Зависимости динамических характеристик линейных полимеров при простом сдвиге от скорости сдвига

А.С. Гусев, Г.В. Пышнограй

В настоящее время полимерные материалы находят все более широкое использование в различных областях науки и техники, что влечет за собой постоянное совершенствование технологических процессов изготовления и переработки полимеров. Поэтому моделирование движения полимерных сред в различных узлах технологического оборудования становится важнейшей практической задачей. Для решения которой необходимо построение математических моделей механики полимерных жидкостей. При этом для описания течений растворов и расплавов линейных полимеров часто используют уравнения не учитывающие некоторых существенных особенностей поведения полимерных жидкостей. Известно, что растворы и расплавы линейных полимеров демонстрируют градиентную зависимость элонгационной и сдвиговой вязкости, первую и вторую разности нормальных напряжений и эффекты запаздывания, то есть являются нелинейными вязкоупругими средами. Поэтому возникает необходимость более подробного учета специфики материала при моделировании неоднородных течений полимерных сред. Для решения этой задачи ранее было сформулировано сравнительно простое реологическое определяющее соотношение, которое описывает с практически приемлемой точностью нелинейные эффекты при течениях линейных полимеров [1-7].

Эта модель может быть получена при рассмотрении движения полимерной среды как суспензии невзаимодействующих упругих гантелей. Каждая из гантелей представляет собой две броуновские частицы, связанные упругой силой и движущиеся в анизотропной жидкости, образованной растворителем и другими гантелями. Тогда, в безынерционном случае, когда пренебрегаем массой бусинок, уравнения динамики выбранной гантели будут иметь вид [1]:

$$-2T\mu({r^1}_i-{r^2}_i)+\zeta_{ij}(\nu_{jl}{r^1}_l-{\omega^1}_j)-T\frac{\partial}{\partial {r^1}_i}\ln W=0\,, \tag{1}$$

$$-2T\mu({r^2}_i-{r^1}_i)+\zeta_{ij}(\nu_{jl}{r^2}_l-{\omega^2}_j)-T\frac{\partial}{\partial {r^2}_i}\ln W=0\,.$$

Здесь ${r^\alpha}_i$, ${\omega^\alpha}_i$- координаты и скорость частицы с номером α; $2T\mu$- коэффициент упругости; ν_{ij}- тензор градиентов скорости; ζ_{ij} - тензорный коэффициент трения; W- плотность функции распределения частиц. Первое слагаемое в уравнении (1) представляет собой силу упругости, второе силу гидродинамического увлечения и $T\partial(\ln W)/\partial {r^2}_i$ - эффективную броуновскую силу. Для ζ_{ij} будем использовать выражение [2]

$$\zeta_{ij}=\zeta(\delta_{ij}+3\beta(a_{ij}-\frac{a_{ll}}{3}\delta_{ij})+\kappa a_{ll}\delta_{ij})^{-1}\,,$$

где a_{ik} - тензор, характеризующий анизотропные свойства движущейся суспензии. Так как в состоянии равновесия, когда градиенты скорости равны нулю, система изотропна и пространственная неоднородность полимерной среды связана с деформацией макромолекулы при течении, то тензор анизотропии a_{ik} можно определить так $a_{ik}=<\rho_i\rho_j>/<\rho_i\rho_j>_0-(1/3)\delta_{ik}$. Здесь $<\rho_i\rho_k>_0$ — равновесное значение корреляционного момента $<\rho_i\rho_k>$, который описывает размеры и форму макромолекулярного клубка.

Далее удобно перейти к новым координатам:

$$\rho_i=(r_i^2-r_i^1)/\sqrt{2}\,,\ \rho_i^0=(r_i^2+r_i^1)/\sqrt{2}\,.$$

Координата ρ_i описывает относительное движение бусинок, а ρ_i^0- движение центра тяжести гантели. Тогда в этих координатах уравнения (1) будут иметь вид:

$$\psi_j=\nu_{jl}\rho_l-4T\mu\zeta_{jl}^{-1}\rho_l-T\zeta_{jl}^{-1}\frac{\partial}{\partial\rho_l}\ln W\,; \tag{2}$$

$$\psi_j^0=\nu_{jl}\rho_l^0-T\zeta_{jl}^{-1}\frac{\partial}{\partial\rho_l^0}\ln W\,,$$

где ψ_j и ψ_j^0 - скорости относительного движения бусинок и центра масс гантели соответственно.

Чтобы найти выражения для корреляционных моментов функции распределения, которые определяют напряжения в движущейся суспензии, получим уравнение для W, используя для этого уравнение Смолуховского, которое запишем в форме уравнения неразрывности [1]

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

Подставляя в это уравнение выражение для ψ_j из (2) после преобразований получим

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \nu_{ij}\rho_j \frac{\partial W}{\partial \rho_i} - 4T\mu\zeta_{jl}^{-1}\rho_l \frac{\partial W}{\partial \rho_j} - 4T\mu\zeta_{jj}^{-1}W - T\zeta_{jl}^{-1}\frac{\partial^2 W}{\partial^2 \rho_l \rho_j} = 0 \ .$$

Если градиенты скорости отсутствуют, то нормированное решение этого уравнения имеет вид

$$W_0 = (2\mu/\pi)^{3/2} exp(-2\mu\rho^2) \ . \tag{3}$$

Умножая уравнение для функции распределения на $\rho_i\rho_j$ и интегрируя получим следующее релаксационное уравнение для корреляционного момента a_{ik}

$$\frac{d}{dt}a_{ik} - \nu_{ij}a_{jk} - \nu_{kj}a_{ji} + \frac{1+(\kappa-\beta)a_{jj}}{\tau_0}a_{ik} = \frac{2}{3}\gamma_{ik} - 3\frac{\beta}{\tau_o}a_{ij}a_{jk} \ , \tag{4}$$

где $\tau_0 = \zeta/(8T\mu)$ и вычисление равновесного момента $< \rho_i\rho_j >_0$ производится с помощью функции (3), что дает $< \rho_i\rho_j >_0 = \delta_{ij}/(4\mu)$. Последнее уравнение совместно с выражением для тензора напряжений [1,2,7]

$$\sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + 3\frac{\eta_0}{\tau_0}a_{ik} \tag{5}$$

является реологическим определяющим соотношением с четырьмя скалярными параметрами: $\eta_0 = nT\tau_0$ и τ_0 - начальные значения сдвиговой вязкости и времени релаксации; κ, β - феноменологические параметры модели, учитывающие в уравнениях динамики макромолекулы размеры и форму молекулярного клубка.

На основе полученной реологической модели (4), (5) в работах [2-4] были численно исследованы стационарные визкозиметрические функции: вязкость, первая и вторая разности нормальных напряжений при простом сдвиге и вязкость при одноосном растяжении как функции постоянного градиента скорости. Также было найдено отношение стационарной вязкости при одноосном растяжении к стационарной вязкости при сдвиге как функция первого инварианта тензора дополнительных напряжений. В работах [5, 6] были рассчитаны течения в круглой трубе, что позволило уточнить поправки к закону Пуазейля, и цилиндрах с вращающемся торцом и свободной поверхностью, что позволило описать различия движения ньютоновской и полимерной жидкостей. В работе [7] найдено влияние молекулярного веса на сдвиговую и продольную вязкости. Заметим, что если удовлетворять условию независимости поведения сдиговой вязкости от молекулярного веса, то в [7] была получена связь между введенными в уравнениях динамики макромолекулы параметрами анизотропии $\kappa = 1,2\beta$.

Одним из эффективных методов проверки реологических уравнений состояния является деформирование растворов и расплавов полимеров в режиме наложения стационарного сдвигового течения на периодическое деформирование с малыми амплитудами, поэтому в данной работе будут исследованы следующие типы течений: наложение на стационарный сдвиг малых осциллирующих колебаний в параллельном и ортогональном сдвигу направлениях.

Поле градиентов скорости при параллельном наложении имеет вид:

$$\nu_{ik} = 2\begin{pmatrix} 0 & \gamma_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + 2\omega\begin{pmatrix} 0 & \gamma_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} e^{i\omega t} \ , \tag{6}$$

где γ_1 - скорость сдвига; γ_2, ω - амплитуда и частота периодического деформирования; t - время.

Выражение (6) показывает, что изменение скорости сдвига может рассматриваться как происходящее по закону косинуса или синуса, в зависимости от того, исследуется ли действительная или мнимая компонента деформации. Отсюда систему уравнений (4), (5) для параллельного наложения с учетом (6) запишем в следующем виде:

$$\sigma_{12} = 3\frac{\eta_0}{\tau_0}a_{12} \ ,$$

$$\frac{d}{dt}a_{11} - 2\nu_{12j}a_{12} + \frac{1+(\kappa-\beta)I}{\tau_0}a_{11} = -3\frac{\beta}{\tau_o}(a_{11}^2 - a_{12}^2) \ ,$$

$$\frac{d}{dt}a_{12} - \nu_{12}a_{22} + \frac{1+(\kappa-\beta)I}{\tau_0}a_{12} = \frac{1}{3}\nu_{12} - 3\frac{\beta}{\tau_o}I \ , \tag{7}$$

$$\frac{d}{dt}a_{22} + \frac{1 + (\kappa - \beta)I}{\tau_0}a_{22} = -3\frac{\beta}{\tau_o}(a_{12}^2 - a_{22}^2)\ .$$

При моделирования ортогонального наложения поле градиентов скорости имеем вид:

$$\nu_{ik} = 2\begin{pmatrix} 0 & \gamma_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + 2\omega\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} e^{i\omega t}\ . \qquad (8)$$

Уравнения (4), (5) для ортогонального наложения, используя (8), перепишем в виде

$$\sigma_{12} = 3\frac{\eta_0}{\tau_0}a_{12}, \sigma_{23} = 3\frac{\eta_0}{\tau_0}a_{23}\ ,$$

$$\begin{gathered}
\frac{d}{dt}a_{11} - 2\nu_{12}a_{12} + \frac{1 + (\kappa - \beta)I}{\tau_0}a_{11} = -3\frac{\beta}{\tau_o}(a_{11}^2 + a_{12}^2 + a_{13}^2)\ , \\
\frac{d}{dt}a_{12} - \nu_{12}a_{22} - \nu_{23}a_{13} + \frac{1 + (\kappa - \beta)I}{\tau_0}a_{12} = \\
= \frac{1}{3}\gamma_{12} - 3\frac{\beta}{\tau_o}(a_{11}a_{12} + a_{12}a_{22} + a_{13}a_{23})\ , \\
\frac{d}{dt}a_{13} - \nu_{12}a_{23} + \frac{1 + (\kappa - \beta)I}{\tau_0}a_{13} = \\
= -3\frac{\beta}{\tau_o}(a_{11}a_{13} + a_{12}a_{23} + a_{13}a_{33})\ , \\
\frac{d}{dt}a_{22} - 2\nu_{23}a_{23} + \frac{1 + (\kappa - \beta)I}{\tau_0}a_{22} = -3\frac{\beta}{\tau_o}(a_{12}^2 + a_{22}^2 + a_{23}^2)\ , \\
\frac{d}{dt}a_{23} - \nu_{23}a_{33} + \frac{1 + (\kappa - \beta)I}{\tau_0}a_{33} = \\
= \frac{1}{3}\gamma_{23} - 3\frac{\beta}{\tau_o}(a_{11}a_{13} + a_{22}a_{23} + a_{23}a_{33})\ , \\
\frac{d}{dt}a_{33} + \frac{1 + (\kappa - \beta)I}{\tau_0}a_{33} = -3\frac{\beta}{\tau_o}(a_{13}^2 + a_{23}^2 + a_{33}^2)\ .
\end{gathered} \qquad (9)$$

Для систем (7) и (9) были выбраны нулевые начальные условия, что соответствует деформированию из состояния покоя.

Численное решение на основе полученной модели проводилось с использованием: метода Рунге-Кутта четвертого порядка точности и метода прямоугольников, применявшегося для вычисления определенных интегралов при нахождении коэффициентов Фурье.

В результате при моделировании параллельного наложения получено, что при $\omega \neq 0$ происходит запаздывание колебаний среды относительно вынуждающих колебаний и с ростом частоты ω величина запаздывания увеличивается. Такие же результаты получены и при моделировании ортогонального наложения. Особенностью параллельного наложения является то, что: для частот ω, при значениях скорости сдвига $\gamma_1 > \gamma_1^0$, где γ_1^0 - некоторое критическое значение скорости сдвига и для частот $\omega < \omega_0$, наблюдалось опережение колебаний деформируемой среды относительно вынуждающих колебаний , при $\omega = \omega_0$ колебания деформируемой среды совпадают с вынуждающими колебаниями и при $\omega > \omega_0$ происходит запаздывание колебаний среды относительно вынуждающих колебаний.

Для сопоставления решений систем уравнений (7) и (9) с имеющимися в литературе экспериментальными данными разложим σ_{12} из (7) и σ_{23} из (9) в ряд Фурье по времени t оставляя слагаемые с основной частотой ω

$$\sigma_{12}(t) = \sigma_{12}^0 + \sigma_{12}^1\cos\omega t + i\sigma_{12}^2\sin\omega t\ ; \qquad (10)$$

$$\sigma_{23}(t) = \sigma_{23}^0 + \sigma_{23}^1\cos\omega t + i\sigma_{23}^2\sin\omega t\ ,$$

где $\sigma_{12}^0, \sigma_{12}^1, \sigma_{12}^2, \sigma_{23}^0, \sigma_{23}^1, \sigma_{23}^2$ — коэффициенты Фурье, определяемые стандартными соотношениями.

Далее перенесем σ_{12}^0 и σ_{23}^0 в уравнениях (10) в левую часть, и затем умножим обе части уравнений на $-i\omega/\gamma_2$. В результате получим, что правые части уравнений представляют собой выражения для комплексного модуля сдвига параллельного и ортогонального наложения соответственно, которые имеют вид в случаяе параллельного наложения

$$G(\omega,\gamma_1)=\frac{\omega\sigma_{12}^2}{\gamma_2}-i\frac{\omega\sigma_{12}^1}{\gamma_2}$$

и ортогонального наложения

$$G(\omega,\gamma_1)=\frac{\omega\sigma_{23}^2}{\gamma_2}-i\frac{\omega\sigma_{23}^1}{\gamma_2}.$$

Из полученных выражений, выделяя действительную и мнимую части $G(\omega,\gamma_1) = G'(\omega,\gamma_1)-iG''(\omega,\gamma_1)$, можно определить модуль сдвига и модуль потерь для параллельного и ортогонального наложений, используя которые находятся такие характеристики как динамическая вязкость

$$\eta'=\frac{G''}{w}$$

и угол сдвига фаз (угол механических потерь)

$$\delta=\operatorname{arctg}\frac{G''}{G'}.$$

Составляющие комплексного модуля сдвига зависят как от частоты ω, так и от скорости сдвига γ_1. В случае когда $\gamma_1 \to 0$ получают модуль сдвига, определяемый соотношениями линейной вязкоупругости и обозначают $G_0(\omega)=G_0'(\omega)-iG_0''(\omega)$.

В результате моделирования установлено, что при некоторых значениях частоты $\omega<\omega_0$ модуль сдвига G' для параллельного наложения принимает отрицательные значения, что не наблюдалось в результатах ортогонального наложения. Сопоставляя результаты приведенные выше с этими результатами было установлено, что модуль сдвига принимает отрицательные значения, когда происходит запаздывание вынуждающих колебаний относительно колебаний среды.

Таким образом, показано качественное соответствие теоретических зависимостей составляющих комплексного модуля сдвига в различных режимах деформирования и экспериментальных данных [8,9]. Имеющейся различия связаны с тем, что в рамках реологической модели (4), (5) не учтены релаксационный характер взаимодействия макромолекулы со своим окружением (последствие окружения) и длинномасштабное взаимодействие бусинок вдоль цепи, связанное с наличием топологических ограничений при движении макромолекулы (внутренняя вязкость). В настоящее время имеются подходы к учету этих факторов, что позволит в рамках изложенной здесь методики исследовать влияние последствий округления и внутренней вязкости на динамические характеристики растворов и расплавов линейных полимеров при сдвиге. Еще одной причиной имеющихся различий является высокая полидисперсность используемых в экспериментах [8,9] образцов, что тоже может быть учтено в рамках излагаемого подхода, проводя усреднение составляющих комплексного модуля сдвига по молекулярно-массовому распределению, что предполагается сделать в дальнейшем.

Работа выполнена в рамках Президентской Программы поддержки исследований молодых докторов наук (грант РФФИ N 96-015-96014).

Список литературы

1. Покровский В.Н. *Статистическая механика разбавленных суспензий.* — М.: Наука, 1978. – 136с.
2. Пышнограй Г.В., Покровский В.Н., Яновский Ю.Г., Образцов И.Ф., Карнет Ю.А. *Определяющее уравнение нелинейных вязкоупругих (полимерных) сред в нулевом приближении по параметрам молекулярной теории и следствия для сдвига и растяжения.* // Доклады АН, 1994, т.335, №9, С.612-615.
3. Пышнограй Г.В. *Начальное приближение в теории микровязкоупругости линейных полимеров и нелинейные эффекты на его основе.* // Прикладная механика и техническая физика, 1996, т.37, N1, С.145-151.
4. Пышнограй Г.В., Алтухов Ю.А. *Микроструктурный подход в теории течения линейных полимеров и нелинейные эффекты на его основе.* // Высокомолекулярные соединения, серия А, 1996, т.38, №7, С. 1185-1193.
5. Головичева И.Э., Пышнограй Г.В., Попов В.И. *Обобщение закона Пуазейля на основе реологического определяющего соотношения полимерных жидкостей.* // Прикладная механика и техническая физика, 1999, т.40, №5, С.158-163.
6. Алтухов Ю.А., Пышнограй Г.В., Головичева И.Э. *Молекулярный подход в динамике линейных полимеров: теория и численный эксперимент.* // Известия РАН. Механика жидкости и газа , 2000, №1, С.3-13.

7. Головичева И.Э., Зинович С.А., Пышнограй Г.В. *Влияние молекулярной массы на сдвиговую и продольную вязкость линейных полимеров*. // Прикладная механика и техническая физика. 2000, т.41. №2, С.154-160.
8. Файтельсон Л.А., Якобсон Э.Э. *Составляющие комплексного модуля при периодическом сдвиге текущей вязкоупругой жидкости*. // Механика композитных материалов. — 1981. — №2. С. 277-286.
9. Simmons J. M. *Dinamic modulus polyisobutylene solutions in superposed steady shear flow*. // Rheol. Acta. — 1968. vol.7. P. 184-188.

Сведения об авторах

Гусев Алексей Сергеевич

Адрес: Россия, 656099, Барнаул, пр.Ленина, 46, АлтГТУ, каф. высшей математики

тел: (3852)36—85—16

Пышнограй Григорий Владимирович

Адрес: Россия, 656099, Барнаул, пр. Ленина, 46, АлтГТУ, каф. высшей математики

тел: (3852)36—85—16

e-mail: pgv@agtu.secna.ru