

# НЕЛИНЕЙНАЯ ТЕОРИЯ ВЯЗКОУПРУГОСТИ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Макарова М.А., Гусев А.С., Пышнограй Г.В., Рыбаков А.А.

Алтайский государственный технический университет, г. Барнаул

**Аннотация.** В работе исследуются реологические определяющие соотношения растворов и расплавов линейных полимеров, полученные как следствие структурно - кинетической теории полимерных сред. Цель работы – показать соответствие предложенных реологических моделей вискозиметрическим течениям реальных полимерных систем. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 06-01-00402).

**Ключевые слова:** реология, линейные полимеры, растворы и расплавы, тензор напряжений, реологическое уравнение состояния.

## Введение

Прошло немногим более ста лет с тех пор, как Вант Гофф установил закон, который связал значения осмотического давления, концентрации, температуры и молекулярной массы, что дало возможность определять молекулярную массу растворенного вещества путем измерения физических свойств раствора без привлечения данных о химическом составе молекул. Тогда было установлено, что вещества, называемые полимерами (натуральные каучуки, некоторые белки и др.), имеют очень высокие (тысячи и десятки тысяч) молекулярные массы. В начале 20-х г. Штаудингер предположил, что эти вещества образованы большими цепными молекулами, которые он назвал макромолекулами. Эта идея в течение целого десятилетия оставалась предметом дискуссий и была признана благодаря работам Штаудингера, Флори, Майера, Марка и др. [1,2]. С тех пор интерес к полимерам не ослабевает, а поток научных исследований и практических результатов в этой области все увеличивается.

В последние годы наука о течении полимерных жидкостей приобретает все большее значение. Это связано прежде всего с существованием тенденции к замене традиционно используемых материалов (черные и цветные металлы, дерево, естественные волокна и др.) синтетическими полимерами. Вследствие этого происходит увеличение производства последних. Технология получения изделий из полимерных материалов при этом непрерывно меняется. Поэтому изучение технологических процессов переработки полимеров является важной практической задачей. Это, в свою очередь, невозможно без привлечения аппарата физики и математики для описания течений полимерных жидкостей в различных узлах технологического оборудования, то есть для решения конкретных технологических задач требуется формулировка закона поведения перерабатываемой полимерной системы.

Определение законов поведения различных физических систем, исходя из некоторых общих принципов, является одной из фундаментальных проблем естествознания. В классической механике [3] в основу положен принцип наименьшего действия. После применения этого принципа к системам с конечным числом степеней свободы получаются уравнения движения в форме Лагранжа или после преобразований - в форме Гамильтона. Из уравнений движения, воспользовавшись основными свойствами пространства и времени - их однородностью и изотропностью, получаются законы сохранения энергии, импульса и момента импульса, которые облегчают интегрирование уравнений движения.

Однако полимерная жидкость, или в общем случае сплошная среда, описываемая поведением бесконечного числа точек, и, следовательно, имеющая бесконечное число степеней свободы, не может быть рассмотрена в рамках классической динамики. Для ее описания требуется обобщение основных понятий и положений классической динамики. Таким путем приходят к уравнениям сохранения в механике сплошных сред [4-6]. Уравнения законов сохранения механики сплошных сред образуют замкнутую систему уравнений с точностью до некоторых неизвестных функций, характеризующих физические свойства материала. Кон-

кретизация этих функций, называемых реологическими определяющими соотношениями, осуществляется в рамках одного из двух научных направлений: феноменологического подхода [11-14] и статистического или микроструктурного подхода [15-29].

При феноменологическом подходе, в реализацию которого для полимерных сред внесли свой вклад Максвелл [4,9], Олдройд [10] и ряд других исследователей [12-14], теория движения макроскопических тел строится на основании общих, найденных из опыта, закономерностях. Достоинства этого подхода заключаются в сравнительной простоте получаемых соотношений и в том, что проведенные на его основе расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными. Недостатками является то, что нельзя проследить связь между макро- и микрохарактеристиками объекта исследования и, хотя феноменологические теории и согласуются с опытом, они обладают малой прогностической способностью. Ещё один недостаток феноменологического подхода связан с тем, что часто его применение к реальным полимерным системам превращается в неразрешимую математическую проблему.

При статистическом подходе описание объекта строят, учитывая в некотором приближении молекулярное строение вещества и достаточно сложные процессы межмолекулярного взаимодействия. Затем, применяя вероятностные методы, вводятся средние по ансамблю всевозможных реализаций характеристики, которые отождествляются с величинами, определяемыми на опыте. Основы такого подхода к описанию полимерных жидкостей были заложены в работах Флори, Кирквуда, Каргина, Слонимского, Рауза и многих других исследователей. Достоинствами этого подхода является возможность проследить связь между макро- и микрохарактеристиками объекта, а также лучшая по сравнению с феноменологическим подходом прогностическая способность получаемых теорий, подробность описания. Недостатками - необходимость использования не всегда достаточно обоснованных моделей элементов структуры и их взаимодействия, т.е. привлечение дополнительных гипотез, а также большие математические трудности при постановке и решении проблемы, сложность получаемых уравнений.

Полученные любым из этих подходов реологические определяющие соотношения или реологические модели должны проверяться на соответствие реальным свойствам полимерных жидкостей. Эта проверка может быть выполнена как путем сравнения новых моделей с уже имеющимися, так и сопоставлением расчетных и экспериментальных данных.

Оба отмеченные подхода, являющиеся противоположными по смыслу, используются для более полного и всестороннего описания полимерных жидкостей. Можно считать правомерным сравнение полученных статистическими методами моделей с феноменологическими, чтобы упростить первые, а также привлечение феноменологических теорий как при математической постановке задачи исследования, так и в процессе ее решения статистическими методами для более полного описания объекта исследования.

## **1 Микроструктурные представления в динамике растворов и расплавов линейных полимеров**

В последние годы наука о течении полимерных жидкостей приобретает все большее значение. Это связано с существованием тенденции к замене традиционно используемых материалов (черные и цветные металлы, дерево, естественные волокна и др.) синтетическими полимерами. Вследствие этого происходит увеличение их производства. Технология получения изделий из полимерных материалов при этом непрерывно меняется. Поэтому изучение технологических процессов переработки полимеров является важной практической задачей. Это, в свою очередь, невозможно без привлечения аппарата физики и математики для описания течений полимерных жидкостей в различных узлах технологического оборудования, то есть для решения конкретных технологических задач требуется формулировка закона поведения перерабатываемой полимерной системы.

Определение законов поведения различных физических систем, исходя из некоторых общих принципов, является одной из фундаментальных проблем естествознания. Уравнения

законов сохранения механики сплошных сред образуют замкнутую систему уравнений с точностью до некоторых неизвестных функций, характеризующих физические свойства материала. Конкретизация этих функций, называемых реологическими определяющими соотношениями, осуществляется в рамках одного из двух научных направлений: феноменологического подхода [1,2,4-7] и статистического или микроструктурного подхода [3,8-12].

При феноменологическом подходе, в реализацию которого для полимерных сред внесли свой вклад Максвелл [1], Олдройд [4] и ряд других исследователей [5-7], теория движения макроскопических тел строится на основании общих, найденных из опыта, закономерностей. Достоинства этого подхода заключаются в сравнительной простоте получаемых соотношений и в том, что проведенные на его основе расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными. Недостатками является то, что нельзя проследить связь между макро- и микро-характеристиками объекта исследования и, хотя феноменологические теории и согласуются с опытом, они обладают малой прогностической способностью. Ещё один недостаток феноменологического подхода связан с тем, что часто его применение к реальным полимерным системам превращается в неразрешимую математическую проблему.

При статистическом подходе описание объекта строят, учитывая в некотором приближении молекулярное строение вещества и достаточно сложные процессы межмолекулярного взаимодействия. Затем, применяя вероятностные методы, вводятся средние по ансамблю всевозможных реализаций характеристики, которые отождествляются с величинами, определяемыми на опыте. Основы такого подхода к описанию полимерных жидкостей были заложены в работах Флори, Кирквуда, Каргина, Слонимского, Рауза и многих других исследователей. Достоинствами этого подхода является возможность проследить связь между макро- и микро-характеристиками объекта, а также лучшая по сравнению с феноменологическим подходом прогностическая способность получаемых теорий, подробность описания. Недостатками - необходимость использования не всегда достаточно обоснованных моделей элементов структуры и их взаимодействия, т.е. привлечение дополнительных гипотез, а также большие математические трудности при постановке и решении проблемы, сложность получаемых уравнений.

Полученные любым из этих подходов реологические определяющие соотношения или реологические модели должны проверяться на соответствие реальным свойствам полимерных жидкостей. Эта проверка может быть выполнена как путем сравнения новых моделей с уже имеющимися, так и сопоставлением расчетных и экспериментальных данных.

### 1.1 Уравнения динамики деформируемых сплошных сред

Поведение произвольной системы, рассматриваемой как сплошная среда, характеризуется плотностью  $\rho$ , вектором скорости  $\vec{v}$  и энтропией  $s$  имеющих смысл некоторых средних макроскопически наблюдаемых величин и зависящих от координат и скорости

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

Тогда общий вид уравнений переноса в декартовых координатах с точностью до некоторых неопределенных функций устанавливается [1-3] на основе законов сохранения массы, импульса, момента импульса, энергии и плотности энтропии:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \frac{\partial}{\partial x_k} \rho v_k = 0; \tag{1.1}$$

$$\rho \left( \frac{\partial}{\partial t} v_i + v_k \frac{\partial}{\partial x_k} v_i \right) = \frac{\partial}{\partial x_k} \sigma_{ik}; \tag{1.2}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(J_{ik} + S_{ik}) + \frac{\partial}{\partial x_l}((J_{ik} + S_{ik})v_l + x_i\sigma_{kl} - x_k\sigma_{il} + g_{ikl}) = N_{ik} - x_i\sigma_k + x_k\sigma_i; \quad (1.3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}S_{ik} + \frac{\partial}{\partial x_l}(S_{ik}v_l + g_{ikl}) = N_{ik} - \sigma_{ik} + \sigma_{ki}; \quad (1.4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}E + \frac{\partial}{\partial x_k}q_k = 0; \quad (1.5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho s + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho s v_k + H_k) = \Sigma. \quad (1.6)$$

Здесь  $\sigma_{ik}$  - тензор напряжений:  $\sigma_k$  - плотность сторонних, действующих на жидкость объемных сил;  $S_{ik}$  - плотность внутреннего момента количества движения;  $J_{ik} = \rho(x_k v_i - x_i v_k)$  - плотность внешнего момента количества движения;  $g_{ikl}$  - плотность неконвективного потока внутреннего момента количества движения;  $N_{ik}$  - плотность сторонних действующих на жидкость моментов сил, распределенных по объему;  $H_k$  - плотность неконвективного потока энтропии;  $\Sigma$  - производство энтропии.

Если, следуя работе [3], предполагаем, что при движении рассматриваемой сплошной среды не происходит запаздывания внутренних моментов, то из уравнения (1.4) следует

$$N_{ik} = \sigma_{ki} - \sigma_{ik}. \quad (1.7)$$

В этом случае несимметричность тензора напряжений связана только с внешними моментами и закон сохранения момента импульса (1.3) выполняется автоматически, являясь следствием закона сохранения импульса (1.2).

Таким образом, система уравнений (1.1),(1.2),(1.5),(1.6) определена с точностью до неизвестных функций  $q_k$ ,  $H_k$ ,  $\Sigma$ ,  $\sigma_{ik}$ . Чтобы конкретизировать эту систему, можно далее выразить производство энтропии  $\Sigma$  и плотность потока энергии  $q_k$  через тензор напряжений  $\sigma_{ik}$ , воспользовавшись выражением для изменения энергии конкретной системы.

В работе [3] показано, что при использовании основных положений линейной неравновесной термодинамики уравнения, замыкающие систему (1.1),(1.2),(1.5),(1.6) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} + p\delta_{ik} &= f_{ik}(v_{js}, \partial T / \partial x_l, \xi^\alpha) \\ H_i &= H_i(v_{js}, \partial T / \partial x_l, \xi^\alpha) \\ \frac{d\xi^\alpha}{dt} &= g^\alpha(v_{js}, \partial T / \partial x_l, \xi^\alpha) \end{aligned} \quad (1.8)$$

Уравнения (1.8) называют реологическим уравнением состояния или реологическим определяющим соотношением.

Таким образом, исходная деформируемая среда определена на основе законов сохранения механики сплошных сред и линейной неравновесной термодинамики с точностью до неизвестных функций  $f_{ik}, H_i, g^\alpha$ . Дальнейшее уточнение вида этих функций связано с применением принципа материальной объективности, который впервые, по-видимому, был ис-

пользован Олдройдом [4]. Требование принципа материальной объективности заключается в том, чтобы во всех системах координат, отличающихся друг от друга преобразованием

$$x_i = \alpha_{ik} x'_k + c_i, \quad (1.9)$$

где  $\alpha_{ik}$  - зависящий от времени ортогональный тензор;  $c_i$  - зависящий от времени вектор, все процессы определялись одинаковым образом [3,5]. Это утверждение позволяет указать некоторые ограничения на вид реологических определяющих соотношений (1.8), связанные с тензором градиентов скорости  $v_{ik}$ . Этот тензор удобно представить в виде суммы симметризованного и антисимметризованного тензоров, определяемых как

$$\gamma_{ik} = \frac{1}{2}(v_{ik} + v_{ki}) ; \quad \omega_{ik} = \frac{1}{2}(v_{ik} - v_{ki}). \quad (1.10)$$

Таким образом, уравнения (1.8) можно теперь записать в ковариантном по отношению к преобразованию (1.9) виде

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} + p\delta_{ik} &= f_{ik}(\gamma_{js}, \partial T / \partial x_l, \xi^\alpha); \\ H_i &= H_i(\gamma_{js}, \partial T / \partial x_l, \xi^\alpha); \\ \frac{D\xi^\alpha}{Dt} &= g^\alpha(\gamma_{js}, \partial T / \partial x_l, \xi^\alpha). \end{aligned}$$

В изотермическом случае, который и будет в дальнейшем рассматриваться в этой работе, последние уравнения примут вид

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} + p\delta_{ik} &= \varphi_{ik}(\gamma_{js}, \xi^\alpha) \\ \frac{D\xi^\alpha}{Dt} &= h^\alpha(\gamma_{js}, \xi^\alpha) \end{aligned} \quad (1.11)$$

Записанная система уравнений (1.11) является дифференциальной формой записи реологического определяющего соотношения и определяет в общем случае нелинейную вязкоупругую жидкость с точностью до неизвестных функций  $\varphi_{ik}$  и  $h^\alpha$ , вид которых невозможно установить без дополнительных предположений.

Эти выражения можно конкретизировать на основе данных о структуре исследуемого материала. В основе микроструктурного подхода к описанию жидкостей, содержащих гибкоцепные линейные полимеры, лежат представления о динамике полимерных макромолекул. При этом достоинства такого подхода во многом определяются моделью, выбранной для описания движения макромолекулы. В сформулированные на модельной основе уравнения динамики помимо величин, характеризующих выбранную макромолекулу (обобщенных координат и импульсов), должны входить характеристики других макромолекул. В настоящее время формулировка таких уравнений динамики остается незавершенной из-за принципиальных трудностей - неясен характер длинномасштабных взаимодействий между макромолекулами.

Другой путь формулировки уравнений динамики макромолекулы - одномолекулярное приближение, когда изучается движение одной макромолекулы в среде, образованной всеми остальными макромолекулами и растворителем, если он имеется [8-12]. При этом в рассмот-

решение должны быть включены предположения о характере движения макромолекулы или о свойствах окружения.

После формулировки уравнений динамики макромолекулы необходимо установить связь между макро- и микро-характеристиками рассматриваемой физической системы или, другими словами, найти выражение для тензора напряжений через статистические моменты решений найденной системы уравнений динамики макромолекулы. Решение этой задачи, которая позволит при этом конкретизировать в реологическом определяющем соотношении внутренние термодинамические параметры - будет дано во второй главе.

## 1.2 Модели линейных полимеров

Как уже отмечалось, в основе уравнений динамики макромолекулы лежат модельные представления. При этом сами уравнения динамики, после того, как выбрана та или иная модель макромолекулы, следует рассматривать как постулат, так как переход от совместного рассмотрения движения всех атомов в макромолекуле к модельному уравнению не может быть пока выполнен.

В настоящее время известно много различных способов моделирования динамики макромолекул. Часто макромолекулу можно рассматривать как гибкую однородную упругую нить. Одна из наиболее подробных моделей была предложена Флори. В этой модели при изучении равновесных свойств полимерной молекулы учитывались длины химических связей, углы между связями и вращательные изомерные состояния. Однако поскольку движение макромолекулы в потоке гораздо сложнее, чем в равновесии, в реологических исследованиях при описании медленных релаксационных процессов используют более простые модели, чем модель Флори.

В модели Крамерса считается, что полимерная цепь состоит из точечных масс или бусинок, соединенных линейно системой жестких стержней. Это свободно сочлененная цепь. Узлы этой цепи представляют собой не отдельные атомы в остове макромолекулы, а конечные участки молекулярной цепи. Несмотря на свою простоту, эта модель, при дополнительных предположениях о характере взаимодействия частиц цепи со своим окружением, оказалась перспективной и в настоящее время часто используется для описания концентрированных растворов и расплавов, как монодисперсных, так и полидисперсных линейных полимеров.

В модели Кирквуда - Райзмана частицы цепи также соединены стержнями, но каждая последующая связь должна лежать на поверхности конуса с заданным углом раствора.

Очень распространенной является модель в виде упругой гантели, т.е. двух бусинок, соединенных упругой силой - пружинкой. Достоинства этой модели определяются возможностью аналитического исследования достаточно сложных эффектов, а сформулированные на её основе реологические определяющие соотношения дают хорошие практические результаты.

Обобщением этой модели на случай большего числа бусинок является модель Каргина - Слонимского - Рауза, которую далее рассмотрим подробно.

Как уже отмечалось в начале этой главы, в одномолекулярном приближении в рассмотрение должны быть включены предположения о свойствах окружения, образованного растворителем и другими макромолекулами. В вышеперечисленных моделях окружение является жидкостью с различными свойствами.

Другой подход к моделированию окружения был предложен де Женом [9] и развит Дои и Эдвардсом [10]. В этом подходе движение выбранной полимерной цепи ограничивается некоторой гипотетической "трубкой" и макромолекула, при малых временах наблюдения, может совершать лишь "рептационные" движения вдоль этой "трубки". При больших временах наблюдения в теорию вносят различные механизмы обновления "трубок". Хотя такой подход значительно отличается от рассматриваемого здесь и в работах Кертисса и Берда, однако получающиеся на его основе результаты являются частным случаем подхода Кертисса - Берда.

### 1.3 Уравнения динамики макромолекулы

Существующий в настоящее время прогресс, достигнутый при описании достаточно медленных течений линейных полимеров, основан на теории микровязкоупругости. При этом окружение макромолекулы моделируется вязкоупругой жидкостью (линейной или нелинейной) с одним временем релаксации. Необходимость учета релаксационного характера взаимодействия макромолекулы со своим окружением при описании течений концентрированных полимерных систем, когда имеются зацепления между макромолекулами, показана в работе [12], где удалось удовлетворительно описать различные данные по линейной вязкоупругости концентрированных растворов и расплавов линейных полимеров.

Важным результатом следует считать установление существования в плотных полимерных системах сверхмедленных времен релаксации и исследование их механизма на микроуровне. Показана связь найденных сверхмедленных времен релаксации с перегибом на линейном участке зависимости модуля упругости от частоты, что наблюдалось в экспериментах. Обширный обзор работ этого направления можно найти в [22,23].

Таким образом, реализованный в [22,23] микроструктурный подход может быть взят за основу при рассмотрении нелинейных эффектов в динамике растворов и расплавов линейных полимеров, и поэтому далее рассмотрим подробно его основные положения.

#### 1.3.1 Модель гауссовых субцепей

Для описания медленных релаксационных процессов в системах, содержащих линейные полимеры, часто используют модель “бусинок-пружинок”. В этой модели воздействие среды на реальную макромолекулу полимера аппроксимируется воздействием на линейную цепочку из  $N+1$  броуновских частиц, каждая из которых представляет собой достаточно большую часть макромолекулы. Броуновские частицы, часто называемые “бусинками”, связаны между собой последовательно упругими силами-”пружинками”. В первом приближении соседние частицы действуют друг на друга с силой, пропорциональной расстоянию между ними, так что на частицу с номером  $\alpha$  действует сила

$$F_i^\alpha = -2T\mu A_{\alpha\gamma} r_i^\gamma, \alpha, \gamma = 0, 1, 2, \dots, N \quad (1.12)$$

где  $r_i^\alpha$  -  $i$ -ая компонента радиуса вектора  $\alpha$ -той броуновской частицы в цепи;  $2T\mu$  - коэффициент упругости модельной пружинки. Силовая матрица  $A_{\alpha\gamma}$  имеет вид

$$\left\| \begin{array}{cccccc} 1 & -1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & \dots & 0 & 0 \\ & \dots & & & & \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & \end{array} \right\| \quad (1.13)$$

Кроме того, при движении броуновской частицы со скоростью  $u_i^\alpha = \dot{r}_i^\alpha$  через жидкость возникает сила трения  $P_i^\alpha$ , которая в простейшем случае записывается в виде

$$P_i^\alpha = -\zeta(u_i^\alpha - v_{ij}r_j^\alpha), \quad (1.14)$$

где  $\zeta$  - коэффициент сопротивления частицы в растворителе;  $v_{ij}r_j^\alpha$  - скорость несущей среды в точке пространства, где находится  $\alpha$ -ая частица, если бы последняя отсутствовала.

В уравнениях динамики необходимо также учесть воздействия на выделенную макромолекулу других макромолекул, передаваемые через жидкость. Учет этих взаимодействий очень сложен, так как требует решения задачи о гидродинамическом взаимодействии многих частиц. Известны результаты такого учета для двух частиц в приближении точечных сил Озеена [17]. В рамках одномолекулярного приближения реакцию растворителя и других макромолекул моделируют анизотропной вязкоупругой жидкостью. Тогда сила трения  $P_i^\alpha$  запишется в виде

$$P_i^\alpha = -\int_0^\infty B_{ij}^{\alpha\gamma}(s) \left( u_j^\gamma - v_{jl}r_l^\gamma \right) ds, \quad (1.15)$$

где  $B_{ij}^{\alpha\gamma}(s)$  - матрица гидродинамического взаимодействия.

Если гидродинамическим взаимодействием и последствием окружения пренебрегают, то (1.15) сводится к (1.14) с  $B_{ij}^{\alpha\gamma}(s) = \zeta\delta(s)\delta_{ij}\delta_{\alpha\gamma}$ .

Суммирование в (1.15) по верхним индексам означает учет взаимодействия  $\alpha$ -ой броуновской частицы с другими частицами одной цепочки. Суммирование по нижним индексам  $B_{ij}^{\alpha\gamma}(s)$  указывает на анизотропию окружения.

При такой схематизации, когда вместо атомов макромолекулы рассматривается движение некоторых достаточно удаленных по цепи точек, необходимо также учитывать, кроме внешнего трения (1.15), ещё и внутреннее трение. Сила внутреннего трения  $Q_i^\alpha$  должна быть записана инвариантно относительно вращений макромолекулы как целого и имеет вид

$$Q_i^\alpha = -\int_0^\infty G_{ij}^{\alpha\gamma}(s) \left( u_j^\gamma - \omega_{jl}r_l^\gamma \right) ds, \quad (1.16)$$

где  $G_{ij}^{\alpha\gamma}(s)$  - матрица внутреннего трения.

Тогда движение макромолекулы описывается уравнениями

$$m \frac{d}{dt} u_i^\alpha = P_i^\alpha + Q_i^\alpha - 2T\mu A_{\alpha\gamma} r_i^\gamma + \Phi_i^\alpha, \quad (1.17)$$

где  $m$  - масса броуновской частицы (малый параметр);  $\Phi_i^\alpha$  - случайная сила.

При определении формального решения этой системы удобно перейти к нормальным координатам с помощью линейного преобразования с такой матрицей  $R^{\alpha\gamma}$ , чтобы привести одновременно матрицы  $B_{ij}^{\alpha\gamma}(s)$ ,  $G_{ij}^{\alpha\gamma}(s)$  и  $A_{\alpha\gamma}$  к диагональному виду. Известно ортогональное преобразование, приводящее к диагональному виду матрицу упругости  $A_{\alpha\gamma}$ .



$$R^{\alpha\gamma} = \begin{cases} \left(\frac{2}{N+1}\right)^{1/2} \cos\left(\frac{2\alpha+1}{2(N+1)}\gamma\pi\right); \alpha = 0, 1, \dots, N, \\ \gamma = 1, \dots, N \\ \frac{1}{(N+1)^{1/2}}; \gamma = 0 \end{cases} \quad (1.18)$$

Следуя работе [17], предположим, что  $B_{ij}^{\alpha\gamma}(s)$  и  $G_{ij}^{\alpha\gamma}(s)$  также приводятся преобразованием (1.18) к диагональному виду.

Тогда в нормальных координатах  $\rho_i^\alpha = R^{\gamma\alpha} r_i^\gamma$  уравнения (1.17) будут иметь вид

$$m\ddot{\rho}_i^\alpha = -\int_0^\infty \beta_{ij}^\alpha(s) \left( \dot{\rho}_j^\alpha - \omega_{jl} \rho_l^\alpha \right) ds - \int_0^\infty \varphi_{ij}^\alpha(s) \left( \dot{\rho}_j^\alpha - \omega_{jl} \rho_l^\alpha \right) ds - 2T\mu\lambda_\alpha \rho_i^\alpha + R^{\gamma\alpha} \Phi_i^\gamma, \quad (1.19)$$

где  $\beta_{ij}^\alpha(s)$  - собственные значения матрицы  $B_{ij}^{\alpha\gamma}(s)$ ;  $\varphi_{ij}^\alpha(s)$  - собственные значения матрицы  $E_{ij}^{\alpha\gamma}(s)$ ;

$$\lambda_\alpha = 4 \sin^2 \frac{\alpha\pi}{2(N+1)} \quad (1.20)$$

- собственные значения матрицы  $A_{\alpha\gamma}$ .

Статистически уравнения (1.8) не определены, пока не заданы свойства случайного процесса  $R^{\gamma\alpha} \Phi_i^\gamma$ . Этот процесс, по предположению, считается гауссовым с нулевым средним. Тогда для задания его статистических характеристик необходимо определить лишь его корреляционный тензор

$$K_{ij}^{\alpha\beta}(t) = \left\langle R^{\gamma\alpha} \Phi_i^\gamma(s) R^{\varepsilon\beta} \Phi_j^\varepsilon(t+s) \right\rangle.$$

Искомый корреляционный тензор, как известно, находится из флуктуационно-диссипативных соотношений [18]. В рассматриваемом случае эти соотношения, согласно [17], имеют вид

$$K_{ij}^{\alpha\beta}(\omega) = 2T \operatorname{Re} B_{ij}^\alpha[\omega] \delta_{\alpha\beta} \quad (1.21)$$

где

$$K_{ij}^{\alpha\beta}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} K_{ij}^{\alpha\beta}(s) \exp(i\omega s) ds;$$

$$B_{ij}^{\alpha\beta}[\omega] = \int_0^{\infty} B_{ij}^{\alpha\beta}(s) \exp(i\omega s) ds;$$

$$B_{ij}^{\alpha\beta}(s) = \beta_{ij}^{\alpha}(s) + \varphi_{ij}^{\alpha}(s).$$

Дальнейшая конкретизация уравнений (1.19) связана с определением функций памяти  $\beta_{ij}^{\alpha}(s)$  и  $\varphi_{ij}^{\alpha}(s)$ . Наиболее достоверно их можно было бы определить из более детальной, чем модель субцепей, модели полимера, с привлечением таких понятий, как химическая структура полимера, валентные углы, энергия химической связи и т.д. Однако на этом пути ещё не получено существенных результатов, относящихся к неравновесным процессам в линейных полимерах, поэтому функции памяти  $\beta_{ij}^{\alpha}(s)$  и  $\varphi_{ij}^{\alpha}(s)$  будем определять из других соображений.

В изотропном случае, когда  $\beta_{ij}^{\alpha}(s) = \beta^{\alpha}(s)\delta_{ij}$  и  $\varphi_{ij}^{\alpha}(s) = \varphi^{\alpha}(s)\delta_{ij}$ , уравнения (1.19) принимают известный вид [17]

$$m\ddot{\rho}_i^{\alpha} = -\int_0^{\infty} \beta^{\alpha}(s) \left( \dot{\rho}_i^{\alpha} - \omega_{il} \rho_l^{\alpha} \right) ds - \int_0^{\infty} \varphi^{\alpha}(s) \left( \dot{\rho}_i^{\alpha} - \omega_{il} \rho_l^{\alpha} \right) ds - 2\Gamma\mu\lambda_{\alpha}\rho_i^{\alpha} + R^{\gamma\alpha}\Phi_i^{\gamma} \quad (1.22)$$

В этом случае задача свелась к определению зависимости двух скалярных функций  $\beta^{\alpha}(s)$  и  $\varphi^{\alpha}(s)$  от времени. Эта зависимость имеет в нулевом приближении по градиентам скорости экспоненциально затухающий характер. Количество экспонент или соответствующих им времен релаксации в выражениях для функций памяти  $\beta^{\alpha}(s)$  и  $\varphi^{\alpha}(s)$  определяется спецификой полимерной системы. Как было отмечено в начале этой главы существенного прогресса в описании низкочастотных внешних воздействий на монодисперсные растворы и расплавы линейных полимеров, когда существенны крупномасштабные движения цепей, удалось достигнуть при использовании одного времени релаксации. В этом случае вязкоупругие характеристики полимерной среды, её микровязкоупругость, без учета анизотропии подвижности бусинок, определяются простыми выражениями [48,49]:

$$\begin{aligned} \beta^{\alpha}(s) &= \zeta \left( 2\delta(s) + \frac{\beta^{\alpha}}{\tau_1} \exp(-s/\tau_1) \right), \\ \varphi^{\alpha}(s) &= \zeta \frac{\varepsilon^{\alpha}}{\tau_2} \exp(-s/\tau_2), \\ \beta^{\alpha} &= B\alpha^{-l}; \varepsilon^{\alpha} = E\alpha^{-m}. \end{aligned} \quad (1.23)$$

где  $B$  - мера усиления коэффициента трения  $\zeta$  за счет вовлечения в движение окружающих макромолекул;  $E$  - мера внутренней вязкости;  $l, m$  - постоянные.

Следует отметить, что в рассматриваемом здесь случае внутренняя вязкость макромолекулы связана не с конформационными переходами, а с деформированием окружающих макромолекул, поэтому внутреннюю и внешнюю микровязкоупругость можно характеризовать одним временем релаксации  $\tau = \tau_1 = \tau_2$ .

Возможные способы учета анизотропии окружения будут рассмотрены далее.

### 1.3.2 Нелинейные уравнения динамики макромолекулы

Полученные выше уравнения динамики макромолекулы (1.22), (1.23) позволяют удовлетворительно описывать различные экспериментальные данные по линейной вязкоупругости и поэтому являются надежной основой для перехода к описанию нелинейных по градиентам скорости эффектов при течениях растворов и расплавов линейных полимеров. При этом уже в изотропном случае соотношения (1.23) оказываются неприемлемыми, так как  $\beta^\alpha(s)$  и  $\varphi^\alpha(s)$  должны зависеть от градиентов скорости  $v_{ik}$ . При определении этой зависимости может оказаться так, что не будет найдено аналитического (через элементарные функции) выражения для  $\beta_{ij}^\alpha(s)$  и  $\varphi_{ij}^\alpha(s)$ , подобного (1.23). Поэтому удобнее силу гидродинамического увлечения и силу внутренней вязкости в уравнениях динамики макромолекулы записать не в интегральном виде, а в дифференциальной форме, в виде релаксационных уравнений. Оставаясь в рамках приближения одного времени релаксации, вместо (1.19) получим

$$\begin{aligned} m \frac{d}{dt} \psi_i^\alpha &= \Gamma_i^\alpha + T_i^\alpha - 2T\mu\lambda_\alpha \rho_i^\alpha + R^{\gamma\alpha} \Phi_i^\gamma, \\ \tau \left( \frac{d}{dt} \Gamma_i^\alpha - \omega_{ij} \Gamma_j^\alpha - p\gamma_{ij} \Gamma_j^\alpha \right) + \Gamma_i^\alpha &= -\zeta B \beta_{ij}^0 (\psi_j^\alpha - v_{jn} \rho_n^\alpha), \\ \tau \left( \frac{d}{dt} T_i^\alpha - \omega_{ij} T_j^\alpha - p\gamma_{ij} T_j^\alpha \right) + T_i^\alpha &= -\zeta E \varepsilon_{ij}^0 (\psi_j^\alpha - \omega_{jn} \rho_n^\alpha). \end{aligned} \quad (1.24)$$

Здесь  $\psi_i^\alpha = \dot{\rho}_i^\alpha$ ;  $\Gamma_i^\alpha$  и  $T_i^\alpha$  - силы гидродинамического увлечения и внутренней вязкости в нормальных координатах (1.18);  $\beta_{ij}^0$  и  $\varepsilon_{ij}^0$  - безразмерные тензорные коэффициенты трения;  $p$  - некоторый параметр. Выражения в скобках в левых частях уравнений (1.13) являются материальными производными (см. введение) тензорных величин  $\Gamma_i^\alpha$  и  $T_i^\alpha$ . При этом различным значениям параметра  $p$  соответствуют различные типы производных [5].

В изотропном, линейном по градиентам случае, когда

$$B_{ij}^\alpha = \beta^\alpha \delta_{ij}; \quad E_{ij}^\alpha = \varepsilon^\alpha \delta_{ij},$$

легко убедиться интегрированием, что система (1.24) сводится к системе (1.22), (1.23). Различия в слагаемом с  $\delta$  - функцией не являются существенными и могут сказаться лишь при больших градиентах скорости.

Релаксационные уравнения для сил  $\Gamma_i^\alpha$  и  $T_i^\alpha$  могут быть получены обобщением решения задачи о движении малого шара в нелинейной вязкоупругой жидкости, свойства которой и подлежат определению. В этом случае время релаксации окружения  $\tau$  может быть определено из условия самосогласования. Однако структура релаксационных уравнений для сил  $\Gamma_i^\alpha$  и  $T_i^\alpha$  (линейность по  $\Gamma_i^\alpha$  и  $T_i^\alpha$ , использованный тип материальной производной) не может быть строго обоснована и по сути является предположением.

Таким образом, уравнения динамики макромолекулы сформулированы, и дальнейшая задача состоит в переходе от этих уравнений к выражению для тензора напряжений. Однако вначале оценим зависимость введенного в (1.24) безразмерного параметра  $B$  от концентрации и молекулярной массы полимера.

#### 1.4 Анизотропия подвижности в уравнениях динамики макромолекулы

Для того, чтобы окончательно сформулировать уравнения динамики макромолекулы (1.24), необходимо конкретизировать тензорные параметры  $\beta_{ij}^0$  и  $\varepsilon_{ij}^0$ . Как отмечалось выше, их тензорный вид обусловлен тем, что окружение макромолекулы является анизотропной жидкостью, что характерно для концентрированных полимерных систем.

Анизотропия в таких системах связана с двумя факторами. Первый состоит в наличии топологических ограничений на движение макромолекулы. Это приводит к тому, что макромолекулярной цепи легче двигаться вдоль своего контура, чем в перпендикулярном направлении, и нашло свое отражение в репационных моделях де Жена, Дои и Эдвардса, а также в более общей модели Кертисса и Берда. Вторым фактором состоит в том, что при деформировании с неравными нулю градиентами скорости макромолекулярные клубки вытягиваются вдоль потока. Такая анизотропия связана с ориентацией макромолекулярных клубков и называется наведенной анизотропией.

В работах Кертисса и Берда, где в качестве модели макромолекулы была выбрана модель Крамерса, тензорный коэффициент был использован в виде

$$\zeta_{ik} = \zeta(\omega\delta_{ik} + (1 - \omega)n_i n_k), \quad (1.25)$$

где  $\omega$  - параметр, учитывающий вклады изотропной и анизотропной составляющих силы внешнего трения;  $n_i$  - составляющие единичного вектора, соединяющего две соседние частицы.

В случае модели-гантели аналогичный закон был использован в Гизекусом, а также Волковым и Виноградовым:

$$\zeta_{ik}^{-1} = \frac{1}{\zeta}((1 - \alpha)\delta_{ik} + \alpha n_i n_k). \quad (1.26)$$

Выражения (1.25) сводятся к (1.26) если выбрать  $\omega = 1/(1 - \alpha)$ . Наличие составляющей с  $n_i n_k$  в уравнениях динамики макромолекулы не позволяет в случае (1.19) записать реологическое определяющее соотношение в замкнутой форме.

В работе [17] динамика полимерной жидкости также исследовалась на основе гантельной модели. В этом случае анизотропия подвижности возникала за счет учета гидродинамического взаимодействия между частицами гантели в приближении точечных сил Озеена, когда сила гидродинамического увлечения имела вид

$$\Gamma_i^\alpha = B_{il}^{\alpha\beta}(u_l^\beta - v_{lj}r_j^\beta),$$

а матрица гидродинамического взаимодействия

$$\begin{aligned} B_{il}^{11} &= B_{il}^{22} = \zeta((1 + L^2)\delta_{il} + 3L^2 n_i n_l), \\ B_{il}^{12} &= B_{il}^{21} = -\zeta(L\delta_{il} + Ln_i n_l), \end{aligned} \quad (1.27)$$

где  $L = 3R/4|\vec{r}^1 - \vec{r}^2|$ ;  $\vec{r}^1, \vec{r}^2$  - радиус-векторы частиц гантели.

Предположим теперь, что анизотропия в рассматриваемой полимерной системе определяется вторым механизмом, и рассмотрим далее способ учета такой наведенной анизотропии.

Форму и ориентацию макромолекулярных клубков в потоке можно охарактеризовать следующим тензором:

$$a_{ik} = \frac{\langle s_i s_k \rangle}{\langle s^2 \rangle_0} - \frac{1}{3} \delta_{ik}, \quad (1.28)$$

где  $\langle s_i s_k \rangle = \frac{1}{N+1} \sum_{\alpha} \langle \rho_i^{\alpha} \rho_k^{\alpha} \rangle$  - тензор инерции макромолекулярного клубка;  $\langle s^2 \rangle_0$  - равновесное значение следа тензора инерции.

В равновесии, когда  $\langle s_i s_k \rangle = \langle s^2 \rangle_0 \delta_{ik} / 3$ , тензор анизотропии (1.21) равен нулю. Поэтому в случае, когда система находится вблизи от состояния равновесия, то есть в случае с малой анизотропией, тензорные коэффициенты трения  $\beta_{ij}^0$  и  $\varepsilon_{ij}^0$  в (1.13) можно разложить в ряд по  $a_{ij}$ . Тогда с точностью до членов первого порядка по  $a_{ij}$  записываем

$$\beta_{ij}^0 = \delta_{ij} + A_{ijlm}^1 a_{lm} \quad ; \quad \varepsilon_{ij}^0 = \delta_{ij} + A_{ijlm}^2 a_{lm}.$$

Так как, по предположению, анизотропия полимерной системы связана только с тензором  $a_{ij}$  и на уровне уравнений динамики нет других внутренних тензорных параметров, можно сделать вывод, что тензоры четвертого ранга  $A_{ijlm}^1$  и  $A_{ijlm}^2$  имеют изотропный вид. Тогда записываем

$$\begin{aligned} \beta_{ik}^0 &= \delta_{ik} - 3\beta \left( a_{ik} - \frac{a_{jj}}{3} \delta_{ik} \right) - \kappa a_{jj} \delta_{ik}, \\ \varepsilon_{ik}^0 &= \delta_{ik} - 3\varepsilon \left( a_{ik} - \frac{a_{jj}}{3} \delta_{ik} \right) - \nu a_{jj} \delta_{ik}. \end{aligned} \quad (1.29)$$

Параметры  $B$  и  $E$  - меры внешнего и внутреннего трения были введены ранее в выражениях (1.12) и характеризуют изотропные вклады в силы  $\Gamma_i^{\alpha}$  и  $T_i^{\alpha}$ . Роль этих параметров в изотропном случае была подробно исследована в работах [29-38]. Параметры  $\beta, \varepsilon, \kappa, \nu$  - характеризуют вклады, связанные с анизотропией, причем  $\beta$  и  $\varepsilon$  учитывают вклад, связанный с ориентацией макромолекулярного клубка,  $\kappa$  и  $\nu$  - с его размерами.

В случае, когда градиенты скорости нельзя считать малыми, выражения (1.29) могут оказаться непригодными и поэтому необходимо обобщение выражений (1.29) для больших градиентов скорости. В работе [30], где рассматривался случай  $\beta = \kappa$  и  $\varepsilon = \nu$  и, следовательно, выражения (1.29) имели вид

$$\begin{aligned} \beta_{ik}^0 &= \delta_{ik} - 3\beta a_{ik}, \\ \varepsilon_{ik}^0 &= \delta_{ik} - 3\varepsilon a_{ik}, \end{aligned} \quad (1.30)$$

в качестве такого обобщения было предложено

$$\begin{aligned} \beta_{ik}^0 &= (\delta_{ik} + 3\beta a_{ik})^{-1}, \\ \varepsilon_{ik}^0 &= (\delta_{ik} + 3\varepsilon a_{ik})^{-1}. \end{aligned} \quad (1.31)$$

Эти равенства можно получить следующим образом. Перепишем уравнения для сил  $\Gamma_i^\alpha$  и  $T_i^\alpha$  в виде (индекс  $\alpha$  при силах в этом пункте для удобства опускаем):

$$\begin{aligned} \tau \left( \frac{d}{dt} \Gamma_i^\alpha - \omega_{ij} \Gamma_j^\alpha - p \gamma_{ij} \Gamma_j^\alpha \right) + \Gamma_i^\alpha &= -\zeta B F_i^1; \\ \tau \left( \frac{d}{dt} T_i^\alpha - \omega_{ij} T_j^\alpha - p \gamma_{ij} T_j^\alpha \right) + T_i^\alpha &= -\zeta E F_i^2. \end{aligned} \quad (1.32)$$

Силы  $F_i^1$  и  $F_i^2$  через уравнения (1.32) определяет силы  $\Gamma_i$  и  $T_i$  и могут быть представлены в виде двух составляющих, из которых первое отображает движение частицы в изотропной жидкости, а второе - в анизотропной, анизотропия которой определяется симметричным тензором  $a_{ij}$ . В силу симметрии тензора анизотропии указанное представление имеет вид

$$\begin{aligned} F_i^1 &= \beta_{ij}^0 (\dot{\rho}_j^\alpha - v_{jl} \rho_l^\alpha) = (\dot{\rho}_i^\alpha - v_{il} \rho_l^\alpha) - 3\beta a_{ij} G_j^1, \\ F_i^2 &= \varepsilon_{ij}^0 (\dot{\rho}_j^\alpha - \omega_{jl} \rho_l^\alpha) = (\dot{\rho}_i^\alpha - \omega_{il} \rho_l^\alpha) - 3\varepsilon a_{ij} G_j^2, \end{aligned} \quad (1.33)$$

где  $G_i^1$  и  $G_i^2$  - некоторые силы, смысл которых выясним далее.

Приведенные выражения (1.32), (1.33) обобщают результаты [30] на случай учета наведенной анизотропии. Действительно, полагая  $G_i^1 = G_i^2 = 0$ , из (1.26) находим

$$F_i^1 = \dot{\rho}_i^\alpha - v_{il} \rho_l^\alpha; \quad F_i^2 = \dot{\rho}_i^\alpha - \omega_{il} \rho_l^\alpha.$$

После подстановки этих равенств в (1.32) система уравнений динамики макромолекулы (1.13) примет с точностью до обозначений вид [30]. Для того, чтобы получить из (1.26) случай с малой анизотропией (1.23), полагаем

$$G_i^1 = \dot{\rho}_i^\alpha - v_{il} \rho_l^\alpha; \quad G_i^2 = \dot{\rho}_i^\alpha - \omega_{il} \rho_l^\alpha$$

Таким образом, введенные в рассмотрение силы  $G_i^1$  и  $G_i^2$ , описывающие зависимость анизотропного вклада в силы  $F_i^1$  и  $F_i^2$ , определяют зависимость коэффициентов  $\beta_{ij}^0$  и  $\varepsilon_{ij}^0$  от тензора анизотропии  $a_{ij}$ . Если теперь положим в (1.33)  $G_i^1 = F_i^1$  и  $G_i^2 = F_i^2$ , то после преобразований придем к (1.31). Это соответствует тому, что анизотропные составляющие  $G_i^1$  и  $G_i^2$  определяются движением частиц в той жидкости, которая получится, то есть условию самосогласования для анизотропии.

В общем случае (1.29) вместо (1.31) самосогласованными выражениями будут

$$\beta_{ik}^0 = \left( \delta_{ik} + 3\beta \left( a_{ik} - \frac{a_{jj}}{3} \delta_{ik} \right) + \kappa a_{jj} \delta_{ik} \right)^{-1},$$

$$\varepsilon_{ik}^0 = \left( \delta_{ik} + 3\varepsilon \left( a_{ik} - \frac{a_{jj}}{3} \delta_{ik} \right) + \nu a_{jj} \delta_{ik} \right)^{-1}. \quad (1.34)$$

Таким образом, найдена зависимость тензорных коэффициентов  $\beta_{ij}^0$  и  $\varepsilon_{ij}^0$  от тензора наведенной анизотропии  $a_{ij}$  с точностью до некоторых постоянных и, следовательно, сформулированы уравнения динамики макромолекулы. Дальнейшая задача состоит в переходе от уравнений динамики макромолекулы к выражениям для тензора напряжений, что будет далее.

## 2 Реологическое определяющее соотношение

### 2.1 Тензор напряжений системы взаимодействующих броуновских частиц

Рассмотрим движение совокупности броуновских частиц всех макромолекул в приближении сплошной среды. Определим обычным способом [3,13,14] скорость движения элемента объема  $\rho \vec{v}(\vec{x}, t)$  и его плотность  $\rho(\vec{x}, t)$ :

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

$$\rho v_k(\vec{x}, t) = \left\langle \sum_{\alpha, \nu} m u_k^{\alpha\nu} \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha\nu}(t)) \right\rangle. \quad (2.1)$$

В этих выражениях  $\vec{r}^{\alpha\nu}(t)$  и  $\vec{u}^{\alpha\nu}(t)$  обозначают координату и скорость  $\alpha$ -ой частицы  $\nu$ -ой макромолекулы. Угловые скобки обозначают усреднение по всевозможным реализациям случайной силы  $\vec{\Phi}^{\alpha\nu}(t)$ .

Получим из (2.1) уравнение неразрывности (1.1). Для этого продифференцируем первое равенство в (2.1) по времени

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

$$= -m \sum_{\alpha, \nu} \left\langle u_k^{\alpha\nu} \frac{\partial}{\partial r^{\alpha\nu}} \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha\nu}(t)) \right\rangle.$$

Это равенство можно переписать, используя свойства  $\delta$ -функции, в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{x}, t) = -m \frac{\partial}{\partial x_k} \sum_{\alpha, \nu} \left\langle u_k^{\alpha\nu} \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha\nu}(t)) \right\rangle.$$

Отсюда и из второго равенства в (2.1) получаем уравнение неразрывности для системы броуновских частиц в приближении сплошной среды, совпадающее с (1.1):

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \frac{\partial}{\partial x_k} \rho v_k = 0. \quad (2.2)$$

Из (2.2) в несжимаемом случае, когда  $\rho(\vec{x}, t) = \text{const}$  следует

$$\text{div} \rho \vec{v} = 0 \quad \text{или} \quad \text{div} \rho \frac{\partial}{\partial t} \vec{v} = 0.$$

Последнее равенство перепишем в виде

$$x_i \frac{\partial}{\partial x_k} \left( \rho \frac{\partial}{\partial t} v_k \right) = x_i m \frac{\partial}{\partial x_k} \sum_{\alpha, \nu} \left\langle \frac{d}{dt} u_k^{\alpha \nu} \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha \nu}(t)) \right\rangle = 0$$

Так как  $x_i$  независимая переменная, то её можно внести под знак усреднения. После этого воспользовавшись свойством  $\delta$ -функции получим

$$m \sum_{\alpha, \nu} \left\langle r_i^{\alpha \nu} \frac{\partial}{\partial r_k^{\alpha \nu}} \frac{d}{dt} u_k^{\alpha \nu} \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha \nu}(t)) \right\rangle = 0. \quad (2.3)$$

Для того, чтобы получить из (2.1) уравнение сохранения импульса, необходимы уравнения динамики совокупности броуновских частиц, которые получаются из первого уравнения в (1.6) дописыванием к силам, координатам и скоростям номера макромолекулы  $\nu$ .

$$m \frac{d}{dt} u_i^{\alpha \nu} = P_i^{\alpha \nu} + Q_i^{\alpha \nu} - 2T\mu A_{\alpha \gamma} r_i^{\gamma \nu} + \Phi_i^{\alpha \nu}. \quad (2.4)$$

Дифференцируя второе выражение в (2.1) по времени, находим уравнение для среднего значения импульса броуновских частиц:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho v_k) &= m \sum_{\alpha, \nu} \left\langle \frac{d}{dt} u_k^{\alpha \nu} \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha \nu}(t)) \right\rangle - \\ &- \frac{\partial}{\partial x_i} m \sum_{\alpha, \nu} \left\langle u_i^{\alpha \nu} u_k^{\alpha \nu} \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha \nu}(t)) \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Первое слагаемое в (2.5) удобно записать в виде

$$\begin{aligned} m \sum_{\alpha, \nu} \left\langle \frac{d}{dt} u_k^{\alpha \nu} \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha \nu}(t)) \right\rangle &= \\ &= \frac{1}{2} m \sum_{\alpha, \nu} \left\langle \left( \frac{\partial}{\partial r_l^{\alpha \nu}} r_k^{\alpha \nu} \frac{d}{dt} u_l^{\alpha \nu} + \frac{d}{dt} u_k^{\alpha \nu} \right) \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha \nu}(t)) \right\rangle. \end{aligned}$$



Справедливость этого равенства можно проверить непосредственно, воспользовавшись (2.3). Тогда (2.5) примет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_k) = & -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_i} m \sum_{\alpha, \nu} \langle u_i^{\alpha\nu} u_k^{\alpha\nu} \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha\nu}(t)) \rangle - \\ & -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_i} m \sum_{\alpha, \nu} \left\langle r_k^{\alpha\nu} \frac{d}{dt} u_i^{\alpha\nu} \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha\nu}(t)) \right\rangle + \\ & + \frac{1}{2} m \sum_{\alpha, \nu} \left\langle \frac{d}{dt} u_k^{\alpha\nu} \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha\nu}(t)) \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Подставляя в (2.6) выражение для  $m \frac{d}{dt} u_i^{\alpha\nu}$  из (2.4), определяем скорость изменения импульса единицы объема жидкости, образованной броуновскими частицами, через статистические характеристики решений системы уравнений (2.4) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_k) = & -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_i} m \sum_{\alpha, \nu} \langle u_i^{\alpha\nu} u_k^{\alpha\nu} \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha\nu}(t)) \rangle - \\ & -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_i} m \sum_{\alpha, \nu} \left\langle r_k^{\alpha\nu} (Q_i^{\alpha\nu} - 2T\mu A_{\alpha\gamma} r_i^{\gamma\nu}) \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha\nu}(t)) \right\rangle + \\ & + \frac{1}{2} m \sum_{\alpha, \nu} \left\langle (Q_k^{\alpha\nu} - 2T\mu A_{\alpha\gamma} r_k^{\gamma\nu}) \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha\nu}(t)) \right\rangle + \sigma_k. \end{aligned} \quad (2.7)$$

где  $\sigma_k$  - сила, действующая на частицы со стороны несущей среды:

$$\begin{aligned} \sigma_k = & \frac{1}{2} m \sum_{\alpha, \nu} \langle (P_k^{\alpha\nu} + \Phi_k^{\alpha\nu}) \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha\nu}(t)) \rangle - \\ & -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_i} m \sum_{\alpha, \nu} \langle r_k^{\alpha\nu} (P_i^{\alpha\nu} + \Phi_i^{\gamma\nu}) \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha\nu}(t)) \rangle. \end{aligned}$$

Выделим в (2.7) тензор напряжений, для чего необходимо записать члены в правой части в виде дивергенции некоторого тензора. Второе слагаемое в (2.7) уже записано в нужном виде. В третьем слагаемом разложим формально  $\delta$ -функцию в ряд Тейлора около центра масс  $\nu$ -ой макромолекулы -  $\vec{q}^\nu$  и ограничимся лишь двумя первыми членами разложения

$$\delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha\nu}) = \delta(\vec{x} - \vec{q}^\nu) - (r_i^{\alpha\nu} - q_i^\nu) \frac{\partial}{\partial x_i} \delta(\vec{x} - \vec{q}^\nu). \quad (2.8)$$

В пределах одного ожерелья, согласно третьему закону Ньютона, сумма всех внутренних сил равна нулю:

$$\sum_{\alpha} \langle (Q_i^{\alpha\nu} - 2T\mu A_{\alpha\gamma} r_i^{\gamma\nu}) \rangle = 0. \quad (2.9)$$

Подставляя теперь (2.8) в правую часть уравнения (2.7) с учетом (2.9), приводим (2.7) к виду (1.2):

$$\rho \left( \frac{\partial}{\partial t} v_i + v_k \frac{\partial}{\partial x_k} v_i \right) = \frac{\partial}{\partial x_k} \sigma_{ik} + \sigma_k$$

где  $\sigma_{ik}$  - искомый тензор напряжений

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} = & - \sum_{\alpha, \nu} \left\{ m \left\langle \left( u_i^{\alpha\nu} - v_i \right) \left( u_k^{\alpha\nu} - v_k \right) \delta(\vec{x} - \vec{q}^\nu) \right\rangle + \right. \\ & + \frac{1}{2} \left\langle \left( 2T\mu A_{\alpha\gamma} r_i^{\alpha\nu} r_k^{\gamma\nu} - r_k^{\alpha\nu} Q_i^{\alpha\nu} \right) \delta(\vec{x} - \vec{r}^{\alpha\nu}) \right\rangle + \\ & \left. + \frac{1}{2} \left\langle \left( 2T\mu A_{\alpha\gamma} r_i^{\alpha\nu} r_k^{\gamma\nu} - r_i^{\alpha\nu} Q_k^{\alpha\nu} \right) \delta(\vec{x} - \vec{q}^\nu) \right\rangle \right\} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Предположим, что для скоростей выполняется локально-равновесное распределение. Тогда первый член в (2.10) приводит к кинематическому вкладу в тензор напряжений.

$$\sum_{\alpha, \nu} m \left\langle \left( u_i^{\alpha\nu} - v_i \right) \left( u_k^{\alpha\nu} - v_k \right) \delta(\vec{x} - \vec{q}^\nu) \right\rangle = n(N+1) \delta_{ik}$$

где  $n = \sum_{\nu} m \left\langle \delta(\vec{x} - \vec{q}^\nu) \right\rangle$  - плотность числа макромолекул.

Считая, что все макромолекулы одинаковы, а их координаты центра масс статистически не связаны с остальными координатами, оставляя только первый член в разложении (2.8) для второго слагаемого в (2.10), записываем выражение для тензора напряжений в нормальных координатах:

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} = & -nT\delta_{ik} + nT \sum_{\alpha} \left\{ 2\mu\lambda_{\alpha} \left( \left\langle \rho_i^{\alpha} \rho_k^{\alpha} \right\rangle - \frac{1}{2\mu\lambda_{\alpha}} \delta_{ik} \right) - \right. \\ & \left. - \frac{1}{2T} \left( \left\langle \rho_i^{\alpha} \Gamma_k^{\alpha} \right\rangle + \left\langle \rho_k^{\alpha} \Gamma_i^{\alpha} \right\rangle \right) \right\} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Таким образом, выражение для тензора напряжений получено в симметризованном виде через корреляционные моменты переменных системы уравнений динамики макромолекулы (1.13). Далее удобно перейти к безразмерным корреляционным моментам по формулам

$$x_{ik}^{\alpha} = \frac{2\mu\lambda_{\alpha}}{3} \left\langle \rho_i^{\alpha} \rho_k^{\alpha} \right\rangle \quad ; \quad u_{ik}^{\alpha} = \frac{1}{3T} \left\langle \rho_i^{\alpha} \Gamma_k^{\alpha} \right\rangle. \quad (2.12)$$

Тогда выражения (2.11) примут вид

$$\sigma_{ik} = -nT\delta_{ik} + 3nT \sum_{\alpha} \left( x_{ik}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{ik} - \frac{1}{2} (u_{ik}^{\alpha} + u_{ki}^{\alpha}) \right) \quad (2.13)$$

Такая же процедура получения тензора напряжений использовалась и при рассмотрении общих вопросов механики сплошных сред и простых жидкостей [16,17-25].

## 2.2 Релаксационные уравнения для моментов

Неизвестные в (2.13) безразмерные корреляционные моменты могут быть найдены из уравнений динамики макромолекулы (1.13) различными путями.

Первый путь основан на использовании уравнения Фоккера-Планка для функции распределения. Если это уравнение решить, либо численно, либо в ряде случаев аналитически, то искомые моменты находятся интегрированием полученной функции распределения. Можно, не разрешая уравнения для функции распределения, умножить его на соответствующие переменные и проинтегрировать, при этом получатся релаксационные уравнения для корреляционных моментов.

Второй путь состоит в непосредственном усреднении уравнений динамики макромолекулы. Этот подход удобен в квазилинейном случае, когда уравнения динамики линейны относительно обобщенных координат и скоростей частиц, но могут быть нелинейными относительно градиентов скорости.

Существует также возможность определения неизвестных корреляционных моментов из уравнений динамики макромолекулы на основе методов броуновской динамики. Такой подход в настоящее время интенсивно развивается, однако его применение в настоящее время ограничивается расчетами стационарных вискозиметрических функций. Поэтому такой подход не может привести к формулировке реологического определяющего соотношения.

Для определения корреляционных моментов (2.12) выбираем второй путь. В этом случае понадобятся равновесные значения моментов  $\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle_0$  и  $\langle \rho_i^\alpha T_k^\alpha \rangle_0$ . Эти равновесные значения могут быть найдены с использованием флуктуационно-диссипативной теоремы (1.10). Так как в равновесии градиенты скорости равны нулю, то равновесные значения моментов для систем уравнений (1.8) и (1.13) будут совпадать. Поэтому записываем

$$\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle_0 = \frac{1}{2\mu\lambda_\alpha} \delta_{ik} \quad ; \quad \langle \rho_i^\alpha T_k^\alpha \rangle_0 = \langle \rho_i^\alpha \dot{\rho}_k^\alpha \rangle_0 = 0. \quad (2.14)$$

Найдем теперь уравнения для моментов  $x_{ik}^\alpha$  и  $u_{ik}^\alpha$ . В безынерционном случае ( $m=0$ ) уравнения (2.13) можно представить в виде

$$\left[ \frac{\tau}{2} \delta_{ij} + B \tau_\alpha^R (\beta_{ij}^0 + \psi \varepsilon_{ij}^0) \right] [\psi_j^\alpha - \omega_{jn} \rho_n^\alpha] = \left( p \frac{\tau}{2} \gamma_{ij} + B \tau_\alpha^R \beta_{in}^0 \gamma_{nj} - \frac{1}{2} \delta_{ij} \right) \rho_j^\alpha + \xi_i^\alpha(t) \quad (2.15)$$

Здесь  $\xi_i^\alpha(t) = \frac{\tau}{4T\mu\lambda_\alpha} \left( \frac{d}{dt} \Phi_i^\alpha - (\omega_{ij} + p\gamma_{ij}) \Phi_j^\alpha + \frac{1}{\tau} \Phi_i^\alpha \right)$  - новый случайный процесс, являющийся  $\delta$ -коррелированным;  $\tau_\alpha^R = \zeta / (4T\mu\lambda_\alpha) = \tau^* / \alpha^2$  - набор времен релаксации Рауза;  $\psi = E/B$  - мера внутренней вязкости.

Используя (2.15), получим замкнутую систему уравнений для моментов  $\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle$  и  $\langle \rho_i^\alpha \psi_k^\alpha \rangle$ :

$$\frac{d}{dt} \langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle = \langle \rho_i^\alpha \psi_k^\alpha \rangle + \langle \rho_k^\alpha \psi_i^\alpha \rangle; \quad (2.16)$$

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

Неизвестный в (2.16) момент  $\langle \rho_i^\alpha \xi_k^\alpha \rangle$  можно найти из флуктуационно - диссипативной теоремы. Но можно поступить иначе. Так как равновесные значения (2.14) должны получаться из (2.16) при нулевых градиентах скорости и моменты  $\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle$  и  $\langle \rho_i^\alpha \psi_k^\alpha \rangle$  входят в (2.16) линейно, то учет неизвестного момента  $\langle \rho_i^\alpha \xi_k^\alpha \rangle$  приведет к тому, что там, где в (2.16) моменты  $\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle$  и  $\langle \rho_i^\alpha \psi_k^\alpha \rangle$  не имеют сомножителем тензора градиентов скорости, их нужно заменить на  $\langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle - \langle \rho_i^\alpha \rho_k^\alpha \rangle_0$  и  $\langle \rho_i^\alpha \psi_k^\alpha \rangle - \langle \rho_i^\alpha \psi_k^\alpha \rangle_0$  соответственно.

Тогда переписываем последнее равенство в (2.16) в виде

$$\begin{aligned} \langle \rho_i^\alpha \psi_k^\alpha \rangle = & - \frac{1}{2 B \tau_\alpha^R} \left( \langle \rho_i^\alpha \rho_j^\alpha \rangle - \frac{1}{2 \mu \lambda_\alpha} \delta_{ij} \right) b_{jk}^\alpha + \\ & + \omega_{kj} \langle \rho_i^\alpha \rho_j^\alpha \rangle + \langle \rho_i^\alpha \rho_j^\alpha \rangle \gamma_{jn} c_{nk}^\alpha, \end{aligned} \quad (2.17)$$

где

$$b_{ik}^\alpha = \left( \frac{\tau}{2 B \tau_\alpha^R} \delta_{ik} + \beta_{ik}^0 + \psi \varepsilon_{ik}^0 \right)^{-1}; \quad c_{ik}^\alpha = \left( p \frac{\tau}{2 B \tau_\alpha^R} \delta_{ij} + \beta_{ij}^0 \right) b_{jk}^\alpha. \quad (2.18)$$

Далее, переходя в (2.16) к безразмерным моментам  $x_{ik}^\alpha$ , имеем

$$\begin{aligned} & \frac{D}{Dt} x_{ik}^\alpha - x_{ij}^\alpha \gamma_{jn} c_{nk}^\alpha - x_{kn}^\alpha \gamma_{jn} c_{ni}^\alpha = \\ & = - \frac{1}{2 B \tau_\alpha^R} \left( \left( x_{ij}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) b_{jk}^\alpha + \left( x_{kj}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{kj} \right) b_{ji}^\alpha \right), \end{aligned} \quad (2.19)$$

где  $\frac{D}{Dt} x_{ik}^\alpha = \frac{d}{dt} x_{ik}^\alpha - \omega_{ij} x_{jk}^\alpha - \omega_{kj} x_{ij}^\alpha$  - производная Яумана тензорной величины  $x_{ik}^\alpha$ .

Для того, чтобы найти уравнение для  $u_{ik}^\alpha$ , умножим третье уравнение в (1.13) на  $\rho_i^\alpha$  и, усредняя получившееся выражение при использовании (2.17), записываем

$$\begin{aligned} & \tau \left( \frac{d}{dt} u_{ik}^\alpha - \omega_{kj} u_{ij}^\alpha - p \gamma_{kj} u_{ij}^\alpha \right) + u_{ik}^\alpha = \\ & = \frac{\tau}{3T} \langle \psi_i^\alpha T_k^\alpha \rangle - \frac{\zeta B \psi}{3T} \beta_{ij}^0 \left( \langle \rho_i^\alpha \psi_j^\alpha \rangle - \omega_{jn} \langle \rho_i^\alpha \rho_n^\alpha \rangle \right). \end{aligned} \quad (2.20)$$

Входящий сюда момент  $\langle \psi_i^\alpha T_k^\alpha \rangle$  найдем, умножив (2.15) на  $T_k^\alpha$  и произведя усреднение. Используя (2.17), окончательно получим

$$\begin{aligned} & \frac{D}{Dt} u_{ik}^\alpha - p \gamma_{kj} u_{ij}^\alpha - c_{iji}^\alpha \gamma_{jn} u_{kn}^\alpha + \frac{1}{2B\tau_\alpha} c_{ij}^\alpha u_{jk}^\alpha = \\ & = -\frac{1}{\tau} u_{ik}^\alpha - \frac{\psi}{\tau} \left( \left( x_{ij}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) f_{jk}^\alpha - 2B\tau_\alpha^R x_{ij}^\alpha \gamma_{jn} d_n^\alpha \right) \end{aligned} \quad (2.21)$$

где  $f_{ik}^\alpha = b_{ij}^\alpha \varepsilon_{kj}^0$ ;  $d_{ik}^\alpha = c_{ij}^\alpha \varepsilon_{kj}^0$ .

Полученные релаксационные уравнения (2.19) и (2.21) для безразмерных корреляционных моментов обобщают полученные ранее результаты [29,30] на случай учета наведенной анизотропии в виде (1.27).

### 2.3 Линейная вязкоупругость

Адекватность любой реологической модели проверяется сравнением с экспериментальными данными. В экспериментах с полимерными жидкостями реализуют различные типы течений: стационарные и нестационарные; вискозиметрические, когда тензор градиентов скорости известен, и течения в областях со сложной геометрией, когда тензор градиентов скорости неизвестен и подлежит определению вместе с полем скоростей.

В этой работе рассматриваются только вискозиметрические течения: простой сдвиг и одноосное растяжение.

Наиболее простой вид имеет тензор градиентов скорости в случае простого сдвигового течения - в этом случае только одна компонента этого тензора отлична от нуля:

$$\left[ v_{ik} \right] = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} v_{12}(t) \quad (2.22)$$

Рассмотрим вначале выражение для тензора напряжений в линейном по градиентам скорости приближении, когда тензор анизотропии  $a_{ik}$  равен нулю, и слагаемые с  $\omega_{ik}$  можно опустить. Тогда уравнения (2.19) и (2.21) запишем как

$$\tau_\alpha \frac{d}{dt} x_{ik}^\alpha + x_{ik}^\alpha = \frac{1}{3} \delta_{ik} + \left( p \frac{\tau}{2} + B\tau_\alpha^R \right) (x_{ij}^\alpha \gamma_{jk} + x_{kj}^\alpha \gamma_{ji});$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} u_{ik}^\alpha + \frac{1}{\tau_\alpha^B} u_{ik}^\alpha = u_{ij}^\alpha \gamma_{jk} + \frac{(p\tau + 2B\tau_\alpha^R)}{2\tau_\alpha} u_{kj}^\alpha \gamma_{ji} + \\ + \psi \frac{B\tau_\alpha^R}{\tau_\alpha \tau} \left( x_{ik}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ik} - (p\tau + 2B\tau_\alpha^R) x_{ij}^\alpha \gamma_{jk} \right) \end{aligned} \quad (2.23)$$

где введены обозначения:  $\tau_\alpha = \tau / 2 + (1 + \psi) B \tau_\alpha^R$  и  $\tau_\alpha^B = 2\tau\tau_\alpha / (\tau + 2\tau_\alpha)$ .

Уравнения (2.23) можно представить в виде

$$x_{ik}^\alpha = \frac{1}{3} \delta_{ik} + \frac{p\tau + 2B\tau_\alpha^R}{2\tau_\alpha} \int_0^\infty (x_{ij}^\alpha \gamma_{jk} + x_{kj}^\alpha \gamma_{ji}) \Big|_{t-s} \exp(-s / \tau_\alpha) ds \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned} u_{ik}^\alpha = \int_0^\infty \left\{ u_{ij}^\alpha \gamma_{jk} + \frac{(p\tau + 2B\tau_\alpha^R)}{2\tau_\alpha} u_{kj}^\alpha \gamma_{ji} + \right. \\ \left. + \psi \frac{B\tau_\alpha^R}{\tau_\alpha \tau} \left( x_{ik}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ik} - (p\tau + 2B\tau_\alpha^R) x_{ij}^\alpha \gamma_{jk} \right) \right\} \times \exp(-s / \tau_\alpha^B) ds. \end{aligned}$$

Разрешая первое из уравнений (2.24) методом последовательных приближений с точностью до членов первого порядка по градиентам скорости, получим

$$x_{ik}^\alpha = \frac{1}{3} \delta_{ik} + \frac{p\tau + 2B\tau_\alpha^R}{3\tau_\alpha} \int_0^\infty \gamma_{ik}(t-s) \exp(-s / \tau_\alpha) ds \quad (2.25)$$

Подставив это выражение во второе уравнение в (2.24), имеем

$$\begin{aligned} u_{ik}^\alpha = - \frac{\psi(p\tau + 2B\tau_\alpha^R)}{3\tau\tau_\alpha} B\tau_\alpha^R \left[ \int_0^\infty \gamma_{ik}(t-s) \exp(-s / \tau_\alpha^B) ds + \right. \\ \left. - \frac{1}{\tau_\alpha} \int_0^\infty \int_0^\infty \gamma_{ik}(t-s-s') \exp(-s / \tau_\alpha) \exp(-s' / \tau_\alpha^B) ds ds' \right]. \end{aligned} \quad (2.26)$$

В случае стационарного сдвигового течения, когда  $v_{12} = const$ , (2.25) и (2.26) принимают вид

$$x_{ik}^\alpha = \frac{1}{3} \delta_{ik} + \frac{p\tau + 2B\tau_\alpha^R}{3} \gamma_{ik}; \quad u_{ik}^\alpha = 0,$$

что совместно с (2.13) определяет начальную сдвиговую вязкость

$$\eta_0 = \frac{\sigma_{12}}{v_{12}} = nT \sum_\alpha B\tau_\alpha^R + nT \frac{p}{2} N\tau \quad (2.27)$$

Для анализа этого выражения заметим, что переход от реальной полимерной цепочки к модельной связан с неоднозначностью выбора числа бусинок  $N$  в модели гауссовых субцепей. При этом макроскопически наблюдаемые величины (которые измеряют в опытах) не должны зависеть от  $N$ . При описании равновесных свойств линейных полимеров так и получается [14,19,20,21], что позволяет говорить об универсальности модели гауссовых субцепей. В неравновесном случае зависимость от  $N$  имеет место, однако этот параметр не должен быть подгоночным параметром теории, каким он является, например, в модели Кертисса и Берда. Поэтому здесь универсальность означает существование возможности предельного перехода при  $N \rightarrow \infty$ .

Заметим, что второе слагаемое в (2.27) при  $N \rightarrow \infty$  стремится к  $\infty$ , и поэтому для того, чтобы начальная сдвиговая вязкость имела конечное значение, необходимо выбрать  $p=0$ .

Тогда (2.27) примет вид

$$\eta_0 = nT \sum_{\alpha} B \tau_{\alpha}^R = nT \sum_{\alpha} B \frac{\tau^*}{\alpha^2} = \frac{\pi^2}{6} nTB \tau^* \quad (2.28)$$

где  $\tau^*$  - максимальное время релаксации Рауза.

Для простого осциллирующего сдвигового течения, когда  $v_{12}(\omega, t) \sim \exp(-i\omega t)$ , выражения (2.25) и (2.26) примут вид

$$x_{ik}^{\alpha} = \frac{1}{3} \delta_{ik} + \frac{p\tau + 2B\tau_{\alpha}^R}{3} \cdot \frac{\gamma_{ik}(\omega, t)}{1 - i\omega\tau_{\alpha}}; \quad (2.29)$$

$$u_{ik}^{\alpha} = \psi \frac{B\tau_{\alpha}^R (p\tau + 2B\tau_{\alpha}^R) i\omega\tau_{\alpha}^B}{3\tau(1 - i\omega\tau)(1 - i\omega\tau_{\alpha})} \gamma_{ik}, \quad (2.30)$$

и совместно с (2.13) определяют комплексный модуль сдвига  $G(\omega) = -i\omega\sigma_{12}(\omega, t)/v_{12}(\omega, t)$ :

$$\frac{G(\omega)}{nT} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \left[ \frac{(p\tau + 2B\tau_{\alpha}^R)}{\tau_{\alpha}} \frac{-i\omega\tau_{\alpha}}{1 - i\omega\tau_{\alpha}} + \psi \frac{B\tau_{\alpha}^R (p\tau + 2B\tau_{\alpha}^R)}{\tau\tau_{\alpha}} \frac{-i\omega\tau_{\alpha}^B}{1 - i\omega\tau_{\alpha}^B} \frac{-i\omega\tau_{\alpha}}{1 - i\omega\tau_{\alpha}} \right]. \quad (2.31)$$

Далее удобно выделить в  $G(\omega)$  действительную и мнимую части:

$$G(\omega) = G'(\omega) - iG''(\omega),$$

где  $G'(\omega)$  - модуль сдвига и  $G''(\omega)$  - модуль потерь.

Выражения для них получим из (2.31)

$$\begin{aligned} \frac{G'(\omega)}{nT} = \sum_{\alpha} \frac{(\tau + 2B\tau_{\alpha}^R)}{2\tau_{\alpha}} & \left[ \psi \frac{B\tau_{\alpha}^R \tau_{\alpha}}{\tau(\tau_{\alpha} - \tau_{\alpha}^B)} \frac{(\omega\tau_{\alpha}^B)^2}{1 + (\omega\tau_{\alpha}^B)^2} + \right. \\ & \left. + \left( 1 - \psi \frac{B\tau_{\alpha}^R \tau_{\alpha}^B}{\tau(\tau_{\alpha} - \tau_{\alpha}^B)} \right) \frac{(\omega\tau_{\alpha})^2}{1 + (\omega\tau_{\alpha})^2} \right]; \end{aligned} \quad (2.32)$$

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

Таким образом, поведение полимерной жидкости в линейном по градиентам скорости приближении характеризуется четырьмя параметрами: двумя безразмерными-  $\chi = \tau/2B\tau^*$ ,  $\psi$  и двумя размерными-  $B\tau^*$ ,  $nT$ . Значения размерных параметров можно определить по значениям начальной сдвиговой вязкости, молекулярному весу и весовой концентрации полимера. Поэтому дальнейшее исследование свойств полимерной системы связано с определением параметров  $\chi$  и  $\psi$ .

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

В двух первых случаях на зависимости  $G'(\omega)$  имеется характерное плато, положение которого слабо зависит от молекулярного веса полимера [21], в третьем такого плато нет. Если искать значение модуля на плато из (2.32), то

$$G'_p(\omega) = \lim_{\omega \rightarrow \infty} G'(\omega) = nT \sum_{\alpha} \frac{(p\tau + 2B\tau_{\alpha}^R)(\tau + \psi B\tau_{\alpha}^R)}{\tau(\tau/2 + (1 + \psi)B\tau_{\alpha}^R)}. \quad (2.33)$$

Этот ряд будет сходиться, также как и в случае со стационарной сдвиговой вязкостью, только если  $p = 0$ . Таким образом, случаям а) и б) соответствует производная Яумана в уравнениях динамики макромолекулы (1.13).

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

Вернемся к оценкам параметров  $\chi$  и  $\psi$ , входящих в определения времен релаксации  $\tau$ ,  $\tau_{\alpha}^R$ ,  $\tau_{\alpha}$ . Такие оценки приведены в работе [12], где получено, что для достаточно длинных цепей всегда можно полагать  $\chi \ll 1$ . Что касается параметра внутренней вязкости  $\psi$ , то здесь выделяется два альтернативных случая:  $\psi \ll 1$  и  $\psi \gg 1$ .

При  $\psi \gg 1$ , что соответствует динамике расплавов и сильноконцентрированных растворов, из (2.33) можно получить

$$G'_p = \frac{\pi^2}{12} nT \chi^{-1}. \quad (2.34)$$

Этот случай соответствует самосогласованию по времени, так как время релаксации системы, определяемое как

$$\tau_M = \frac{\eta_0}{G'_p} = 2B\tau^*\chi = \tau,$$

совпадает с постулированным временем релаксации окружения -  $\tau$ .



Из (2.34) можно получить, что параметр  $\chi$  связан с понятием “длина цепи между зацеплениями” [32] соотношением

$$\chi = \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{\rho}{c} \right)^2 \frac{M_e}{M}, \quad (2.35)$$

где  $\rho$  - плотность полимера;  $c$  - его концентрация;  $M$  - молекулярная масса цепи;  $M_e$  - молекулярная масса цепи между “зацеплениями”. Используя приведенные в [19] данные для  $M_e$ , из (2.35) можно получить, что для концентрированных растворов и расплавов полимеров справедлива отмеченная выше оценка  $\chi \ll 1$ .

При малых частотах соотношения (2.32) определяют коэффициент начальной сдвиговой вязкости  $\eta_0$  и коэффициент упругости  $\nu$

$$G(\omega) = i\omega\eta_0 + \omega^2\nu. \quad (2.36)$$

Рассчитанный из (2.32), (2.36) коэффициент начальной сдвиговой вязкости  $\eta_0$  совпадает с (2.28). Найдем из (2.32) коэффициент упругости  $\nu$ . Для этого заметим, что эти соотношения содержат по типу два слагаемых, определяемых двумя наборами времен релаксации  $\tau_\alpha$  и  $\tau_\alpha^B$ . В самосогласованном случае  $\psi \gg 1$  времена  $\tau_\alpha^B$  определяют выход модуля упругости  $G'(\omega)$  на плато. Часто в опытах коэффициент упругости измеряют в непосредственной близости от плато, поэтому при вычислении коэффициента упругости опустим в (2.32) второе слагаемое. Тогда получим

$$\nu = nT \sum_{\alpha} \psi \frac{(B\tau_{\alpha}^R)^2 \tau}{\tau_{\alpha}}.$$

Для  $\psi \gg 1$  набор времен релаксации  $\tau_{\alpha}$  имеет разуподобный вид:

$$\tau_{\alpha} = \psi B \tau_{\alpha}^R,$$

и выражение для коэффициента упругости записывается так:

$$\nu = nT \sum_{\alpha} B \tau_{\alpha}^R \tau = \frac{\pi^2}{3} nT (B\tau^*)^2 \chi. \quad (2.37)$$

Альтернативный случай  $\psi \ll 1$  рассмотрим далее в п.2.3.2.

### 2.3.1 Зависимость вязкоупругости линейных полимеров от концентрации полимера и длины макромолекул

Рассмотрение соотношений линейной вязкоупругости, выполненное в начале п.2.3, позволило определить выражения для коэффициента начальной сдвиговой вязкости (2.28), безразмерного времени релаксации (2.35), значения модуля на плато (2.34) и коэффициента упругости (2.37):

$$\eta_0 = \frac{\pi^2}{6} n T B \tau^* \quad ; \quad \tau = 2 B \tau^* \chi \quad ; \quad (2.38)$$

$$G'_p = \frac{\pi^2}{12} n T \chi^{-1} \quad ; \quad \nu = \frac{\pi^2}{3} n T (B \tau^*)^2 \chi$$

Все эти измеряемые в опытах величины являются функциями введенных параметров теории:  $B$ ,  $\tau^*$ ,  $\chi$  и их зависимость от концентрации полимера  $c$  и его молекулярной массы  $M$  достаточно хорошо изучена [14,19]. Поэтому уже сейчас появляется возможность сравнения теоретических результатов с экспериментальными данными. Зависимость параметров  $B$ ,  $\tau^*$ ,  $\chi$  от  $c$  и  $M$  согласно (1.14), (1.15) и (2.35) выглядит так:

$$\tau^* \sim c^0 M^2 \quad ; \quad B \sim c^{2\delta} M^\delta \quad ; \quad \chi \sim c^{-2} M^{-1} \quad ;$$

что совместно с (2.28) дает

$$\eta_0 \sim c^{2\delta+1} M^{\delta+1} \quad ; \quad \nu \sim c^{4\delta-1} M^{2\delta+2} \quad ; \quad (2.39)$$

$$\tau \sim c^{2\delta-2} M^{\delta+1} \quad ; \quad G'_p \sim c^3 M^0$$

Таким образом, зависимость указанных величин определена с точностью до единственного показателя степени  $\delta$ . В п.1.2.3 была выполнена теоретическая оценка  $\delta$  на основе модели взаимопроникающих клубков и получено  $\delta=2$ . Из опытов [1,32] известно, что  $\eta_0 \sim M^{3,4}$  и, следовательно, эмпирическое значение показателя  $\delta=2,4$ .

Удивительно, что модель взаимопроникающих клубков дает значение, столь близкое к экспериментальному. Рассмотренная в п.1.2.3 картина движения очень груба и не учитывает взаимные зацепления клубков. Выпутывание клубков друг из друга при их относительном движении приводит к увеличению локальной относительной скорости движения частиц макромолекулы по отношению к средней. Этот эффект тем больше, чем длиннее макромолекулы, и учет этого обстоятельства приведет к увеличению теоретического значения показателя  $\delta$ .

Независимо от значения  $\delta$ , выражения (2.39) определяют соотношения между характерными величинами линейной вязкоупругости, и именно эти соотношения часто являются предметом экспериментального исследования. Наиболее изученным оказывается поведение начальной сдвиговой вязкости: экспериментальное соотношение между показателями степени зависимости вязкости от концентрации и длины макромолекул [32] близко к теоретическому значению, определяемому выражениями (2.39).

Заметим, что соотношения (2.39) записаны в предположении, когда клубки являются идеальными, и размеры их подчиняются соотношению  $\langle s^2 \rangle \sim M$ . В случае, если зависимость размера клубка от длины цепи отклоняется от этого закона, в соотношения (2.39) нужно внести очевидные поправки.

Следует также отметить общепризнанную в настоящее время точку зрения [19], что для достаточно длинных цепей должна выполняться зависимость  $\eta_0 \sim M^3$ .

### 2.3.2 Динамический модуль полуразбавленных растворов линейных полимеров

Рассмотрим теперь более подробно зависимость динамического модуля сдвига от частоты в случае  $\psi \ll 1$ , который отвечает динамике растворов полимеров с концентрацией порядка одного процента. Рассчитанные по (2.32) зависимости  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$  от безразмерной частоты  $\omega^* = B\tau^*\omega$  приведены на рисунках 2.1-2.4, из которых видно, что значения  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$  в основном определяются безразмерным временем релаксации  $\chi$ , а влияние параметра внутренней вязкости  $\psi$  (при  $\psi \ll 1$ ) незначительно.

Результаты расчетов показывают, что при  $\psi \ll 1$  модуль на плато  $G_p' \sim \chi^{-1/2}$  в отличие от (2.34). Поэтому условие независимости  $G_p'$  от молекулярного веса полимера приводит к тому, что вместо (2.35) имеем

$$\chi \sim M^{-2}. \quad (2.40)$$

В этом случае нарушается условие самосогласования теории по времени (2.34), (2.35), так как нельзя выделить единого характерного времени полимерной системы, так как первый и второй наборы времен релаксации в (2.32) имеют одинаковые порядки.

Для сопоставления теоретических результатов (2.32) с экспериментальными обратимся к работе [27], где были измерены  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$  растворов полибутадиена различных молекулярных весов с одинаковой концентрацией  $c=0,0676$  г/см. При этом параметр  $B\tau^*$  оценивался по значению начальной сдвиговой вязкости  $\eta_0$  из соотношения (2.38).

Параметр  $\chi = 0,025$  был выбран для  $M=3,5 \cdot 10^5$ , а для других значений  $M$  вычислялся с использованием (2.40). Сопоставление (2.32) и данных [27] проведено на рисунках 2.1 и 2.2, откуда видно удовлетворительное соответствие теоретических и экспериментальных зависимостей для  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$  при  $\omega < 10c^{-1}$ .

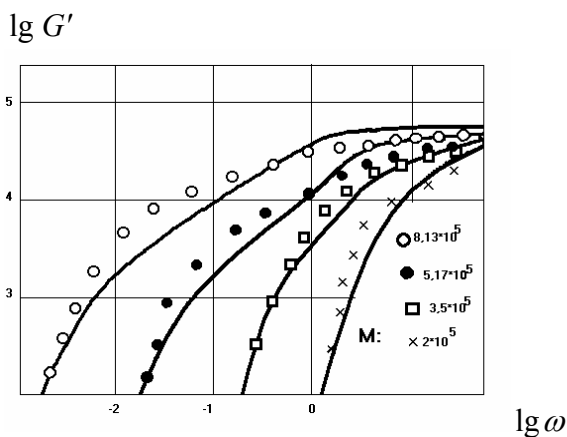


Рисунок 2.1 - Сравнение теоретических и экспериментальных зависимостей действительной части динамического модуля сдвига от частоты.

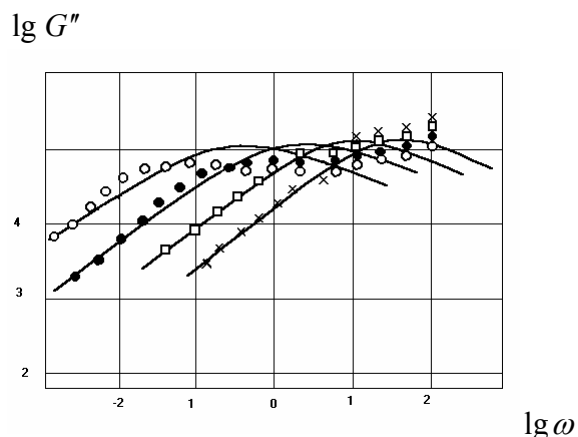


Рисунок 2.2 - Сравнение теоретических и экспериментальных зависимостей мнимой части динамического модуля сдвига от частоты.

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

## 2.4 Базовая реологическая модель

Система определяющих уравнений (2.12), (2.19), (2.21) очень сложна. Поэтому ранее были сформулированы, используя малость параметров  $\chi$  и  $\psi$ , модели нулевого и первого приближения. Полученные при этом результаты приводят к необходимости более подробного рассмотрения модели нулевого приближения по  $\chi$  и  $\psi$ . В этом случае  $u_{ik}^\alpha=0$  и уравнения (2.12), (2.19) принимают вид

$$\sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + 3nT \sum_{\alpha} \left( x_{ik}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right), \quad (2.42)$$

$$\frac{d}{dt} x_{ik}^{\alpha} - \nu_{ij} x_{jk}^{\alpha} - \nu_{kj} x_{ji}^{\alpha} = - \frac{1 + (\kappa - \beta) a_{ss}}{B\tau_{\alpha}^R} \left( x_{ik}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right) - \frac{3\beta}{2B\tau_{\alpha}^R} \left( \left( x_{ij}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) a_{jk} + \left( x_{kj}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{kj} \right) a_{ji} \right).$$

Параметрами этой системы уравнений теперь являются  $B\tau^*$ ,  $\beta$  и  $\kappa$ . Параметр  $B\tau^*$  можно определить по начальной сдвиговой вязкости  $\eta_0 = (\pi^2/6)nTB\tau^*$  и, таким образом, появляется возможность исследовать влияние введенных в (1.27) параметров микроанизотропии  $\beta$  и  $\kappa$  на решения системы уравнений (2.42), что будет сделано в следующей главе.

Для медленно меняющихся движений систему определяющих соотношений можно ещё упростить, если ограничиться рассмотрением одной, наиболее медленно релаксирующей переменной. В этом случае макромолекулу моделируют гантелью ( $N=1$ ), и система уравнений (2.42) принимает вид

$$\sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + 3 \frac{\eta_0}{\tau_0} a_{ik}, \quad (2.43)$$

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

Здесь  $\eta_0 = nT\tau_0$  и  $\tau_0$  - начальные значения сдвиговой вязкости и времени релаксации;  $I = a_{jj}$ . Когда  $\beta = \kappa$ , коэффициенты в уравнении (2.43) не зависят от первого инварианта тензора  $a_{ik}$ .

Из (2.43) в предположении изотропной релаксации ( $\beta=0$ ) получается известная структурно-феноменологическая модель Покровского:

$$\sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + 3 \frac{\eta_0}{\tau_0} \left( \xi_{ik} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right); \quad (2.44)$$

$$\frac{d}{dt} \xi_{ik} - \nu_{ij} \xi_{jk} - \nu_{kj} \xi_{ji} + \frac{1}{\tau} \xi_{ik} = \frac{1}{3\tau} \delta_{ik},$$

где  $\eta_0$  и  $\tau_0$  - начальные значения коэффициента сдвиговой вязкости и времени релаксации удовлетворяют соотношению

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{1}{1 + \kappa D} \quad (2.45)$$

Здесь  $D$  - первый инвариант тензора дополнительных напряжений, выражение для которого имеет вид

$$D = 3a_{jj} = \frac{\tau_0}{\eta_0} (\sigma_{jj} + 3p). \quad (2.46)$$

Отметим, что система определяющих уравнений (2.44)-(2.46) была сформулирована и использована до того, как было понято, что она является нулевым приближением теории вязкоупругости растворов и расплавов линейных полимеров.

Система уравнений (2.44)-(2.46), как было показано ранее [32-35], описывает основные особенности полимерных жидкостей при течении. Действительно, при простом стационарном сдвиге со скоростью  $v_{12}$  из (2.44)-(2.46) имеем

$$\sigma_{12} = \eta v_{12} \quad ; \quad \sigma_{22} - \sigma_{33} = 0 \quad ; \quad (2.47)$$

$$\sigma_{11} - \sigma_{33} = 2\eta\tau v_{12}^2 = 2\frac{\tau_0}{\eta_0} \sigma_{12}^2.$$

Эти соотношения отклоняются от наблюдаемых на опыте, например, вторая разность нормальных напряжений мала, но не равна нулю. Для более точного описания необходимо, как будет показано далее, учесть поправки по  $\chi$  и  $\psi$  и параметрам наведенной анизотропии.

Интересно отметить, что система уравнений (2.44)-(2.46) определяет [45] соотношение между коэффициентами сдвиговой и продольной вязкости (соответственно  $\eta$  и  $\lambda$ ) в форме, независимой от конкретного вида функции (2.45):

$$\frac{\eta}{\lambda} = 3 + \frac{4}{5}D + \sqrt{\frac{3}{2}D + \frac{9}{16}D^2}. \quad (2.48)$$

Справедливость соотношения (2.48) подтверждается экспериментальными данными [34].

Ещё раз отметим, что система уравнений (2.44)-(2.46) в силу характера приближения не описывает всех особенностей течения растворов и расплавов линейных полимеров. Тем не менее из-за своей простоты и минимального количества связанных с системой материальных постоянных эта система использовалась как базовая модель при изучении сложных неоднородных течений полимерной жидкости [34,36], где было продемонстрировано хорошее согласие предсказаний модели (2.44)-(2.46) с опытом. В четвертой главе будет показано, что учет параметра наведенной анизотропии  $\beta$  позволяет при незначительном усложнении реологической модели (2.43) вместо (2.44)-(2.45) позволяет существенно улучшить качество модели.

Система определяющих уравнений (2.49), как показано в [37], описывает немонотонное возрастание сдвиговых и нормальных напряжений при установлении течения полимера в соответствии с экспериментальными данными. Однако, эта система уравнений, не являясь существенно проще полной реологической модели (2.19), (2.21), в то же время не описывает вторую разность нормальных напряжений.

### 3 Реологическая модель нулевого приближения

#### 3.1 Вискозиметрические течения полимерных жидкостей

Полученные во второй главе различные формы реологического определяющего соотношения нуждаются в проверке на соответствие их течениям реальных полимерных жидкостей. Течения, реализуемые в опытах с растворами и расплавами линейных полимеров, очень разнообразны: стационарные и нестационарные; линейные и нелинейные; однородные и неоднородные. Естественно, что проверку любой реологической модели на адекватность следует начинать с наиболее простых течений. Следует отметить также, что расчеты наиболее сложных течений - неоднородных стационарных и нестационарных (когда требуется определение поля скоростей полимерной жидкости и тензора градиентов скорости) - очень трудоемки даже для достаточно простых моделей и требуют применения численных методов решения уравнений в частных производных, и поэтому такие расчеты являются достаточно сложной математической проблемой.

Рассмотрим в начале вискозиметрические течения полимерных сред. Такие течения реализуют в вискозиметрах различных конструкций, и они характеризуются тем, что тензоры градиентов скорости являются известными функциями времени. Поэтому моделирование таких течений сводится к интегрированию обыкновенных дифференциальных уравнений для внутренних термодинамических параметров, что является достаточно простой задачей.

Наиболее исследованными из вискозиметрических течений являются простой сдвиг и одноосное растяжение. В случае простого сдвигового течения, когда только одна компонента тензора градиентов скорости  $v_{12}(t)$  отлична от нуля, реологическое поведение полимерной системы характеризуют следующими вискозиметрическими функциями: сдвиговым напряжением -  $\sigma_{12}$ ; сдвиговой вязкостью -  $\eta$ ; первой разностью нормальных напряжений -  $N_1$ ; второй разностью нормальных напряжений -  $N_2$ , которые определяются так:

$$\eta = \frac{\sigma_{12}}{v_{12}}; \quad N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22}; \quad N_2 = \sigma_{22} - \sigma_{33} \quad (3.1)$$

и являются в общем случае функциями скорости сдвига и времени.

Если зависимость скорости сдвига  $v_{12}$  от времени задается в виде

$$v_{12}(t) = \gamma E(t). \quad \text{или} \quad v_{12}(t) = \gamma E(-t). \quad (3.2)$$

где  $E(t)$  - единичная функция Хэвисайда, то в первом случае имеет место установление сдвиговых напряжений из состояния покоя, а во втором - релаксация напряжений после сдвиговой деформации. Тогда вискозиметрические функции (3.1) обозначают  $\eta^+(\gamma, t)$ ;  $N_1^+(\gamma, t)$  и  $\eta^-(\gamma, t)$ ;  $N_1^-(\gamma, t)$  соответственно.

Интерес представляют также стационарные значения величин  $\eta^+(\gamma, t); N_1^+(\gamma, t)$ :

$$\eta(\gamma) = \lim_{t \rightarrow \infty} \eta^+(\gamma, t); N_1(\gamma) = \lim_{t \rightarrow \infty} N_1^+(\gamma, t). \quad (3.3)$$

Иногда удобно рассматривать различные комбинации введенных в рассмотрение величин, например

$$\Psi_1 = \frac{N_1}{(\gamma)^2}; \quad \Psi_2 = \frac{N_2}{(\gamma)^2}; \quad L = -\frac{\Psi_2}{\Psi_1}; \quad K = \frac{N_1}{(\sigma_{12})^2} = \frac{\Psi_1}{(\eta)^2}. \quad (3.4)$$

Здесь  $\Psi_1, \Psi_2$  - коэффициенты первой и второй разности нормальных напряжений;  $L$  - отношение второй разности нормальных напряжений к первой;  $K$  - отношение первой разности нормальных напряжений к квадрату сдвиговых напряжений.

Многочисленные экспериментальные данные по сдвиговому деформированию растворов и расплавов линейных полимеров показывают, что сдвиговая вязкость  $\eta$  является убывающей функцией скорости сдвига; сдвиговое напряжение  $\sigma_{12}$  - возрастающая функция скорости сдвига;  $\Psi_1, \Psi_2$  - коэффициенты первой и второй разности нормальных напряжений - убывающие функции скорости сдвига; отношение второй разности нормальных напряжений к первой - малая величина, зависимость которой от скорости сдвига ещё недостаточно исследована в экспериментах.

В случае одноосного растяжения, когда только диагональные члены тензора градиентов скорости отличны от нуля  $v_{11} = -v_{22}/2 = -v_{33}/2$ , реологическое поведение полимерной жидкости характеризуется вязкостью при одноосном растяжении -  $\lambda$ , определяемой как

$$\lambda = \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{v_{11}}. \quad (3.5)$$

Вязкость при растяжении может быть как возрастающей, так и убывающей функцией скорости растяжения.

Более подробные данные о поведении вискозиметрических функций будут приведены далее при сопоставлении найденных теоретических зависимостей с описанными в литературе экспериментами.

### 3.2 Нелинейные стационарные эффекты при простом сдвиге и одноосном растяжении

Рассмотрим вначале поведение стационарных вискозиметрических функций (3.3) на основе модели нулевого приближения (2.42):

$$\sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + 3nT \sum_{\alpha} \left( x_{ik}^{\alpha} \frac{1}{3} \delta_{ik} \right); \quad (3.6)$$

$$\frac{d}{dt} x_{ik}^{\alpha} - v_{ij} x_{jk}^{\alpha} - v_{kj} x_{ji}^{\alpha} = - \frac{1 + (\kappa - \beta) a_{ss}}{B\tau_{\alpha}^R} \left( x_{ik}^{\alpha} \frac{1}{3} \delta_{ik} \right) - \frac{3\beta}{2B\tau_{\alpha}^R} \left[ \left( x_{ij}^{\alpha} \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) a_{jk} + \left( x_{kj}^{\alpha} \frac{1}{3} \delta_{kj} \right) a_{ji} \right].$$

Параметрами этой системы уравнений являются  $B\tau^*$ ,  $\beta$  и  $\kappa$ . Параметр  $B\tau^*$ , как уже отмечалось, можно определить по значению начальной сдвиговой вязкости  $\eta_0 = (\pi^2/6)nTB\tau^*$ , и, таким образом, появляется возможность исследовать влияние параметров микроанизотропии  $\beta$  и  $\kappa$  на решения системы уравнений (3.6). При рассмотрении стационарного сдвиго-

вого течения из (3.6) получаем следующее выражение для ненулевых компонент тензора напряжений  $\sigma_{ik}$  с точностью до членов третьего порядка по  $v_{12}$ :

$$\begin{aligned}\sigma_{11} + p &= \frac{\pi^4}{45} \left(1 - \frac{\beta}{2}\right) nT (B\tau^* v_{12})^2 ; \\ \sigma_{22} + p &= -\frac{\pi^4}{90} \beta nT (B\tau^* v_{12})^2 ; \\ \sigma_{12} &= \frac{\pi^2}{6} nT \left[ B\tau^* v_{12} - \left( \frac{24\pi^4}{1575} \beta + \frac{4\pi^4}{945} (\kappa - \beta) (B\tau^* v_{12})^3 \right) \right].\end{aligned}\quad (3.7)$$

Таким образом, параметры  $\kappa$  и  $\beta$  отвечают за нелинейные свойства системы (3.6), причем в случае простого сдвига параметр  $\beta$  сказывается уже во втором порядке по градиентам скорости, а  $\kappa$  - лишь в третьем.

Из (3.7) получаются следующие выражения для стационарных вискозиметрических функций:

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{(v_{12})^2} = \frac{\pi^4}{45} nT ; \quad \Psi_2 = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{33}}{(v_{12})^2} = -\frac{\pi^4}{90} \beta nT ; \\ \eta &= \frac{\sigma_{12}}{v_{12}} = \eta_0 \left[ 1 - \frac{4\pi^4}{105} \left( \frac{2}{5} \beta + \frac{\kappa - \beta}{9} \right) (B\tau^*)^2 \right].\end{aligned}\quad (3.8)$$

### 3.2.1 Влияние параметров наведенной анизотропии

Полученные выражения для вискозиметрических функций (3.8) могут служить для оценки параметров  $\kappa$  и  $\beta$  на основе экспериментальных данных. Однако эти соотношения справедливы лишь при достаточно малых градиентах скорости, что может привести к большим погрешностям при определении  $\kappa$  и  $\beta$ . Поэтому далее рассмотрим поведение реологической модели нулевого приближения при произвольных градиентах скорости, при этом для расчетов ограничимся случаем  $N=1$ . Для произвольного числа бусинок результаты получаются аналогичными.

Получающиеся уравнения требуют численного решения. При рассмотрении нелинейных эффектов в стационарном сдвиговом течении система уравнений (2.43) принимает вид

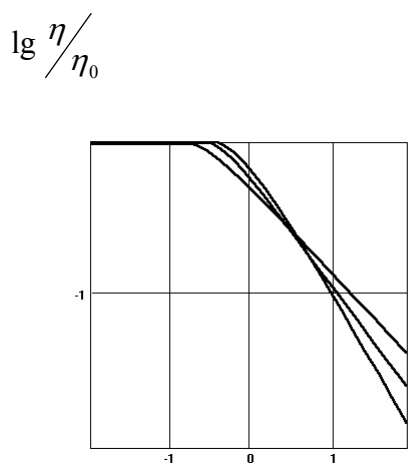
$$\begin{aligned}a_{11} &= 2\tau_N s a_{12} - 3\beta\tau_N (a_{11}^2 + a_{12}^2) ; \quad a_{22} = -3\beta\tau_N (a_{22}^2 + a_{12}^2) ; \\ a_{12} &= \frac{\tau_N}{3} s + \tau_N s a_{22} - 3\beta\tau_N a_{12} (a_{11} + a_{22}),\end{aligned}\quad (3.9)$$

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

Результаты расчетов вискозиметрических функций на основе системы уравнений (3.9) приведены на рисунках 3.1-3.5. На рисунках 3.1,3.2 представлена зависимость стационарной

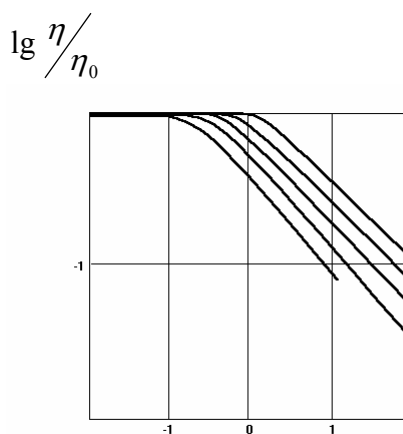


сдвиговой вязкости  $\eta$  от безразмерной скорости сдвига  $s$ . Увеличение  $\beta$  приводит к уменьшению  $\eta$ , и увеличение  $\kappa$  (при фиксированном  $\beta$ ) - к увеличению  $\eta$ . При этом влияние параметра  $\beta$  оказывается более значительным (изменение  $\beta$  от 0.1 до 0.15 "компенсируется" изменением  $\kappa$  от 0.3 до 1).



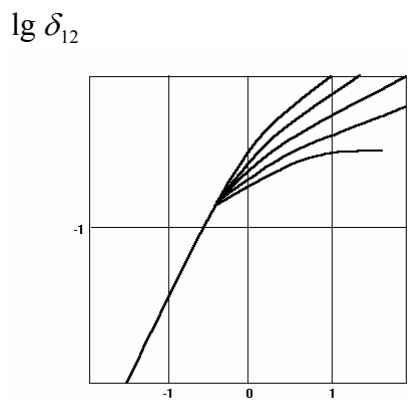
lg S

Рисунок 3.1 - Коэффициент стационарной сдвиговой вязкости как функция безразмерной скорости сдвига  $S = \gamma\tau_0$  при различных значениях параметра  $\kappa$ .



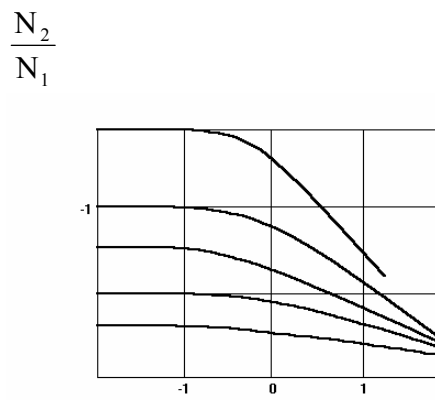
lg S

Рисунок 3.2 - Коэффициент стационарной сдвиговой вязкости как функция безразмерной скорости сдвига  $S = \gamma\tau_0$  при различных значениях параметра  $\beta$ .



lg S

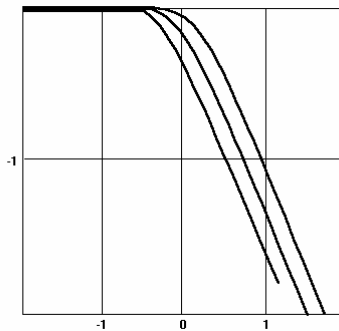
Рисунок 3.3 - Зависимость сдвигового напряжения от безразмерной скорости сдвига  $S = \gamma\tau_0$  при различных значениях параметра  $\beta$ .



lg S

Рисунок 3.4 - Зависимость отношения разностей нормальных напряжений от безразмерной скорости сдвига  $S = \gamma\tau_0$  при различных значениях параметра  $\beta$ .

$\lg N_1(N_1/0)$



$\lg S$

Рисунок 3.5 - Зависимость первой разности нормальных напряжений от безразмерной скорости сдвига  $S = \gamma\tau_0$  при различных значениях параметра  $\beta$ .

На рисунке 3.3 представлена кривая течения - зависимость сдвигового напряжения  $\sigma_{12}$  от скорости сдвига. При  $\kappa > \beta$  сдвиговые напряжения  $\sigma_{12}$  являются возрастающей функцией скорости сдвига, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

На рисунке 3.4 представлено отношение второй разности нормальных напряжений к первой  $L$ . Это отношение меньше нуля и мало по абсолютной величине. Параметр  $\beta$  существенно влияет на это отношение, тогда как  $\kappa$  - незначительно. Также  $\kappa$  не влияет на коэффициент первой разности нормальных напряжений  $\Psi_1$ , представленный на рисунке 3.5.

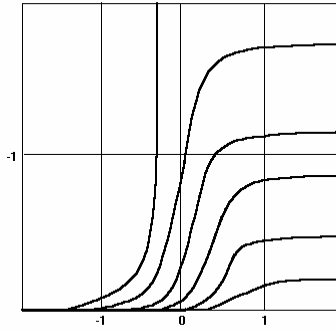
В случае стационарного одноосного растяжения система уравнений (2.43) принимает вид

$$3\beta\tau_N s b_{11}^2 + (1 - 2\tau_N s) b_{11} = \frac{2}{3}\tau_N; \quad 3\beta\tau_N s b_{22}^2 + (1 + \tau_N s) b_{22} = -\frac{1}{3}\tau_N, \quad (3.10)$$

где  $I = (b_{11} + 2b_{22})s$ ;  $s = \tau_0 v_{11}$ ;  $b_{ii} = a_{ii}/s$ .

В этом случае поведение полимерной жидкости характеризуется стационарной вязкостью при растяжении  $\lambda$ , зависимости которой от безразмерной скорости удлинения  $s$  при различных значениях параметра ( $\beta = \kappa$ ) приведены на рисунке 3.6. При больших скоростях растяжения  $\lambda$  становится постоянной ( $\lambda_\infty \sim 1/\beta$ ). Это соответствует расчетам на основе аналогичных реологических моделей, таких как модель Кертисса - Берда.

$\lg \lambda/\lambda_0$



$\lg S$

Рисунок 3.6 - Зависимость коэффициента стационарной вязкости при одноосном от безразмерной удлинения сдвига  $S = \gamma\tau_0$  при различных значениях параметра  $\beta = K$ .

Полученные нелинейные системы алгебраических уравнений (3.9) и (3.10) были решены методом последовательных приближений и модифицированным методом Ньютона, после чего найденные решения сравнивались между собой.

Приведенные на рисунках 3.1-3.6 зависимости демонстрируют качественное соответствие модели (2.43) реальному поведению растворов и расплавов линейных полимеров при течении. Наиболее часто в опытах исследуют стационарную сдвиговую вязкость  $\eta$  и первую разность нормальных напряжений  $N_1$ . Подбором параметров  $\eta_0, \beta$  и  $\kappa$  возможно достаточно точно описать зависимости  $\eta(v_{12})$  и  $N_1(v_{12})$  при некоторых значениях молекулярного веса  $M$  и концентрации полимера в растворе  $c$ . Поэтому наибольший интерес представляет задача описания серии опытов по стационарному простому сдвигу для заданного полимера при различных значениях  $M$  и  $c$ . Для решения такой задачи обратимся к экспериментальным данным [26, 28].

В работе [26] было исследовано влияние молекулярного веса и концентрации полимера на нелинейные стационарные эффекты при простом сдвиге для растворов полистирола в толуоле при  $35^\circ \text{C}$ . На рисунках 3.7-3.10 приведено сравнение расчетов на основе модели нулевого приближения (2.43) и экспериментальных данных [26]. На рисунках 3.7, 3.8 построены зависимости стационарной сдвиговой вязкости от молекулярного веса (см. рисунок 3.7) и концентрации (см. рисунок 3.8). Параметры модели  $\eta_0, \tau_0$  оценивали по следующей формуле, которая может быть записана исходя из (2.38):

$$\eta_0(c, M) = \eta_0[c_1, M_1] \left( \frac{c}{c_1} \right)^{4,5} \left( \frac{M}{M_1} \right)^{3,4}, \quad (3.11)$$

где  $M_1 = 3,2 \times 10^6$ ,  $\eta_0[c_1, M_1] = 0,4 \text{ Па} \cdot \text{с}$ ,  $\tau_0 = \eta_0 / (nT)$ ,  $c_1 = 3\%$ .

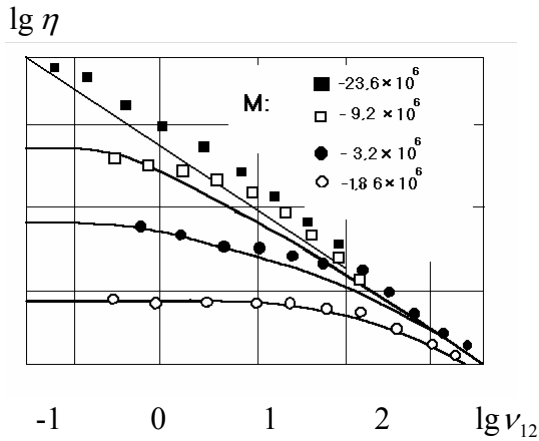


Рисунок 3.7 - Сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей коэффициента стационарной сдвиговой вязкости от скорости сдвига для растворов полистирола при различных значениях молекулярной массы.

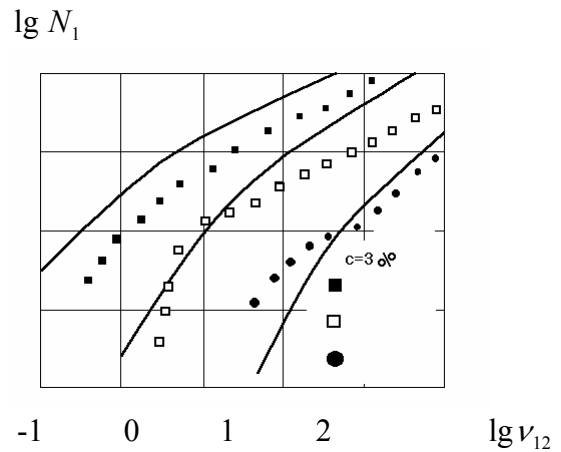


Рисунок 3.8 - Сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для растворов полистирола в толуоле при различных значениях молекулярной массы.

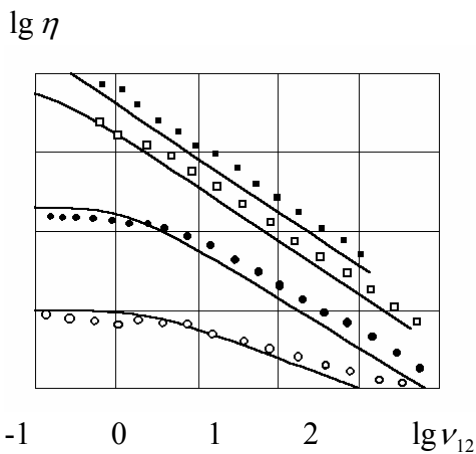


Рисунок 3.9 - Сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей коэффициента стационарной сдвиговой вязкости от скорости сдвига для растворов полистирола в толуоле при различных значениях концентрации.

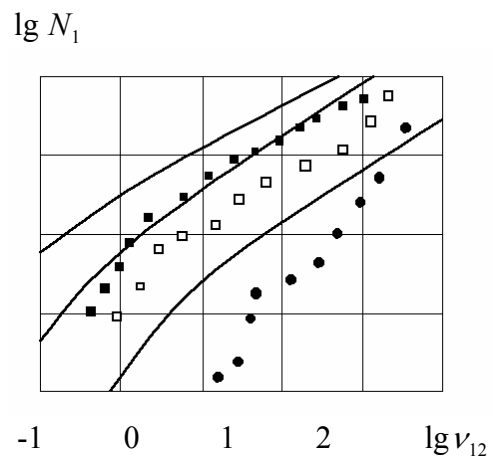


Рисунок 3.10 - Сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для растворов полистирола в толуоле при различных значениях концентрации.

Параметры  $\beta$  и  $\kappa$  подбирали из условия наилучшей аппроксимации теоретическими кривыми экспериментальных данных и условия независимости поведения  $\eta(v_{12})$  от молекулярного веса полимера при больших  $v_{12}$ . При этом было получено, что  $\beta = 0,07$  и  $\kappa = 0,12$

На рисунках 3.9, 3.10 приведены соответствующие рисункам 3.7, 3.8 зависимости первой разности нормальных напряжений  $N_1$  от скорости сдвига.

Отношение второй разности нормальных напряжений к первой  $L$  является убывающей функцией скорости сдвига [52]. Рассчитанные по модели (2.43) значения  $L$ , как следует из

рис. 3.4, также являются убывающей функцией  $V_{12}$ , но оказываются заниженными в несколько раз.

На рисунке 3.11 приведено сравнение стационарной сдвиговой вязкости для расплавов полидиметилсилоксана различных молекулярных весов [28]. Значения  $\eta_0$  и  $\tau_0$  оценивались по формулам (3.11), причем  $c_1 = c = 1$ ,  $M_1 = 310\,00$ ,  $\eta_0[c_1, M_1] = 2.45 \text{ Па}\cdot\text{с}$ . Заметим, что более ранняя попытка [30] описания этих данных на основе уравнений (2.41) оказалась успешной лишь на начальном участке нелинейности.

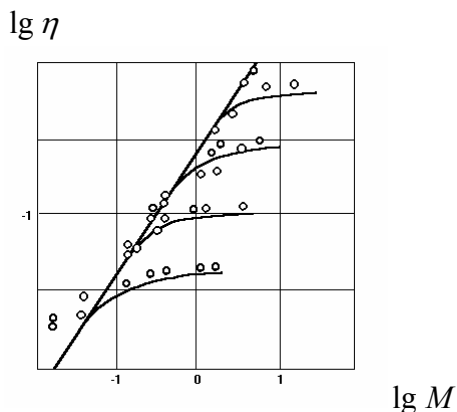


Рисунок 3.11 - Сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей коэффициента стационарной сдвиговой вязкости от молекулярной массы при различных скоростях сдвига для расплавов полидиметилсилоксана.

На рисунке 3.12 экспериментальные данные для кривой течения 12-процентного раствора промышленного полиизобутилена П200 в декалине сравниваются с расчетами по реологической модели (2.43). Для расчетов были использованы следующие значения параметров модели:  $\tau_0 = 27,5 \text{ с}$ ,  $nT = 1270 \text{ dyn/cm}^2$ . Параметры наведенной анизотропии  $\beta = 0,09$  и  $\kappa = 0,12$  подбирались из условия наилучшего совпадения экспериментальных и теоретических зависимостей.

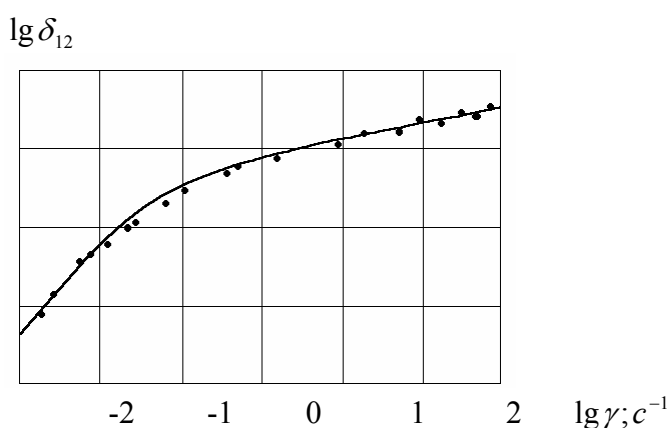


Рисунок 3.12 - Сравнение экспериментальных и теоретических кривых течения для раствора полиизобутилена в декалине.

Из приведенного сравнения можно сделать вывод о применимости реологической модели нулевого приближения (2.43) для описания стационарного сдвигового течения растворов и расплавов линейных полимеров в достаточно широком диапазоне скоростей сдвига, а так-

же о том, что параметры модели  $\beta$  и  $K$  слабо зависят от молекулярного веса и концентрации, что может служить основой для учета в этой модели эффектов, связанных с полидисперсностью полимерного материала.

Рассмотрим теперь нестационарные эффекты на основе базовой реологической модели (2.43). Для этого рассмотрим задачу об установлении напряжений при простом сдвиге, после мгновенного приложения сдвиговой деформации с постоянной скоростью сдвига  $\nu_{12}$ . Это удобно сделать, потому что есть возможность сравнить полученные результаты, как с экспериментальными данными [57], так и с расчетами, выполненными на основе другой модели [54].

Произведем расчет вискозиметрических функций (3.3) для системы уравнений (2.43). В этом случае уравнения для ненулевых компонент тензора анизотропии  $a_{ij}$  примут вид

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} a_{11} - 2\gamma a_{12} + \frac{1 + (\kappa - \beta)I}{\tau_0} a_{11} &= -\frac{3}{\tau_0} \beta (a_{11}^2 + a_{12}^2); \\ \frac{d}{dt} a_{12} - \gamma a_{22} + \frac{1 + (\kappa - \beta)I}{\tau_0} a_{12} &= \frac{1}{3} \gamma - \frac{3}{\tau_0} \beta a_{12} I; \\ \frac{d}{dt} a_{22} + \frac{1 + (\kappa - \beta)I}{\tau_0} a_{22} &= -\frac{3}{\tau_0} \beta (a_{22}^2 + a_{12}^2). \end{aligned} \quad (3.14)$$

Так как деформирование начинается из состояния покоя, то систему дифференциальных уравнений (3.14) следует решать с начальными условиями

$$a_{ij}(0) = 0.$$

Подставляя эти условия в (3.14), получаем

$$\frac{d}{dt} a_{12}(t) = \frac{1}{3} \gamma,$$

или при малых  $t$

$$\sigma_{12}(t) = \frac{\eta_0}{\tau_0} \gamma t,$$

где  $\gamma t$  - сдвиговая деформация.

Значения  $\eta_0$  и  $\tau_0$  равны соответственно 3500 Па и 27.5 с. Численные расчеты по системе (3.14) производились методом Рунге-Кутты четвертого порядка точности.

Результаты расчетов, несмотря на простоту системы уравнений (2.43) или (3.14), предсказывает немонотонное установление напряжений  $\sigma_{12}(\gamma t)$  и приемлемые значения для максимумов  $\sigma_{12}(\gamma t)$  в диапазоне значений  $\nu_{12}$  от  $0.02 \text{ c}^{-1}$  до  $362 \text{ c}^{-1}$ . Часть подробных результатов ( $0.0313 \text{ c}^{-1} \leq \nu_{12} \leq 0.0625 \text{ c}^{-1}$ ) сравнения экспериментальных данных [29] и расчета  $\sigma_{12}(\gamma t)$  по (3.14) приведены на рисунке 3.13. Первая разность нормальных напряжений в ра-

боте [29] не измерялась. К сожалению, для модели нулевого порядка по  $\chi$  и  $\psi$  указанные значения параметров  $\eta_0$  и  $\tau_0$  не позволяют правильно описать наклон  $\sigma_{12}(\gamma t)$  на начальном участке. Заметим, что ранее [54], исходя из модели первого порядка по  $\chi$  и  $\psi$ , удалось рассчитать зависимости  $\sigma_{12}(\gamma t)$  лишь для  $v_{12} < 0.625c^{-1}$ .

$\lg \sigma_{12}; Pa$

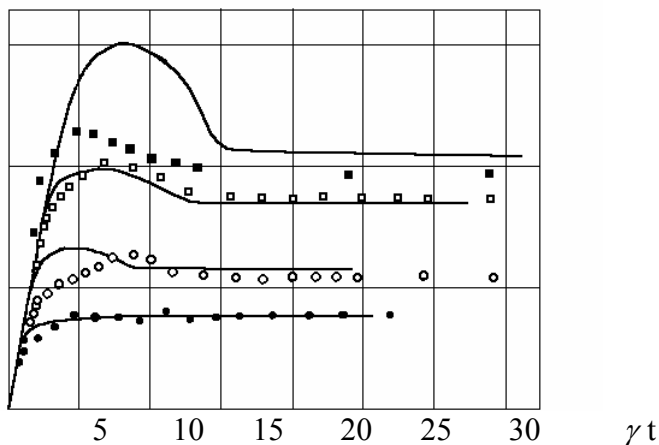


Рисунок 3.13 - Сравнение теоретических и экспериментальных результатов по установлению сдвиговых напряжений для 12% раствора полиизобутилена в декалине.

Таким образом, модель (2.43) может быть выбрана в качестве начального приближения при описании нелинейных и вязкоупругих свойств растворов и расплавов линейных полимеров.

Отметим также, что на основе модели (3.14) были рассчитаны динамические характеристики линейных полимеров (модуль сдвига и модуль потерь) в режиме наложения на стационарное сдвиговое течение малых осциллирующих колебаний в параллельном и ортогональном сдвигу направлениях. Из полученных зависимостей видно, что при некоторых значениях частоты вынуждающих колебаний  $\omega < \omega_0$  модуль сдвига  $G'$  для параллельного наложения принимает отрицательные значения, что не наблюдалось в результатах ортогонального наложения. Также было установлено, что модуль сдвига принимает отрицательные значения, когда происходит запаздывание вынуждающих колебаний относительно колебаний среды.

Полученные результаты качественно совпадают с экспериментальными данными, приведенными в работах [40, 41]

Анализируя вышеизложенное, следует ожидать, что система уравнений (2.43) не будет полностью адекватна реальным данным, поскольку анализируется только нулевое приближение по параметрам  $\chi$  и  $\psi$ . Так, система уравнений (2.43) не позволяет описывать зависимость динамического модуля сдвига от частоты, как показано во второй главе. Поэтому несомненный интерес представляет дальнейшее изучение полной реологической модели.

### 3.3 Исследование вторичных течений полимерных жидкостей в каналах прямоугольного сечения

Далее рассмотрим течения в каналах прямоугольного течения. Опыты, проводимые над растворами и расплавами линейных полимеров показывают, что течение вязкоупругой жидкости, возникающее под действием перепада давления вдоль канала круглого профиля, не однонаправленное как для ньютоновской жидкости. В поперечном сечении канала возникает слабый вторичный поток, который вовлекает частицы жидкости в спиралевидное движение вниз по каналу.

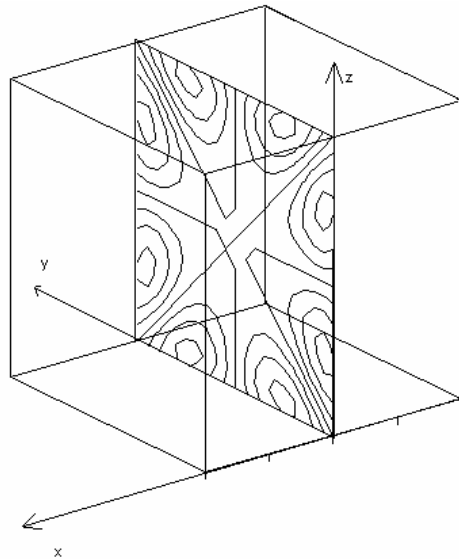


Рисунок 3.14 - Структура вторичного потока в прямоугольном канале.

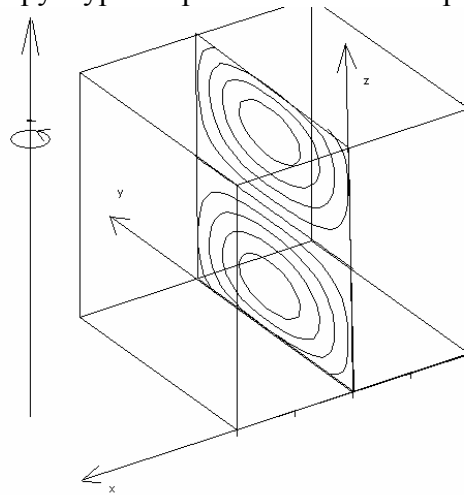


Рисунок 3.15 - Структура вторичного потока при вращении канала.

Расчеты такого течения были выполнены на модели, полученной путем добавления в базовую реологическую модель (2.43) уравнений сохранения массы (1.1) и импульса (1.2). Приведем полученную систему уравнений к безразмерному виду. Для этого сделаем следующую замену:

$$x_i = x_i' L; v_i = v_i' U; a_{ij} = \frac{\tau_0 U}{3L} a_{ij}'; p = \frac{\eta_0 U}{L} p';$$

где  $U, L$ , соответственно, характеристические скорость и длина.

Тогда система с учетом вращения канала примет следующий вид (знак ' отбросим):

$$\text{Re} \left( u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \left( \frac{\partial a_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial a_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial a_{xz}}{\partial z} \right) + \frac{w}{E}$$

$$\text{Re} \left( u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial y} + \left( \frac{\partial a_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial a_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial a_{yz}}{\partial z} \right) \quad (3.15)$$



$$\operatorname{Re}\left(u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z}\right) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \left(\frac{\partial a_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial a_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial a_{zz}}{\partial z}\right) - \frac{u}{E}$$

$$a_{ij} = \frac{\tau}{\tau_0} \left( We \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_k} a_{kj} + \frac{\partial v_j}{\partial x_k} a_{ik} \right) + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} - We \beta (a_{ik} * a_{kj}) \right)$$

где  $\operatorname{Re} = \frac{\rho UL}{\eta_0}$  -число Рейнольдса;  $We = \frac{\tau_0 U}{L}$  -число Вейсенберга;  $E = \frac{\eta_0}{2L^2 \Omega}$  -число Экмана, а  $\Omega$  – угловая скорость вращения канала.

Необходимо заметить, что для разбавленных растворов число Вейсенберга мало (меньше 0.01).

Уравнения (3.15) с граничными условиями

$$v_x=0, v_y=0, v_z=0,$$

на стенках канала, будут решаться с использованием конечно разностных аппроксимаций [42].

Результаты исследования можно разбить на две части. В первой части рассматривается структура вторичного потока при отсутствии вращения и при вращении канала. Во второй части был рассмотрен вопрос влияния на параметров  $\operatorname{Re}$ ,  $We$  на силу вторичного потока.

Будем рассматривать простейший вариант канала – квадратного сечения. При отсутствии вращения канала вторичный канал состоит обычно из восьми вихрей, осями симметрии для которых как являются вертикальная и горизонтальная серединные линии, так и диагонали квадрата. Полученные результаты изображены на рис. 3.16, 3.17, 3.18.

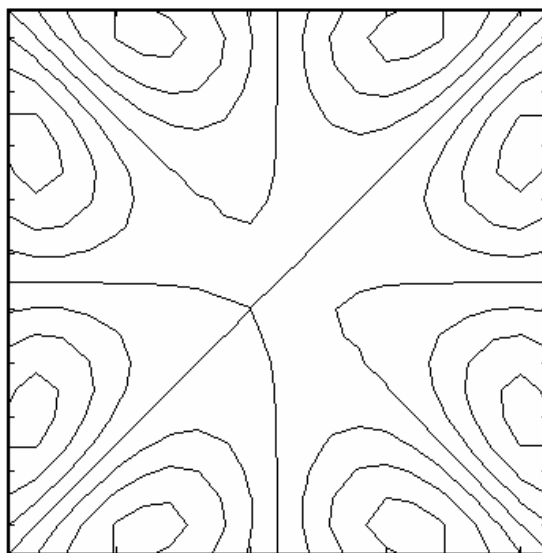


Рисунок 3.16 - Линии тока вторичного течения при  $We=10^{-3}$ ,  $\operatorname{Re}=200$  и  $E=\infty$  (скорость вращения равна 0).

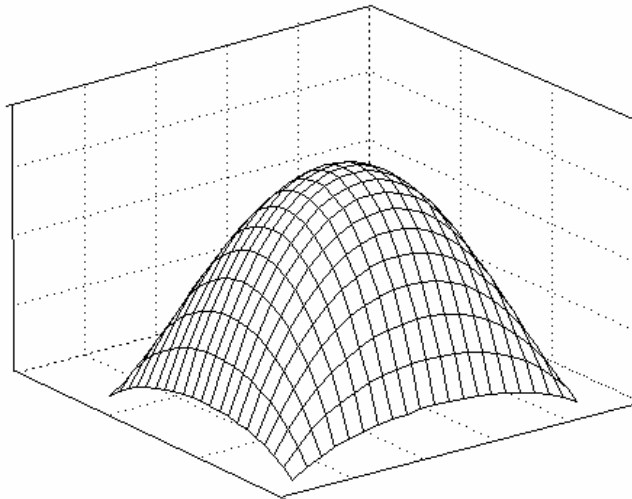


Рисунок 3.17 - Профиль продольной составляющей скорости при  $We=10^{-3}$ ,  $Re=200$  и  $E=\infty$  (скорость вращения равна 0).

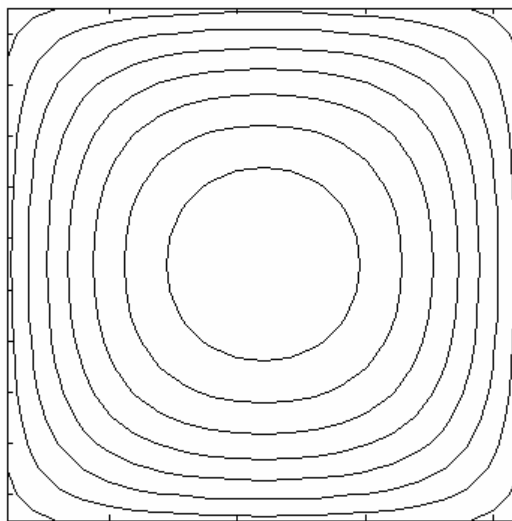


Рисунок 3.18 - Линии тока продольной составляющей скорости при  $We=10^{-3}$ ,  $Re=200$  и  $E=\infty$  (скорость вращения равна 0).

Далее, мы исследуем влияние вращения Земли на силу и структуру вторичного потока. Исследование проводилось для для скорости вращения равного скорости вращения Земли, т.е.  $7.292 \cdot 10^{-5}$ , который соответствует числу Екмана  $E=7.37 \cdot 10^{-1}$ .

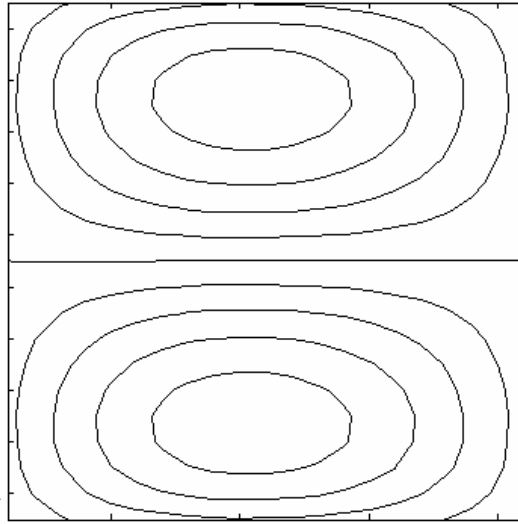


Рисунок 3.19 - Линии тока вторичного течения при  $We=10^{-3}$ ,  $Re=200$  и  $E=0.737$ .

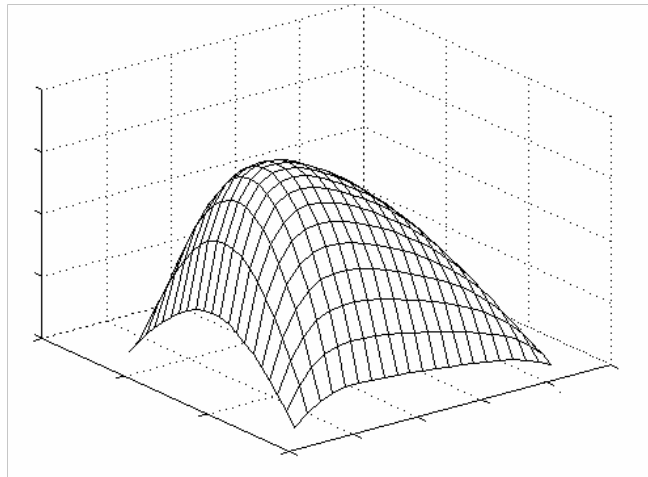


Рисунок 3.20 - Профиль продольной составляющей скорости при  $We=10^{-3}$ ,  $Re=200$  и  $E=0.737$ .

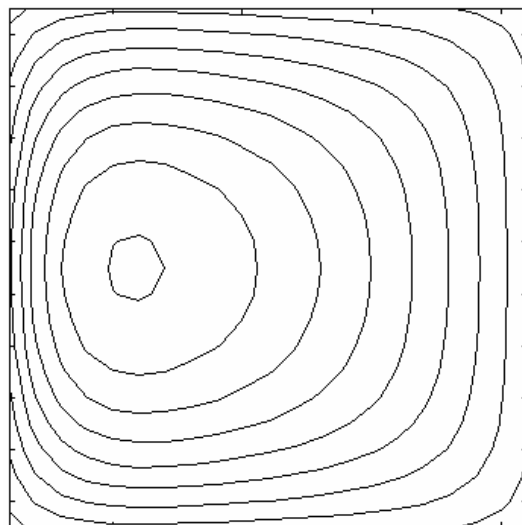


Рисунок 3.21 - Линии тока продольной составляющей скорости при  $We=10^{-3}$ ,  $Re=200$  и  $E=0.737$ .

Для того чтобы численно характеризовать наблюдаемый эффект введем в рассмотрение величину  $s$  – силу вторичного потока, определяемую следующим образом:  $s = \frac{\max(|v_y|, |v_z|)}{\max(|v_x|)}$ , которую можно рассматривать как функцию от чисел Рейнольдса и Вейсенберга. На рис. 3.22 и 3.23 приведено исследование влияния чисел Рейнольдса и Вейсенберга на величину  $s$ .

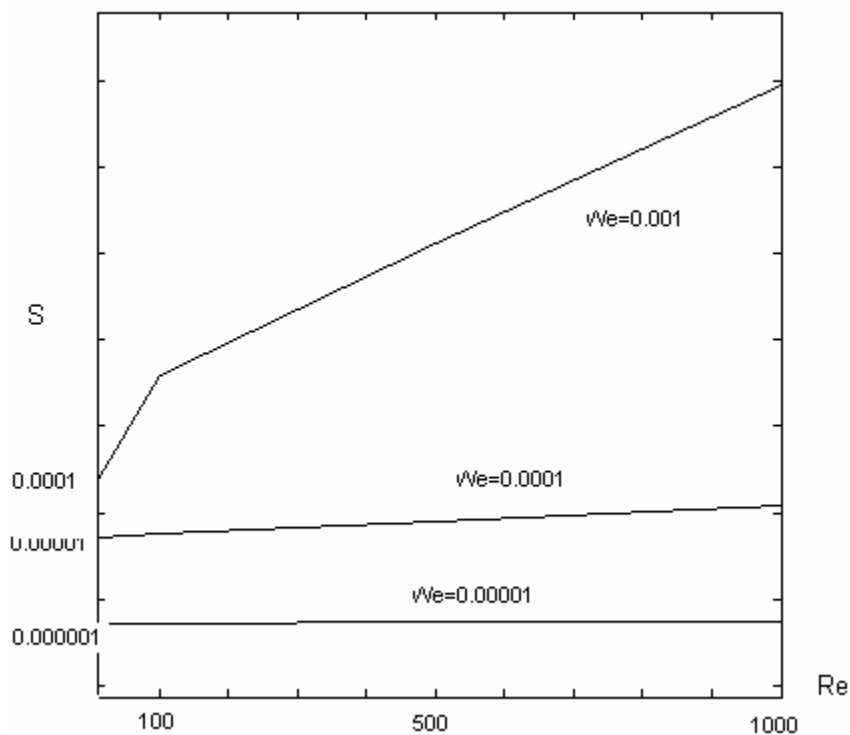


Рисунок 3.22 - Сила вторичного потока как функция чисел Рейнольдса, Вейсенберга для канала квадратного сечения для  $E=\infty$ .

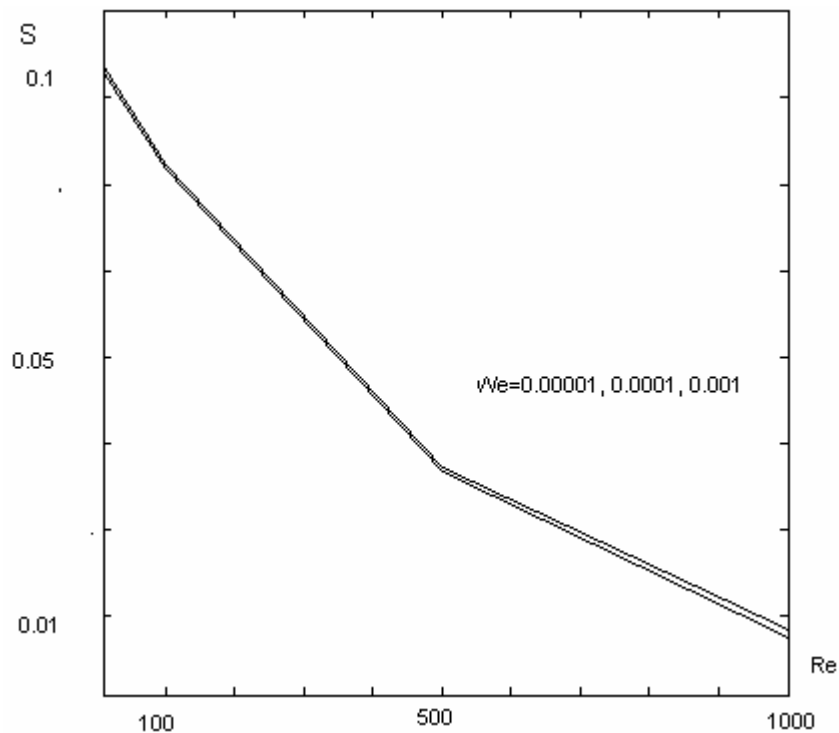


Рисунок 3.23 - Сила вторичного потока как функция числе Рейнольдса, Вейсенберга для канала квадратного сечения для  $E=7.37 \cdot 10^{-1}$ .

Таким образом, из приведенных в этой главе результатов можно сделать вывод о применимости реологического определяющего соотношения нулевого приближения (2.43) для описания стационарных и нестационарных сдвиговых течений растворов и расплавов линейных полимеров в достаточно широком диапазоне скоростей сдвига, а также о том, что параметры модели  $\beta$  и  $K$  не зависят от молекулярного веса полимера и его концентрации.

Также произведенное здесь сравнение с экспериментальными данными наглядно демонстрирует преимущества микроструктурного подхода к описанию динамики полимерных жидкостей - параметры теории, подобранные для одного полимерного образца, конкретных молекулярного веса и концентрации, служат основой для определения этих же параметров при других значениях молекулярного веса и концентрации.

#### 4 Зависимость динамических характеристик линейной вязкоупругости многокомпонентного расплава линейных полимеров от частоты

Одним из недостатков микроструктурного подхода является то, что при получении реологического определяющего соотношения до сих пор предполагалось, что все макромолекулы в рассматриваемом объеме имеют одинаковую длину, и, следовательно, получающиеся на основе этого подхода реологические модели пригодны для описания свойств только монодисперсных полимеров. Так как большинство используемых на практике полимерных материалов обладают полидисперсностью, т.е. образованы макромолекулами различной длины, то возникает необходимость модификации имеющихся реологических моделей на случай учета этого фактора.

Уравнение динамики броуновских частиц записывается в виде

$$m \frac{d}{dt} u_i^{\alpha v} = P_i^{\alpha v} + Q_i^{\alpha v} - 2T\mu A_{\alpha\gamma} r_i^{\alpha v} + \Phi_i^{\alpha v}, \quad (4.1)$$

где  $m$  – масса броуновской частицы,  $t$  – время,  $u_i^{\alpha\nu}$  –  $i$ -я компонента скорости  $\alpha$ -й частицы  $\nu$ -й макромолекулы,  $P_i^{\alpha\nu}$  – сила трения,  $Q_i^{\alpha\nu}$  – сила внутреннего трения,  $2T\mu$  – коэффициент упругости модельной пружинки,  $A_{\alpha\gamma}$  – силовая матрица,  $r_i^{\alpha\nu}$  –  $i$ -я компонента радиус-вектора  $\alpha$ -й частицы  $\nu$ -й макромолекулы,  $\Phi_i^{\alpha\nu}$  – случайная сила. Здесь и далее будем использовать соглашение о суммировании по повторяющимся индексам.

Уравнения (4.1) описывают динамику полимерной системы на некотором промежуточном мезоуровне и не могут быть непосредственно использованы для моделирования течений растворов и расплавов линейных полимеров, потому что не содержат наблюдаемых в экспериментах на макроуровне величин. Для перехода от уравнений (4.1) к макроскопически наблюдаемым величинам необходимо получить выражение для тензора напряжений через статистические характеристики решений системы уравнений динамики макромолекулы (4.1).

Чтобы решить эту задачу рассмотрим движение совокупности броуновских частиц всех макромолекул в приближении сплошной среды. Для этого введем такие макроскопические переменные как плотность  $\rho(x, t)$  и плотность импульса  $\rho\nu(x, t)$ , которые определим стандартным образом [3, 44]:

$$\rho(x, t) = \left\langle \sum_{\alpha, \nu} m \delta(x - r^{\alpha\nu}(t)) \right\rangle, \quad \rho\nu(x, t) = \left\langle \sum_{\alpha, \nu} m u^{\alpha\nu} \delta(x - r^{\alpha\nu}(t)) \right\rangle, \quad (4.2)$$

где  $\delta(x)$  – дельта-функция,  $\bar{x}$  – радиус-вектор выбранной точки пространства,  $r^{\alpha\nu}(t)$  и  $u^{\alpha\nu}(t)$  – радиус-вектор и вектор скорости бусинки с номером  $\alpha$   $\nu$ -той макромолекулы. Усреднение проводится по всевозможным реализациям случайной силы, действующей на частицу.

Для получения из (4.2) уравнения сохранения импульса, используя уравнения (4.1), найдем скорость изменения импульса единицы объема жидкости, образованной броуновскими частицами:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho\nu_k) = & -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_i} m \sum_{\alpha, \nu} (u_i^{\alpha\nu} u_k^{\alpha\nu} \delta(x - r^{\alpha\nu}(t))) - \\ & -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_i} m \sum_{\alpha, \nu} (r_i^{\alpha\nu} (Q_i^{\alpha\nu} - 2T\mu A_{\alpha\gamma} r_i^{\alpha\nu}) \delta(x - r^{\alpha\nu}(t))) + \\ & + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_i} m \sum_{\alpha, \nu} ((Q_i^{\alpha\nu} - 2T\mu A_{\alpha\gamma} r_i^{\alpha\nu}) \delta(x - r^{\alpha\nu}(t))) + \sigma_k. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Здесь  $x_i$  –  $i$ -я компонента радиус-вектора  $\bar{x}$ ,  $\sigma_k$  – средняя сила, действующая на частицы со стороны несущей среды. Выделим в (4.3) тензор напряжений, для чего необходимо записать члены правой части в виде дивергенции некоторого тензора. Второе слагаемое в (4.3) уже записано в нужном виде. В третьем слагаемом разложим формально  $\delta$ -функцию в ряд Тейлора около центра масс  $\nu$ -й макромолекулы  $q^\nu$  и ограничимся лишь двумя первыми членами разложения

$$\delta(x - r^{\alpha\nu}) = \delta(x - q^\nu) - (r_i^{\alpha\nu} - q_i^\nu) \frac{\partial}{\partial x_i} \delta(x - q^\nu). \quad (4.4)$$

Здесь  $q_i^v$  –  $i$ -я компонента центра масс  $v$ -й макромолекулы.

Считая, что координаты центра масс каждой макромолекулы статистически не связаны с остальными координатами, с учетом соотношения (4.4) записываем выражение для тензора напряжений в нормальных координатах

$$\sigma_{ik} = -nT\delta_{ik} + T \sum_{\alpha, v} \left( 2\mu\lambda_{\alpha} \left( \langle \rho_i^{\alpha, v} \rho_k^{\alpha, v} \rangle - \frac{1}{2\mu\lambda_{\alpha}} \delta_{ik} \right) - \frac{1}{2T} \left( \langle \rho_i^{\alpha, v} T_k^{\alpha, v} \rangle + \langle \rho_k^{\alpha, v} T_i^{\alpha, v} \rangle \right) \right), \quad (4.5)$$

где  $\sigma_{ik}$  – тензор напряжений,  $n$  – плотность числа молекул,  $T$  – температура в энергетических единицах,  $\delta_{ik}$  – дельта-символ Кронекера,  $\lambda_{\alpha}$  – собственное значение силовой матрицы,  $\rho_i^{\alpha, v}$  –  $i$ -я обобщенная координата  $\alpha$ -й частицы  $v$ -й макромолекулы,  $T_i^{\alpha, v}$  –  $i$ -я компонента силы внутренней вязкости, действующей на  $\alpha$ -ю частицу  $v$ -й макромолекулы. Здесь суммирование проводится по всем макромолекулам (индекс  $v$ ) и по всем бусинкам (индекс  $\alpha$ ), то есть суммирование проводится по всем фракциям, а в случае непрерывного молекулярно-массового распределения вместо суммирования по макромолекулам необходимо проводить интегрирование. Теперь удобно перейти к безразмерным корреляционным моментам по формулам

$$x_{ik}^{\alpha} = \frac{2\mu\lambda_{\alpha}}{3} \langle \rho_i^{\alpha} \rho_k^{\alpha} \rangle, \quad u_{ik}^{\alpha} = \frac{1}{3T} \langle \rho_i^{\alpha} T_k^{\alpha} \rangle.$$

Здесь и далее индекс  $v$  опускаем, оставляя его только в выражении для тензора напряжений. Тогда выражение (4.5) примет вид

$$\sigma_{ik} = -nT\delta_{ik} + 3T \sum_v n_v \sum_{\alpha} \left( x_{ik}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{ik} - \frac{1}{2} (u_{ik}^{\alpha} + u_{ki}^{\alpha}) \right). \quad (4.6)$$

Здесь  $n_v$  – число молекул фракции  $v$  в единице объема.

В монодисперсном случае, когда имеется только одна фракция, выражение (4.6) принимает известный вид

$$\sigma_{ik} = -nT\delta_{ik} + 3nT \sum_{\alpha} \left( x_{ik}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{ik} - \frac{1}{2} (u_{ik}^{\alpha} + u_{ki}^{\alpha}) \right). \quad (4.7)$$

Ранее в работе [46] найдены выражения для  $x_{ik}^{\alpha}$  и  $u_{ik}^{\alpha}$

$$\begin{aligned} \frac{D}{Dt} x_{ik}^{\alpha} - x_{ij}^{\alpha} \gamma_{jn} c_{nk}^{\alpha} - x_{kj}^{\alpha} \gamma_{jn} c_{ni}^{\alpha} = \\ = -\frac{1}{2B\tau_{\alpha}^R} \left( \left( x_{ij}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) b_{jk}^{\alpha} + \left( x_{kj}^{\alpha} - \frac{1}{3} \delta_{kj} \right) b_{ji}^{\alpha} \right); \end{aligned} \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{D}{Dt} u_{ik}^\alpha - c_{ij}^\alpha \gamma_{jn} u_{nk}^\alpha + \frac{1}{2B\tau_\alpha^R} c_{ij}^\alpha u_{jk}^\alpha = \\ = -\frac{1}{\tau} u_{ik}^\alpha - \frac{\psi}{\tau} \left( \left( x_{ij}^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) f_{jk}^\alpha - 2B\tau_\alpha^R x_{ij}^\alpha \gamma_{jn} d_{nk}^\alpha \right). \end{aligned}$$

Здесь  $\frac{D}{Dt} x_{ik}^\alpha$  – производная Яумана тензорной величины  $x_{ik}^\alpha$ ,  $\gamma_{ik}$  – симметризованный тензор градиентов скорости,  $b_{ik}^\alpha$ ,  $c_{ik}^\alpha$ ,  $f_{ik}^\alpha$ ,  $d_{ik}^\alpha$  – тензорные коэффициенты трения,  $B$  – мера усиления коэффициента трения  $\zeta$  за счет вовлечения в движение окружающих молекул,  $\tau_\alpha^R = \zeta / (4T\mu\lambda_\alpha)$  – набор времен релаксации Рауза,  $\tau$  – время релаксации,  $\psi$  – мера внутренней вязкости. Система уравнений (4.6), (4.8) представляет собой реологическое уравнение состояния нелинейной анизотропной вязкоупругой жидкости для математического моделирования различных течений полимерной среды. Она была использована ранее для описания линейных и нелинейных свойств растворов и расплавов линейных полимеров с узким молекулярно-массовым распределением при простом сдвиге и одноосном растяжении [44].

Сопоставим результаты расчетов с экспериментальными данными для простого осциллирующего сдвигового течения, когда  $v_{12}(t) = v_{12} \exp(-i\omega t)$ , где  $v_{ik}$  – тензор градиентов скорости,  $\omega$  – частота колебаний,  $i$  – мнимая единица. В этом случае поведение полимерной системы характеризуется динамическим модулем сдвига, который определяется как

$$G(\omega) = i\omega \frac{\sigma_{12}(\omega, t)}{v_{12}(\omega, t)},$$

и выражение для которого в монодисперсном случае (4.7) было получено в [44,45]:

$$G(\omega) = \frac{1}{2} nT \sum_\alpha \left[ \frac{2B\tau_\alpha^R}{\tau_\alpha} \frac{-i\omega\tau_\alpha}{1-i\omega\tau_\alpha} + \psi \frac{2(B\tau_\alpha^R)^2}{\tau\tau_\alpha} \frac{-i\omega\tau_\alpha^B}{1-i\omega\tau_\alpha^B} \frac{-i\omega\tau_\alpha}{1-i\omega\tau_\alpha} \right]. \quad (4.9)$$

Здесь выражения для времен релаксации  $\tau_\alpha$  и  $\tau_\alpha^B$  имеют вид:  $\tau_\alpha = \frac{\tau}{2} + (1+\psi)B\tau_\alpha^R$ ,  $\tau_\alpha^B = \frac{2\tau\tau_\alpha}{\tau + 2\tau_\alpha}$ .

Выделяя в (4.9) действительную и мнимую части:  $G(\omega) = G'(\omega) - iG''(\omega)$  получают выражения для модуля сдвига и модуля потерь.

Таким образом, в монодисперсном случае поведение полимерной жидкости характеризуется четырьмя параметрами: двумя безразмерными –  $\chi$ ,  $\psi$  и двумя размерными –  $B\tau^*$ ,  $nT$ . Параметр  $nT$  определяется по значениям молекулярного веса и весовой концентрации полимера; величина начальной сдвиговой вязкости  $\eta_0$  пропорциональна  $M^{3,4}$ , где  $M$  – молекулярная масса; значения параметра  $B\tau^*$  и безразмерных параметров  $\chi$  и  $\psi$  – из соотношений [44,45]

$$B\tau^* = \frac{6\eta_0}{\pi^2 nT}, \quad \chi = \frac{\pi^2}{12} \frac{M_e}{M}, \quad \psi = \frac{4\pi^2}{9\chi},$$



где  $M_e$  – длина цепи между "зацеплениями" в неразбавленной системе [44,45].

Вычисление модуля упругости и модуля потерь для смесей проводилось по формулам, которые следуют из выражений для тензора напряжений полимерной системы (4.6) с учетом фракционного состава смеси

$$G' = \sum_{i=1}^K \frac{c_i n_i}{\sum_{j=1}^K c_j n_j} G'_i ; \quad G'' = \sum_{i=1}^K \frac{c_i n_i}{\sum_{j=1}^K c_j n_j} G''_i , \quad (4.10)$$

где  $K$  – количество фракций смеси,  $c_i$  – весовая концентрация полимера в смеси,  $n_i$  – число макромолекул в единице объема,  $G'_i$  и  $G''_i$  – значения модуля упругости и модуля потерь для полимеров с молекулярными массами  $M_i$ .

Результаты численного моделирования сравнивались с экспериментальными данными [48], полученными для двух смесей полистирола  $M_1$  и  $M_2$ , содержащих соответственно 11 и 13 компонент различной массы, при температуре 150°C. Молярные массы фракций и их концентрации в смесях приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав смесей полистирола.

№ п/п	Молярная масса фракции	Концентрации фракций	
		Смесь $M_1$	Смесь $M_2$
1	2980	0.001	0.001
2	5570	0.002	0.002
3	9100	0.004	0.004
4	19600	0.008	0.008
5	37900	0.030	0.030
6	96400	0.150	0.148
7	190000	0.260	0.257
8	355000	0.358	0.353
9	706000	0.140	0.139
10	1090000	0.039	0.038
11	2890000	0.008	0.010
12	3840000	0.000	0.007
13	4480000	0.000	0.003

Вычисленные значения параметров модели для данных фракций приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Значение параметров модели.

№ п/п	$nT$	$\eta_0$	$B\tau^*$	$\chi$	$\psi$
1	1134799	10.9	$5.84 \times 10^{-6}$	4.8023	0.9134
2	607128	91.5	$9.16 \times 10^{-5}$	2.5693	1.7073
3	371616	485.3	$7.94 \times 10^{-4}$	1.5726	2.7893
4	172536	6591.4	0.02323	0.7302	6.0077
5	89227	62042	0.42271	0.3776	11.617
6	35080	1483102	25.7019	0.1485	29.548
7	17798	14896063	508.793	0.0753	58.238
8	9526	$1.2476 \times 10^8$	7962.15	0.0403	108.81
9	4790	$1.2919 \times 10^9$	163970.7	0.0203	216.40
10	3102	$5.6567 \times 10^9$	1108414	0.0131	334.10

11	1170	$1.5573 \times 10^{11}$	$8.0905 \times 10^7$	0.0050	885.82
12	881	$4.0929 \times 10^{11}$	$2.8254 \times 10^8$	0.0037	1177.01
13	755	$6.9128 \times 10^{11}$	$5.5674 \times 10^8$	0.0032	1373.18

На рисунках 4.1 и 4.2 приведены результаты численного моделирования частотной зависимости модуля сдвига и модуля потерь ( $G'/G'_p$  и  $G''/G'_p$ , где  $G'_p$  – значение  $G'$  на плато) для полидисперсного и монодисперсного образцов. Как видно из этих рисунков, учет фракционного состава смеси приводит к более пологому убыванию  $G''$  и более пологому выходу  $G'$  на плато. Однако при этом наблюдаются флуктуации полидисперсных кривых, что не согласуется с экспериментальными данными [48].

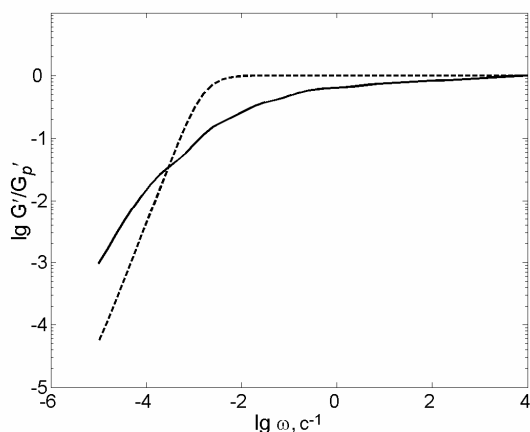


Рисунок 4.1 - Зависимость модуля упругости смеси  $M_1$  от частоты для полидисперсного (сплошная линия) и монодисперсного (пунктир) образцов.

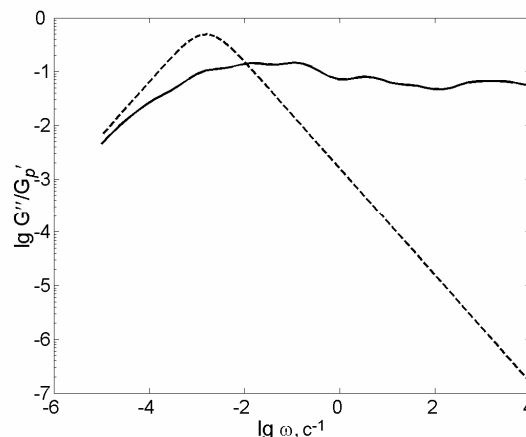


Рисунок 4.2 - Зависимость модуля потерь смеси  $M_1$  от частоты для полидисперсного (сплошная линия) и монодисперсного (пунктир) образцов.

Кривые можно сгладить, если при расчетах считать, что компоненты, входящие в состав фракций, содержат цепочки, длины которых не одинаковы, а распределены по нормальному закону с малой дисперсией, то есть с помощью учета остаточной полидисперсности образцов составляющих фракции смеси. В расчетах возьмем  $M_w/M_n = 1,05$ . Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными [48] представлено на рисунках 4.3 – 4.6. Из рисунков видно, что учет фракционного состава смеси позволяет более точно описывать частотные зависимости модулей упругости и потерь.

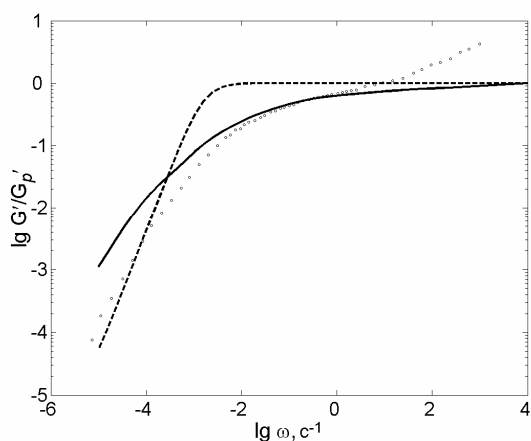


Рисунок 4.3 - Сравнение экспериментальных данных (точки) и результатов расчета модуля упругости для смеси  $M_1$ : полидисперсный (сплошная линия) и монодисперсный (пунктир) случаи

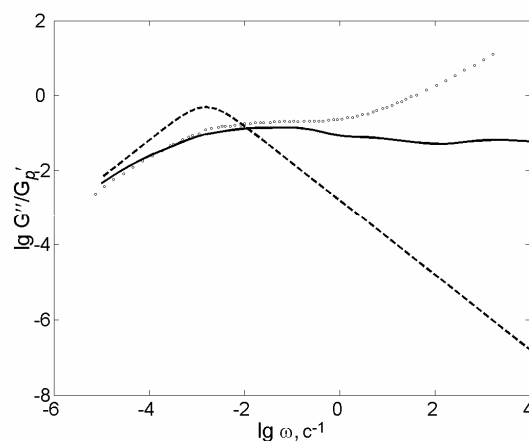


Рисунок 4.4 - Сравнение экспериментальных данных (точки) и результатов расчета модуля потерь для смеси  $M_1$ : полидисперсный (сплошная линия) и монодисперсный (пунктир) случаи

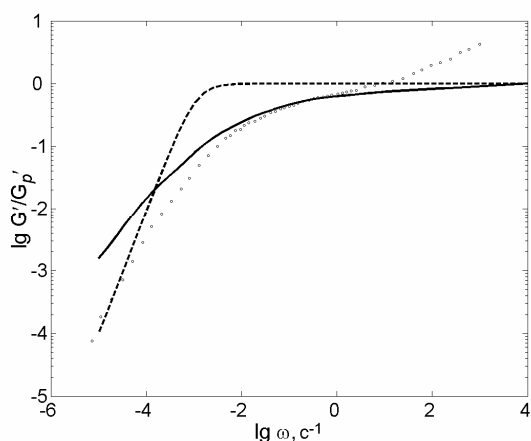


Рисунок 4.5 - Сравнение экспериментальных данных (точки) и результатов расчета модуля упругости для смеси  $M_2$ : полидисперсный (сплошная линия) и монодисперсный (пунктир) случаи

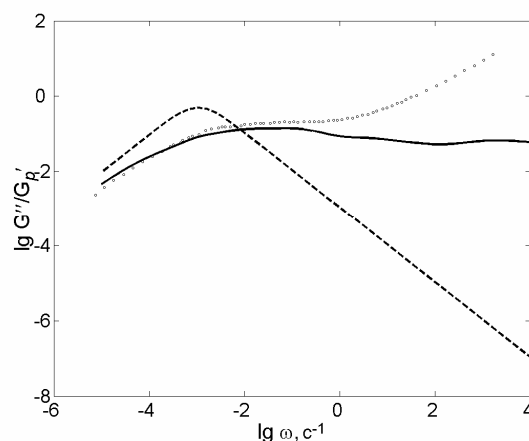


Рисунок 4.6 - Сравнение экспериментальных данных (точки) и результатов расчета модуля потерь для смеси  $M_2$ : полидисперсный (сплошная линия) и монодисперсный (пунктир) случаи

Таким образом, приведенное сравнение монодисперсного и полидисперсного случаев наглядно демонстрирует преимущества последнего.

### Заключение

В результате проведенных исследований показано, что предложенные реологические модели адекватно описывают особенности течений линейных полимеров: аномалию вязкости, первую и вторую разности нормальных напряжений, немонотонное установление сдвиговых напряжений в широкой области скорой деформации для полимеров разных молекулярных масс и концентраций. Полученные результаты могут быть использованы при моделировании двух или трёхмерных течений и могут стать основой для последовательного учета влияния полидисперсности полимерного образца на его реологические свойства.

## Список использованных источников

- 1 Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика.- М.: Наука, 1986.- 736с.
- 2 Седов Л.И. Механика сплошной среды.- 2-е изд., испр. и дополн.- М.: Наука, 1973.- т.1-2.
- 3 Покровский В.Н. Статистическая механика разбавленных суспензий.- М.: Наука, 1978.- 136 с.
- 4 Oldroyd J.G. On the Formulation of Rheological Equation of State// Proc. Roy. Soc.- 1950.- v.A200.- P.523-541.
- 5 Астарита Дж., Маруччи Дж. Основы гидромеханики неньютоновских жидкостей.- М.: Мир, 1978.- 309 с.
- 6 Леонов А.И. Об описании реологического поведения упруго-вязких сред при больших упругих деформациях: Препринт N34.- М.: ИПМ АН СССР, 1973.- 63 с.
- 7 Прокунин А.Н. О нелинейных определяющих уравнениях максвелловского типа для описания движений полимерных жидкостей// ПММ.- 1984.- т.48.- N6.- С.957-965.
- 8 Покровский В.Н., Волков В.С., Виноградов Г.В. Одномолекулярное приближение в теории вязкоупругости линейных полимеров// Мех. полимеров.- 1977.- N5.- С.781-785.
- 9 Gennes P.G. de. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles// J. Chem. Phys.- 1971.- v.55.- N2.- P.572-579.
- 10 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.
- 11 Покровский В.Н., Волков В.С. К теории медленных релаксационных процессов в линейных полимерах// Высокомолек. соед. - 1978.- т.А20.-N2.- С.255-264.
- 12 Покровский В.Н., Волков В.С. Вычисление времен релаксации и динамического модуля линейных полимеров на основе одномолекулярного приближения с самосогласованием (новый подход в теории вязкоупругости линейных полимеров)// Высокомолек. соед.- 1978.- т.А20.-N12.- С.2700-2706.
- 13 Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика.- М.: Наука, 1976.- 583 с.
- 14 Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул.- М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985.- 194 с.
- 15 Флори П. Статистическая физика цепных молекул.- М.: Мир, 1971.- 440 с.
- 16 Алтухов Ю.А., Покровский В.Н. К теории уравнений движения концентрированных растворов полимеров// ИФЖ.- 1985.- т.ХІХ.- N3.- С.384-390.
- 17 Алтухов Ю.А. Определяющее уравнение растворов полимеров на основе динамики невзаимодействующих релаксаторов// ЖПМТФ.- 1986.- N3.- С.101-105.
- 18 Каргин В.А., Слонимский Г.А. О деформации аморфно-жидких линейных полимеров// Докл. АН СССР.- 1948.- т.62.- N2.- С.239-242.
- 19 Rouse P.E. A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers// J. Chem. Phys.- 1953.- v.21.- N7.- P.1271-1280.
- 20 Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров.- М.: Мир, 1982.-368 с.
- 21 Graessley W.W. The Entanglement Concept in Polymer Rheology// Adv. Polym. Sci.- 1974.-v.16.-N1.-P.1-179.
- 22 Покровский В.Н. Динамика слабосвязанных линейных макромолекул // Успехи физ. наук. 1992. Т. 162, N 5.С.87-121.
- 23 Покровский В.Н. Низкочастотная динамика разбавленных растворов линейных полимеров// Успехи физ. наук.- 1994.-т.164.-N4.- С.397-414.
- 24 Pokrovskii V.N. Mathematical Structure of the Theory of Viscoelasticity of the Linear Polymers.-Malta.
- 25 Pokrovskii V.N. Letter to the Editor: On the attempt of improvement of the self-consistent approach to the linear viscoelasticity of polymer melts// J. Rheol.-1995.-v.39.-N3.-P.655-656.

- 26 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.-N6.-P.961-972.
- 27 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.
- 28 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.
- 29 Трапезников А.А., Пылаева А.Т. // Высокомолек. соед.- 1970.- т.А12.-N6.- С.1294-1307.
- 30 Покровский В.Н., Пышнограй Г.В. Зависимость вязкоупругости концентрированных растворов и расплавов линейных полимеров от концентрации полимера и длины макромолекулы// Высокомолек. соед.- 1988.- т.Б30.-N1.- С.35-39.
- 31 Пышнограй Г.В., Покровский В.Н. Зависимость стационарной сдвиговой вязкости линейных полимеров от напряжения в теории молекулярного поля// Высокомолек. соед.- 1988.- т.А30.-N11.- С.2447-2452.
- 32 Покровский В.Н., Пышнограй Г.В. Нелинейные эффекты в динамике концентрированных растворов и расплавов полимеров// Изв. АН СССР. Мех. жидкости и газа.- 1990.- N4.-С.88-96.
- 33 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.- N1.-С.71-77.
- 34 Пышнограй Г.В. Влияние анизотропии макромолекулярных клубков на нелинейные свойства полимерных жидкостей при стационарном одноосном растяжении// Прикладная механика и техническая физика.-1994.-N4.-С.147-152.
- 35 Определяющее уравнение нелинейных вязкоупругих (полимерных) сред в нулевом приближении по параметрам молекулярной теории и следствия для сдвига и растяжения// Пышнограй Г.В., Покровский В.Н., Яновский Ю.Г. и др.// Докл. АН.- 1994.- т.339.- N5.- С.612-615.
- 36 Алтухов Ю.А., Пышнограй Г.В. Анизотропия подвижности и нелинейные эффекты в молекулярной теории вязкоупругости линейных полимеров// Изв. АН. Мех. жидкости и газа.- 1995.- N4.-С.3-12.
- 37 Пышнограй Г.В. О выборе начального и первого приближений в теории вязкоупругости линейных полимеров// Механика композиционных материалов и конструкций.-1995.-т.1.- №2.-С.31-43.
- 38 Пышнограй Г.В. Начальное приближение в теории микровязкоупругости линейных полимеров и нелинейные эффекты на его основе// Прикладная механика и техническая физика.-1996.-т.37.-№1.- С.145-151
- 39 Алтухов Ю.А., Пышнограй Г.В. Микроструктурный подход в теории течения линейных полимеров и нелинейные эффекты на его основе// Высокомолекуляр. соединения 1996.№7.
- 40 Файтельсон Л.А., Якобсон Э.Э. Составляющие комплексного модуля при периодическом сдвиге текущей вязкоупругой жидкости. – Механика композитных материалов. – 1981. – № 2. С. 277–286.
- 41 Simmons J. M. Dinamic modulus polyisobutylene solutions in superposed steady shear flow. – Rheol. Acta. – 1968. vol.7. P. 184–188.
- 42 Андерсон Д., Таннехилл Дж., Плетчер Р. Вычислительная гидромеханика и теплообмен: В 2-х т. Т. 1,2.: Пер. с англ.-М.:Мир, 1990.-384с.,ил.
- 43 S. Thangam, C.G. Speziale. Non-newtonian secondary flows in ducts of Rectangular Cross-Section.- Acta mechanica. 1987. №68, с. 121-138.
- 44 Pokrovskii V.N. The Mesoscopic Theory of Polymer Dynamics. Kluwer Academic Publisher, 2000.

45 Yu.A. Altukhov, V.N. Pokrovskii, Pyshnograï G.V. On the difference between weakly and strongly entangled linear polymers// Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. №121, 2004, p.73-86.

46 Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров: Пер. с англ. М., 1998.

47 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, N8, p. 4917-4936.

48 Wasserman S.H., Graessley W.W., Effects of polydispersity on linear viscoelasticity in entangled polymer melts// J. Rheol. 36(4), 1992, p.543-572.