют реологическое уравнение состояния нелинейной вязкоупругой анизотропной жидкости. Полученные во второй главе теоретические зависимости для вискозиметрических функций и сопоставление с экспериментальными данными, позволяет сделать вывод, что (1.30), (1.31) являются моделью монодисперсного полимера. Однако на практике почти все полимеры оказываются полидисперсными, за исключением некоторых природных полимеров. Поэтому дальнейшая задача состоит в том, чтобы перейти от модели монодисперсного полимера к модели полидисперсного полимера. Это оказывается возможным благодаря микроструктурному подходу, который использовался при выводе уравнений (1.30), (1.31), то есть на каждом шаге учитывались физическая и химическая структуры полимерной жидкости. Чтобы получить модель полидисперсного полимера усредним ранее полученное выражение для тензора напряжений с использованием молекулярно–массового распределения.

Выражение (1.30) для тензора напряжений перепишем

$$\bar{\sigma}_{ik} = -p\delta_{ik} + 3T \sum_{j=1}^N N_j a_{ik} ,$$

где N_j – число фракций j -го вида с молекулярной массой, равной M_j .

Преобразуем это выражение следующим образом

$$\bar{\sigma}_{ik} = -p\delta_{ik} + 3TN \sum_{j=1}^N \frac{N_j}{N} a_{ik} .$$

Учитывая, что $v_j = N_j/N$, последнее соотношение переписется в виде

$$\bar{\sigma}_{ik} = -p\delta_{ik} + 3TN \sum_{j=1}^N v_j a_{ik} .$$

От реального дискретного молекулярно–массового распределения стандартным образом можно перейти к непрерывному, тогда выражение для тензора напряжений примет вид

$$\bar{\sigma}_{ik} = -p\delta_{ik} + 3TN \int_0^{\infty} a_{ik}(M) f(M) dM . \quad (3.1)$$

Для определения общего числа фракций N в образце, воспользуемся известной формулой, позволяющей вычислить число молекул n в единице объема

$$n = \frac{\rho N_A}{M} ,$$

где N_A – число Авагадро, M – молекулярная масса полимера, ρ – плотность. Просуммируем левую и правую части последнего соотношения по всем фракциям, имеем

$$\sum_{j=1}^N N_j = \sum_{j=1}^N \frac{\rho N_A v_j}{M_j} .$$

Переходя к непрерывному молекулярно–массовому распределению получаем выражение для определения общего числа фракций в образце

$$N = \rho N_A \int_{M_0}^{\infty} \frac{f(M)}{M} dM . \quad (3.2)$$

Таким образом, полученные выражения (1.31), (3.1), (3.2) представляют модель, в которой учтена полидисперность полимерных систем. Для проведения численных расчетов нужна дальнейшая ее конкретизация, что будет сделано далее.

3.3. Влияния полидисперности на реологические свойства полимерного образца при простом сдвиге

На основе полученной модели (1.31), (3.1), (3.2) можно найти выражения для вискозиметрических функций в случае простого сдвига с постоянной скоростью деформации. Для этого выражение (3.1) запишем в виде

$$\bar{\sigma}_{12} = 3TN \int_0^{\infty} a_{12}(M) f(M) dM$$

Тогда согласно (2.1) и последнему соотношению имеем

$$\bar{\eta} = \frac{\bar{\sigma}_{12}}{\nu_{12}} = \frac{3TN}{\nu_{12}} \int_0^{\infty} a_{12}(M) f(M) dM$$

Для определения a_{12} воспользуемся полученными ранее выражениями (2.4) и (2.6). Подставляя поочередно (2.4) и (2.6) в последнее выражение найдем соотношения для $\bar{\eta}_o$ и $\bar{\eta}$:

$$\bar{\eta}_o = NT \int_0^{\infty} \tau_o(M) f(M) dM, \quad (3.3)$$

$$\bar{\eta} = NT \int_0^{\infty} \frac{\tau_o(M) f(M)}{\left(1 + g_2(\beta, \kappa) (\tau_o(M) \nu_{12})^{0,82}\right)} dM, \quad (3.4)$$

где $g_2(\beta, \kappa) = 0,31 + 2,9\beta - 0,69\kappa$.

Для расчета сдвигового течения в условиях эксперимента в дальнейшем потребуется выражение для первой разности нормальных напряжений, которое согласно (3.1) запишется в виде

$$\bar{N}_1 = \bar{\sigma}_{11} - \bar{\sigma}_{22} = 3TN \int_0^{\infty} (a_{11}(M) - a_{22}(M)) f(M) dM$$

С учетом (2.6) последнее выражение примет вид

$$\bar{N}_1 = 2TNv_{12}^2 \int_0^{\infty} \frac{\tau_o^2(M) f(M)}{\left(1 + g_3(\beta, \kappa) (\tau_o(M) v_{12})^{1,39}\right)} dM, \quad (3.5)$$

где $g_3(\beta, \kappa) = 0,16 + 2,36\beta + 0,05\kappa$.

Чтобы конкретизировать полученные выражения (3.2)–(3.5) нужно выбрать подходящее распределение для $f(M)$, такое, чтобы теория согласовывалась с экспериментом и полученные в результате интегралы были сходящимися. Этим требованиям отвечает распределение Мидлмана

$$f(M) = B^A M^{A-1} e^{-BM} / \Gamma(A), \quad (3.6)$$

где $\Gamma(A)$ – гамма-функция, A и B – константы материала, связанные со средними молекулярными массами соотношениями $\bar{M}_n = A/B$, $\bar{M}_w = (A+1)/B$. Подставляя (3.6) в (3.2)–(3.5), после необходимых преобразований, окончательно имеем

$$N = \frac{\rho N_A B}{\Gamma(A)} \int_{BM_o}^{\infty} x^{A-2} e^{-x} dx, \quad (3.7)$$

$$\bar{\eta}_o = \frac{NTK}{\Gamma(A)B^{4,4}} \int_0^{\infty} x^{3,4+A} e^{-x} dx, \quad (3.8)$$

$$\bar{\eta} = \frac{NTK}{\Gamma(A)B^{4,4}} \int_0^{\infty} \frac{x^{3,4+A} e^{-x}}{\left(1 + g_2(\beta, \kappa) \left(K(x/B)^{4,4} v_{12}\right)^{0,82}\right)} dx, \quad (3.9)$$

$$\bar{N}_1 = \frac{2NTK^2 v_{12}^2}{\Gamma(A)B^{8,8+A}} \int_0^{\infty} \frac{x^{7,8+A} e^{-x}}{\left(1 + g_3(\beta, \kappa) \left(K(x/B)^{4,4} v_{12}\right)^{1,39}\right)} dx, \quad (3.10)$$

где $x = BM$.

Выражения (3.7)–(3.10) – модель полидисперсного полимера. Чтобы убедиться в ее пригодности для описания реальных течений полимерных сред нужно сопоставление расчетных и экспериментальных данных, а также сравнение с другими известными моделями.

3.4. Сравнение с известными моделями и экспериментальными данными

В настоящее время известно, что молекулярная масса, молекулярно–массовое распределение, степень разветвленности молекул и т.д. оказывают влияние на реологические свойства полимеров. Поэтому задача исследователей состоит в установление взаимосвязей между молекулярной структурой и реологическими свойствами полимерного образца. В этой области уже накопилось немало достижений [116, 125–131], однако теоретические изыскания по указанной проблеме еще далеко не завершены. В модели Кертисса–Берда полимерных расплавов, вклю-

чающей и полидисперсные смеси, жидкость моделировалась как система взаимодействующих цепей Крамерса, причем каждая цепь состоит из бусинок, соединенных между собой жесткими стержнями. Модель объединяет идеи анизотропных сил трения и анизотропного броуновского движения для звеньев цепи. На ее основе получены теоретические зависимости вискозиметрических функций от скорости сдвига при сдвиге и растяжении для различных типов молекулярно–массового распределения: распределения Флори–Шульца, логарифмически–нормального распределения. В случае простого сдвигового течения теоретические кривые сдвиговой вязкости как функции скорости сдвига удовлетворительно аппроксимируют экспериментальные данные. Однако, модель Кертисса–Берда обладает малой прогностической способностью, теоретические кривые для коэффициента первой разности нормальных напряжений менее удачно описывают экспериментальные данные. Модель (3.7)–(3.10) избавлена от этого недостатка. Полученные при численном решении (3.7)–(3.10) теоретические зависимости вискозиметрических функций от скорости сдвига сопоставлялись с экспериментальными данными, взятыми из работы [116] для образцов полиэтилена высокой плотности, имеющих различную степень полидисперсности. Молекулярные характеристики образцов приведены в таблице:

Образец	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$\eta_o, \text{Па} \cdot \text{с}$ ($T = 200^\circ \text{C}$)
<i>A</i>	$1,4 \cdot 10^4$	$2,24 \cdot 10^5$	16	$9,4 \cdot 10^4$
<i>B</i>	$2 \cdot 10^3$	$1,68 \cdot 10^5$	84	$1,9 \cdot 10^5$

Значения параметров анизотропии подбирались из условия (2.9) – независимости параметров от молекулярной массы полимерного образца: $\kappa = 0,4$, $\beta = 0,3$.

Время релаксации τ_n оценивалось как в [116]:

$$\tau_n = \eta_o \bar{M}_n / (cRT),$$

где c – концентрация раствора, R – газовая постоянная.

Сходящиеся несобственные интегралы с бесконечными пределами интегрирования вычислялись при различных значениях градиента скорости по формуле прямоугольников [122, 123]:

$$\int_0^{kx_o} u(x) dx \approx \sum_{i=1}^N u(x_{i-1/2}) h, \quad k = 1, 2, 3, \dots,$$

где $h = x_o / N$ – шаг разбиения, $x_{i-1/2} = x_i - 0,5h$.

На первом шаге выбирался вспомогательный промежуточный предел интегрирования x_o , который автоматически изменялся на последующих итерациях $2x_o$, $3x_o$, $4x_o$ и т. д.. На каждой i -той стадии осуществлялся контроль условия

$$|I_i - I_{i-1}| < \varepsilon,$$

при выполнении которого счет прекращался. Здесь I_i – значение вычисляемого интеграла на i -той итерации; $\varepsilon = 10^{-4}$ – погрешность интегрирования. При выполнении последнего условия производился повторный пересчет с шагом $h/2$ с проверкой условия

$$\left| \frac{I^h - I^{h/2}}{I^h} \right| < 10^{-2}.$$

Погрешность формулы прямоугольников на рассматриваемом отрезке оценивалась стандартным образом

$$\left| \int_0^{kx_0} u(x) dx - \sum_{i=1}^N u(x_{i-1/2}) h \right| \leq \frac{h^2 k x_0}{24} L,$$

где $L = \max_{x \in [0, kx_0]} |u''(x)|$.

Теоретические кривые приведенной сдвиговой вязкости как функции безразмерной скорости сдвига и соответствующие экспериментальные данные приведены на рис. 3.1. Из рисунка видно, что теория удовлетворительно согласуется с экспериментом. При этом установлено, что с ростом полидисперсности нелинейные свойства проявляются в области малых скоростей сдвига, что подтверждается экспериментально. Наклоны теоретических кривых слабо зависят от степени полидисперсности полимерного образца. Вязкость образца с более широким молекулярно-массовым распределением оказалась ниже, чем у образца с более узким молекулярно-массовым распределением, что подтверждается и другими исследователями. В монодисперсном случае выражения (3.7)–(3.10) принимают вид

$$N = \frac{\rho N_A}{\bar{M}_n}, \quad \bar{\eta}_o = NT\tau^*,$$

$$\bar{\eta} = \frac{NT\tau^*}{\left(1 + (0,31 + 2,9\beta - 0,69\kappa)(\tau^* v_{12})^{0,82}\right)},$$

$$\bar{N}_1 = \frac{2NT(\tau^* v_{12})^2}{\left(1 + (0,16 + 2,36\beta + 0,05\kappa)(\tau^* v_{12})^{1,39}\right)},$$

где $\tau^* = K\bar{M}_n^{4,4}$.

Численные расчеты для моодисперсного случая приведены на рис. 3.1, причем теоретические кривые сдвиговой вязкости, построенные для различных значений среднечисловой молекулярной массы, приведенных в таблице, совпадают (кривая 1). Это служит подтверждением того, что модель (3.7)–(3.10) учитывает полидисперсность полимерных образцов.

Для оценки влияния молекулярно–массового распределения на эластические свойства полимера на рис. 3.2 приведена зависимость первой разности нормальных напряжений как функции скорости сдвига для рассматриваемых образцов полиэтилена. Теоретические кривые, как видно из рисунка, удовлетворительно аппроксимируют экспериментальные данные, это позволяет сделать вывод, что полученная модель пригодна для оценки упругости полимерной жидкости. В моодисперсном случае теоретические кривые 1, 2 существенно отклоняются от эксперимента.

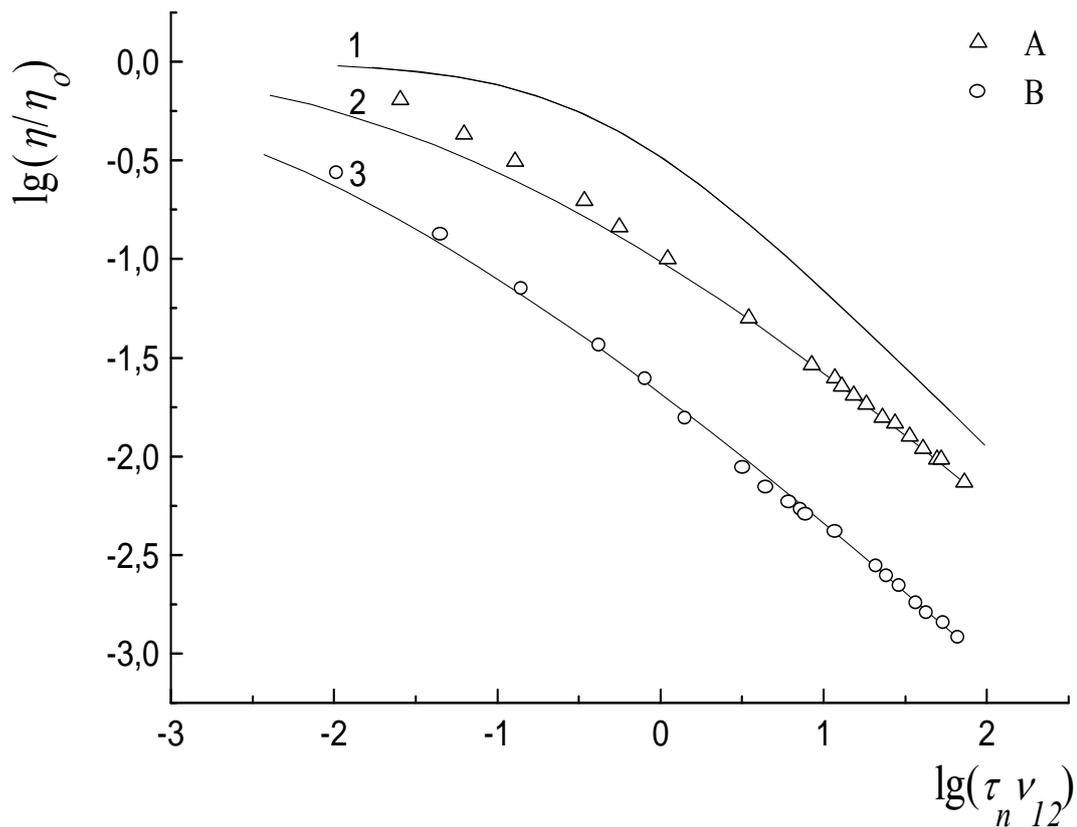


Рис. 3.1. Зависимость приведенной сдвиговой вязкости от безразмерной скорости сдвига для образцов полиэтилена, имеющих различную степень полидисперсности. В монодисперсном случае – кривая 1; $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 16$ – кривая 2, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 84$ – кривая 3 (соответствующие экспериментальные данные – А, В)

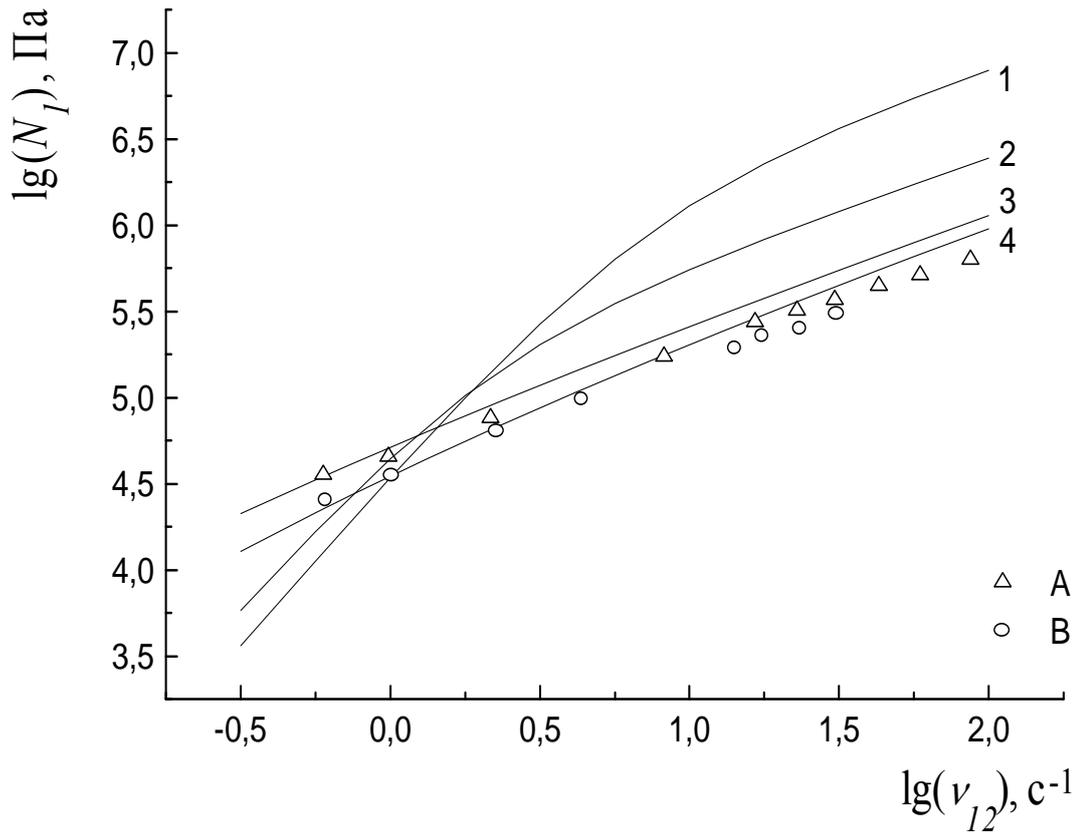


Рис. 3.2. Зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига. В монодисперсном случае – кривые 1, 2; $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 16$ – кривая 3, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 84$ – кривая 4 (соответствующие экспериментальные данные – А, В)

Таким образом, можно сделать вывод, что полученная модель (3.7)–(3.10) пригодна для описания стационарного однородного сдвигового течения растворов и расплавов линейных полимеров различной степени полидисперсности в достаточно широком диапазоне скоростей сдвига.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты диссертации можно сформулировать следующим образом:

1. Методами статистической механики получено уравнение для конфигурационной функции распределения, что позволило вывести релаксационное уравнение и записать реологическую модель.
2. Из условия независимости асимптотического поведения стационарной сдвиговой вязкости от молекулярной массы установлена линейная зависимость между скалярными коэффициентами анизотропии, что позволило снизить число оцениваемых параметров модели.
3. В случае стационарного однородного сдвигового течения установлены теоретические зависимости вискозиметрических функций от скорости сдвига для различных значений молекулярной массы и параметров модели – коэффициентов анизотропии, которые удовлетворительно аппроксимируют известные экспериментальные данные.
4. Методами математической статистики получены скейлинговые соотношения для ненулевых компонент тензора анизотропии при произвольных значениях градиента скорости.
5. Разработана методика учета влияния полидисперсности на реологические свойства полимерного материала и на ее основе численно исследованы свойства образцов полиэтилена различной степени полидисперсности в случае стационарного однородного сдвигового течения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bird R.B., Armstrong R.C., Hassager O. Dynamics of Polymeric Liquids. V. 1: Fluid Mechanics, 2nd ed. Wiley–Interscience, New York, 1987.
2. Bird R.B., Carreau P. // Chem. Eng. Sci. 1968. V. 23. P. 427.
3. Bogue D.C., Doughty J.O. // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1967. V.6. P. 388.
4. Meister B.J. // Trans. Soc. Rheol. 1971. V. 15. P. 63.
5. Yamamoto M. // J. Phys. Soc. Japan. 1968. V. 25. P. 239.
6. Doi M., Edwards S.F. Dynamics of concentrated polymer systems. Part 1.- Brownian motion in the equilibrium state // J. Chem. Soc. Faraday Trans, II. 1978. V. 74, № 10. P. 1789-1801.
7. Curtiss C.F., Bird R.B. A kinetic theory for polymer melts. I. The equation for the single-link orientational distribution function; II. The stress tensor and the rheological equation of state // J. Chem. Phys. 1981. V. 74, № 3. P. 2016-2033.
8. Schweizer K.S. Microscopic theory of the dynamics of polymeric liquids: General formulation of a mode-mode-coupling approach // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 5802-5821.
9. Покровский В.Н. Динамика слабосвязанных линейных макромолекул // Успехи физ. наук. 1992. Т. 162, № 5. С. 87-121.
10. Покровский В.Н., Волков В.С. К теории медленных релаксационных процессов в линейных полимерах // Высокомолекуляр. соед. 1978. Т. А20, № 2. С. 255-264.
11. Пышнограй Г.В., Покровский В.Н. Зависимость стационарной сдвиговой вязкости линейных полимеров от напряжения в теории молекулярного поля // Высокомолекул. соед. 1988. Т. А30, № 11. С. 2447-2452.

12. Покровский В.Н., Пышнограй Г.В. Нелинейные эффекты в динамике концентрированных растворов и расплавов полимеров // Изв. АН СССР. Мех. жидкости и газа. 1990. № 4. С. 88-96.
13. Покровский В.Н., Пышнограй Г.В. Простые формы определяющего уравнения концентрированных растворов и расплавов полимеров как следствие молекулярной теории вязкоупругости // Изв. АН СССР. Мех. жидкости и газа. 1991. № 1. С. 71-77.
14. Пышнограй Г.В. Влияние анизотропии макромолекулярных клубков на нелинейные свойства полимерных жидкостей при стационарном одноосном растяжении // Прикл. механика и тех. физика. 1994. № 4. С. 147-152.
15. Алтухов Ю.А., Пышнограй Г.В. Анизотропия подвижности и нелинейные эффекты в молекулярной теории вязкоупругости линейных полимеров // Изв. АН. Мех. жидкости и газа. 1995. № 4. С. 3-12.
16. Покровский В.Н., Кручинин Н.П. О нелинейных эффектах при течении линейных полимеров // Высокомолекул. соед. 1980. Т. Б22, № 5. С. 335-338.
17. 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. АН. 1994. Т. 339, № 5. С. 612-615.
18. Volkov V.S., Vinogradov G.V. Molecular theories of nonlinear viscoelasticity of polymers // Rheol. Acta. 1984. V. 23, № 3. P. 231-237.
19. Giesekus H. A simple constitutive equation for polymer fluids based on the concept of deformation-dependent tensorial mobility // J. Non-Newton. Fluid Mech. 1982. V. 11, № 1/2. P. 69-109.

20. Покровский В.Н. Низкочастотная динамика разбавленных растворов линейных полимеров // *Успехи физических наук*. 1994. Т. 164, № 4. С. 397-414.
21. Пышнограй Г.В. Начальное приближение в теории микровязкоупругости линейных полимеров и нелинейные эффекты на его основе // *Прикл. механика и тех. физика*. 1996. Т. 37, № 1. С. 145-151.
22. Алтухов Ю.А., Пышнограй Г.В. Микроструктурный подход в теории течения линейных полимеров и нелинейные эффекты на его основе // *Высокомолекуляр. соединения*. 1996. Т. 36, № 7. С. 1185-1193.
23. Головичева И.Э., Зинович С.А., Пышнограй Г.В. Влияние молекулярной массы на сдвиговую и продольную вязкость линейных полимеров // *Прикл. механика и тех. физика*. 2000. Т. 41, № 2. С. 154-160.
24. Пышнограй Г.В. Структурно-кинетический подход в теории течения растворов и расплавов линейных полимеров // *Прикладная механика и техническая физика*. 1997. Т. 38, № 3. С. 122-130.
25. Гусев А.С., Зинович С.А., Пышнограй Г.В. Математическое моделирование растворов и расплавов линейных полимеров. Теория и эксперимент // *Тез. докладов. XX симпозиум по реологии*. Карачарово. 2000. С. 70.
26. Головичева И.Э., Зинович С.А., Пышнограй Г.В. Нелинейные эффекты в теории течения линейных полимеров // *Мат. модели и методы их исследования: Тез. докладов международной конференции*. Красноярск. 1997. С. 64.
27. Головичева И. Э., Зинович С. А., Котова А. В., Пышнограй Г. В. Влияние молекулярных параметров текучих полимерных сред на их нелинейные реологические свойства // *III сибирский конгресс по прикладной и индустриальной математике (ИНПРИМ-98): Тез. докладов, часть II*. С. 98.

28. Golovicheva I., Pyshnograï G. , Kotova A., Zinovich S. Influence of molecular parameters of polymer fluids on their nonlinear rheological properties // Collection of Abstracts, XIX Symposium on Rheology. Klaipeda. 1998. P. 58.
29. Алтухов Ю.А., Головичева И.Э., Гусев А.С., Зинович С.А., Пышнограï Г.В. Зависимость характеристик нелинейной вязко-упругости линейных полимеров от молекулярного веса // Математические модели и методы их исследования: Тез. докладов международной конференции. Красноярск. 1999. С. 10.
30. Зинович С.А. Исследование зависимости молекулярных характеристик и реологических параметров модифицированной модели Покровского от молекулярного веса полимерного образца // Материалы второй конференции по математике. Барнаул. 1999. С. 69.
31. Зинович С.А. Влияние молекулярной массы и полидисперсности на реологические свойства полимера // “Математическое образование на Алтае” (МОНА – 2000): Материалы первой краевой конференции. Барнаул. 2000. С. 37, 38.
32. Алтухов Ю.А., Гусев А.С., Зинович С.А., Пышнограï Г.В. Математическое моделирование течений растворов и расплавов линейных полимеров. Теория и численный эксперимент // IV сибирский конгресс по прикладной и индустриальной математике (ИНПРИМ – 2000): Тез. докладов, часть III. Новосибирск. 2000. С. 3.
33. Гусев А.С., Зинович С.А., Пышнограï Г.В. Моделирование стационарных и динамических характеристик нелинейной вязко-упругости линейных полимеров // Труды Рубцовского индустриального института. Выпуск № 7. Гуманитарные, естественные науки. Рубцовск. 2000. С. 186–192.

34. Зинович С.А. Зависимость реологических характеристик полимерных сред от полидисперсности образца // *Материалы третьей краевой конференции по математике*. Барнаул. 2000. С. 53, 54.
35. Пышнограй Г.В., Алтухов Ю.А., Головичёва И.Э., Зинович С.А., Токарев В.И. Некоторые неоднородные течения линейных полимеров // “Симметрия и дифференциальные уравнения”: Труды международной конференции. Красноярск. 2000. С. 11-14 .
36. Зинович С.А. Влияние молекулярно–массового распределения на физические свойства текучих полимерных систем // *Материалы четвертой краевой конференции по математике*. Барнаул. 2001. С. 61.
37. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Механика*. М.: Наука, 1973. 208 с.
38. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Гидродинамика*. М.: Наука, 1986. 736 с.
39. Седов Л.И. *Механика сплошной среды*. 2-е изд., испр. и дополн. М.: Наука, 1973. Т. 1, 2.
40. Жермен П. *Курс механики сплошных сред. Общая теория*. М.: Высш. шк., 1983. 399 с.
41. Слеттери Дж.С. *Теория переноса импульса, энергии и массы в сплошных средах*. М.: Энергия, 1978. 448 с.
42. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Статист. физика*. М.: Наука, 1976. 583 с.
43. Де Гроот С., Мазур П. *Неравновесная термодинамика*. М.: Мир, 1964. 456 с.
44. Oldroyd J.G. On the Formulation of Rheological Equation of State // *Proc. Roy. Soc.* 1950. V. A200. P. 523-541.
45. Schweizer K.S. Microscopic theory of the dynamics of polymeric liquids: Qualitative predictions for flexible chain and ring melts // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 91. P. 5822-5839.
46. Покровский В.Н., Волков В.С., Виноградов Г.В. Одномолекулярное приближение в теории вязкоупругости линейных полимеров // *Мех. полимеров*. 1977. № 5. С. 781-785.

47. Gennes P.G. de. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 55, № 2. P. 572-579.
48. Edwards S.F., Grant J.W.V. The effect of entanglements on the viscosity of a polymer melt // *J. Phys. A: Math., Nucl., Gen.* 1973. V. 6. P. 1186-1195.
49. 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) // *Высоко-молекуляр. соед.* 1978. Т. А20, № 12. С. 2700-2706.
50. Флори П. Статист. физика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
51. Kirkwood J.G. *Macromolecules*. N. Y.: Gordon and Breach, 1967. 117 p.
52. Wesson R.D., Papanastasion T.C., Wilkes J.O. Problems in Modelling Viscoelastic Flows with Integral constitutive Equation // *J. Rheol.* 1989. V. 33, № 7. P. 1047-1057.
53. Bird R.B., Saab H.H., Curtiss C.F. A Kinetic Theory for Polymer Melts. 3. Elongational Flows // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86, № 7. P. 1102-1106.
54. Bird R.B., Saab H.H., Curtiss C.F. A kinetic theory for polymer melts. IV. Rheological properties for shear flows // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 77, № 9. P. 4747-4757.
55. Saab H.H., Bird R.B., Curtiss C.F. A kinetic theory for polymer melts. V. Experimental comparisons for shear flows rheological properties // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 77, № 9. P. 4758-4766.
56. Schieber J.D., Curtiss C.F., Bird R.B. Kinetic Theory of Polymer Melts. 7. Polydisperse Effects // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1986. V. 25, № 4. P. 471-475.
57. Schieber J.D. Kinetic theory of polymer melts. VIII. Rheological properties of polydisperse mixtures; IX. Comparison with experimental data // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87, № 8. P. 4917-4936.

58. Lodge A.S., Schieber J.D., Bird R.B. The Weissenberg effects at finite rod-rotation speeds // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88, № 6. P. 4001-4007.
59. Каргин В.А., Слонимский Г.А. О деформации аморфно-жидких линейных полимеров // *Докл. АН СССР.* 1948. Т. 62, № 2. С. 239-242.
60. Rouse P.E. A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers // *J. Chem. Phys.* 1953. V. 21. № 7. P. 1271-1280.
61. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 719 с.
62. Алтухов Ю.А., Покровский В.Н. К теории уравнений движения концентрированных растворов полимеров // *ИФЖ.* 1985. Т. XIX. № 3. С. 384-390.
63. Алтухов Ю.А. Определяющее уравнение растворов полимеров на основе динамики невзаимодействующих релаксаторов // *ЖПМТФ.* 1986. № 3. С. 101-105.
64. Покровский В.Н., Чупринка В.И. Влияние внутренней вязкости макромолекул на вязкоупругое поведение растворов полимеров // *Изв. АН СССР. Мех. жидкости и газа.* 1973. № 6. С. 13-19.
65. Bird R.B., De Aquiar J.R. An encapsulated dumbbell model for concentrated polymer solutions and melts // *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 1983. V. 13. P. 149-160.
66. Biller P., Petruccione F. Rheological properties of polymer dumbbell models with the configuration- dependent anisotropic friction // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 89. № 4. P. 2412-2418.
67. Волков В.С., Виноградов Г.В. Анизотропия подвижности макромолекул в концентрированных полимерных системах // *Высокомолекуляр. соед.* 1984. Т. А26. С. 1981-1987.

68. Покровский В.Н., Кручинин Н.П. Сдвиг, растяжение и сложные течения полимерных систем // Теория формования химических волокон: Сб. М.: Химия, 1975. С. 4-20.
69. Покровский В.Н., Кручинин Н.П., Данилин Г.А., Серков А.Т. Соотношение между коэффициентами сдвиговой и продольной вязкости для концентрированных растворов полимеров // Мех. полимеров. 1973. № 1. С. 124-131.
70. Эренбург В.Б., Покровский В.Н. Неоднородные сдвиговые течения линейных полимеров // Инж.-физич. ж. 1981. Т. 41, № 3. С. 449-456.
71. Алтухов Ю.А., Кекалов А.Н., Покровский В.Н., Попов В.И., Хабахпашева Е.М. Об описании пульсирующего течения растворов полимеров, проявляющих вязкоупругие свойства // Структура гидродинамических потоков: Сб. науч. тр. под ред. Хабахпашевой Е.М., Бердникова В.С. Новосибирск: ИТФ СО АН СССР. 1986. С. 5-14.
72. Doi M., Edwards S.F. Dynamics of concentrated polymer systems. Part 2. Molecular motion under flow // J. Chem. Soc. Faraday Trans, II. 1978. V. 74, № 10. P. 1802-1817.
73. Doi M., Edwards S.F. Dynamics of concentrated polymer systems. Part 3. The constitutive equation // J. Chem. Soc. Faraday Trans, II. 1978. V. 74, № 10. P. 1818-1832.
74. Doi M., Edwards S.F. Dynamics of concentrated polymer systems. Part 4. Rheological properties // J. Chem. Soc. Faraday Trans, II. 1979. V. 75, № 1. P. 38-54.
75. Doi M. A Constitutive equation derived from the model of Doi and Edwards for concentrated polymer solutions and polymer melt // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18, № 10. P. 2055-2067.
76. Osaki K., Kimura S., Kurata M. Relaxation of shear and normal stresses in step-shear deformation of a polystyrene solution. Comparison with the

- predictions of the Doi–Edwards theory // *J. Polim. Sci., Polim. Phys. Ed.* 1981. V. 19, № 3. P. 517-527.
77. Kurata M. Molecular motion of polymers in concentrated solutions // *Polymer J.* 1985. V 17, № 1. P. 217-224.
78. Pfandl W., Schwarz F.E. Relation between rheological properties and the molecular weight distribution of a technical polystyrene // *Colloid and Polym. Sci.* 1985. V. 263, № 4. P. 328-334.
79. Marrucci G. Relaxation by reptation and tube enlargements a model for polydisperse polymers // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1985. V. 23, № 1. P. 159-177.
80. М. Дой, С. Эдвардс. Динамическая теория полимеров. Пер. с англ. М.: Мир, 1998. 440 с., ил.
81. Чандрасекар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии. М.: 1947. 168 с., ил.
82. Osaki K., Schrag J., Ferry J. D. Infinite–dilution viscoelastic properties of poly (α -methylstyrene). Applications of Zimm theory with exact eigenvalues // *Macromolecules.* 1972. V. 5, № 2. P. 144-147.
83. Zimm B.H. Dynamics of polymer molecules in dilute solution: viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss // *Joun. Chem. Phys.* 1956. V. 24. P. 269-278.
84. Покровский В.Н. Статистическая механика разбавленных суспензий. М.: Наука, 1978. 136 с.
85. Ильюшин А.А. Механика сплошной среды. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1978. 288 с.
86. Грей П. Кинетическая теория явлений переноса в простых жидкостях // *Физика простых жидкостей.* М.: Мир, 1971. С. 149-167.
87. Rice S., Cray P. Statistical mechanics of simple liquids. Interscience: N. Y., 1965.

88. Яновский Ю.Г., Покровский В.Н., Кокорин Ю.К. и др. Сверхмедленные релаксационные процессы в аморфных линейных полимерах и их интерпретация // *Высокомолекулярные соединения*. 1988. Т. А30, № 5. С. 1009-1016.
89. Волков В.С., Покровский В.Н., Рожнев В.А. Влияние малых полимерных добавок на поведение линейной вязкоупругой жидкости // *Изв. АН СССР. Мех. жидкости и газа*. 1976. № 6. С. 3-12.
90. Волков В.С. Теория релаксационного взаимодействия в каучуках // *Препринты Международной конференции по каучуку и резине*. М., 1984. А67.
91. 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.
92. Volkov V.S., Vinogradov G.V. Relaxational interactions and viscoelasticity of polymer melts. Pt. II. Rheological properties in shear and elongational flows // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 1987. V. 25. P. 261-275.
93. Volkov V.S., Vinogradov G.V. Theory of dilute polymer solutions in viskoelastic fluid with the a single relaxational time // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 1984. V. 15, № 1. P. 29-44.
94. Volkov V.S., Vinogradov G.V. Theory of Relaxational Interaction in Linear Polymers // *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 1986. V. 24. P. 2073-2085.
95. Волков В.С., Куличихин В.Г., Виноградов Г.В. Нелинейная реоптика концентрированных растворов и расплавов полимеров // *Высокомолекуляр. соед.* 1988. Т. А30. С. 1771-1777.
96. Волков В.С. Нелинейная релаксация напряжений в расплавах полимеров при сдвиге и одноосном растяжении // *Высокомолек. соед.* 1989. Т. А31. С. 2178-2184.

- 97.Энциклопедия полимеров: в 3 т. Под ред. В.М.Сахарова. М.: Изд-во Советская энциклопедия, 1972. Т. 1-3.
- 98.Raju V.R., Rachapudy H., Graessley W.W. Properties of Amorphous and Crystallizable Hydrocarbon Polymers // *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 1979. V. 17, № 7. P. 1223-1235.
- 99.Graessley W.W. The Entanglement Concept in Polymer Rheology // *Adv. Polym. Sci.* 1974. V. 16, № 1. P. 1-179.
- 100.Colby R.H., Fetters L.J., Graessley W.W. Melt viscosity-molecular weight relationship for linear polymers // *Macromolecules.* 1987. V. 20. P. 2226-2237.
- 101.Poh B.T., Ong B.T. Dependence of Viscosity of Polystyrene Solutions on Molecular Weight and Concentration // *Eur. Polym. J.* 1984. V. 20. P. 975-978.
- 102.Watanabe H., Kotaka T. Viscoelastic Properties and Relaxation Mechanisms of Binary Blends of Narrow Molecular Distribution Polystyrenes // *Macromolecules.* 1984. V. 17. P. 2316-2325.
- 103.Takahashi Y., Isono Y., Noda I., Nagasawa M. Zero-Shear Viscosity of Linear Polymer Solutions over a Wide Range of Concentration // *Macromolecules.* 1985. V. 18. P. 1002-1008.
- 104.Виноградов Г.В., Яновский Ю.Г., Малкин А.Я. и др. Вязкоупругие свойства линейных полимеров в текучем состоянии и их переход в высокоэластическое состояние // *Высокомолек. соед.* 1978. Т. А20, № 11. С. 2403-2416.
- 105.Гребнев В.Л., Покровский В.Н. Вязкоупругость линейных полимеров: эффекты второго порядка // *Высокомолек. соед.* 1987. Т. Б26, № 9. С. 704-710.
- 106.Wolkowicz R.I., Forsman W.C. Entanglement in Concentrated Solutions of Polystyrene with Narrow Distributions of Molecular Weight // *Macromolecules.* 1971. V. 4. P. 181-192.

107. Sell J.W., Forsman W.C. Loss Moduli Under Steady Shearing of Concentrated Polystyrene Solutions // *Macromolec.* 1972. V. 5. P. 23-24.
108. Laufer Z., Jalink H.L., Staverman A.J. Dynamic properties of some polymer solutions subjected to a steady shear superimposed on an oscillatory shear flow. I. Experimental results // *Rheol. Acta.* 1975. V. 14, № 7. P. 641-649.
109. Якобсон Э.Э., Файтельсон Л.А. Вязкоупругость жидкокристаллических полимеров при суперпозиции периодического и стационарного сдвигового течения // *Мех. композ. материал.* 1993. № 5. С. 697-705.
110. Якобсон Э.Э., Файтельсон Л.А. Составляющие комплексного модуля при периодическом сдвиге текущей вязкоупругой жидкости // *Мех. композ. материал.* 1981. № 2. С. 277-286.
111. Kulicke W.M., Wallbaum U. Determination of First and Second Normal Strees Differences in Polymer Solutions in Steady Shear Flow and Limitations Caused by Flow Irregularities // *Chem Eng. Sci.* 1985. V. 40, № 6. P. 961-972.
112. 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.
113. 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.
114. Attane P., Pierrard J.M., Turrel G. Steady and transient shear flows of polystyrene solutions // *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 1985. V.18. P. 295-333.
115. Якобсон Э.Э., Файтельсон Л.А. Напряженно-деформируемое состояние высокомолекулярных жидкостей при стационарном сдвиге-

- вом течении и накопленная энергия // *Мех. композит. материалов.* 1985. № 2. С. 328-336.
116. Чанг Дей Хан *Реология в процессах переработки полимеров.* М.: Химия, 1979. 366 с.
117. Трапезников А.А., Коротина Т.И. Соотношение нормальных, тангенциальных напряжений и обратимой деформации в предстадионарной стадии деформации концентрированных растворов полимеров в интервале высоких скоростей деформации // *Докл. АН СССР.* 1971. Т. 201, № 6. С. 1402-1405.
118. Трапезников А.А., Коротина Т.И. О совпадении положений максимумов нормальных и тангенциальных напряжений в растворах полимеров // *Высокомолек. соед.* 1971. Т. Б13, № 4. С. 255-259.
119. Трапезников А.А., Пылаева А.Т. Исследование структурных превращений в концентрированных растворах полиизобутилена // *Высокомолекуляр. соед.* 1970. Т. А12, № 6. С. 1294-1307.
120. Ito Y., Shishido S. Critical Molecular Weight for Onset of Non-Newtonian Flow and Upper Newtonian Viscosity of Polydimethylsiloxane // *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 1972. V. 10. P. 2239-2248.
121. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. *Реология полимеров.* М.: Химия, 1976. 438 с.
122. Калиткин Н.Н. *Численные методы.* М.: Наука, 1978. 512 с.
123. Самарский А.А., Гулин А.В. *Численные методы.* М.: Наука, 1989. 430 с.
124. Шур А.М. *Высокомолекулярные соединения.* Высш. школа, 1981. 656 с., ил.
125. Schieber J.D. Kinetic theory of polymer melts. VIII. Rheological properties of polydisperse mixtures // *J. Chem Phys.* 1987. V. 87, № 8. P. 4917-4927.

126. Schieber J.D. Kinetic theory of polymer melts. IX. Comparisons with experimental data // *J. Chem Phys.* 1987. V. 87, № 8. P. 4928-4936.
127. Uy W.C. and Graessley W.W. Viscosity and normal stresses in poly(vinyl acetate) systems // *Macromolecules.* 1971. V. 4, № 8. P. 458-463.
128. Wasserman S.H. and Graessley W.W. Effect of polydispersity on linear viscoelasticity in entangled polymer melts // *J. Rheol.* 1992. V. 36, № 4. P. 543-572.
129. Frederic Leonardi, Jean-Charles Majeste, Ahmed Allal and Gerard Marin Rheological models based on double reptation mixing rule: The effect of polydisperse environment // *J. Rheol.* 2000. V. 44, № 4. P. 675-691.
130. Munstedt H. and Laun H.M. Elongational properties and molecular structure of polyethylene melts // *Rheol. Acta* 1981. V. 20, № 3. P. 211-221.
131. Marrucci G. Relaxation by reptation and tube enlargement: a model for polydisperse polymers // *J. Polym. Sci.* 1985. V. 23. P. 159-177.